

ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

УДК 543.544 + 543.545 + 543.08

© А. В. Солдаткин

МИКРОГИДРОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ
ПРОТОЧНЫХ АНАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Проведена оценка некоторых характерных чисел, определяющих течение электрокинетических процессов, связанных с течением рабочей среды. Построена микрогидродинамическая модель струи электропроводящей жидкости с целью учета важных параметров реальных электрокинетических процессов, в частности неоднородности потока пробы в устройствах капиллярного зонного электрофореза и в методах электроинжекционного анализа (ЭИА) и электрофоретически опосредованного микроанализа (ЕММА) (для изменения режима смешения).

Список обозначений

λ — длина свободного пробега молекулы,
 d — диаметр капилляра,
 N/V — число Авогадро,
 v_p — средняя скорость движения частиц пробы,
 ε_0 — электрическая постоянная,
 ε — диэлектрическая проницаемость буфера,
 ζ — электрокинетический потенциал,
 E — напряженность электрического поля,
 μ — динамическая вязкость буфера,
 ϕ — потенциал внешнего электрического поля,
 L — длина капилляра,
 D — коэффициент диффузии,
 ρ — плотность буфера,
 r — радиус частиц,
 k — постоянная Больцмана,
 T — температура буфера,
 E_1 — энергия активации,
 R — газовая постоянная,
 u, v — продольная и поперечная компоненты скорости частиц пробы,
 x, y — продольная и поперечная координаты,
 q — заряд,
 γ — плотность заряда,
 Q — тепловой эффект реакции пробы и реагента,
 W — скорость химической реакции пробы и реагента,
 k_0 — постоянная химической реакции,
 C — концентрация пробы,
 C_p — теплоемкость при постоянном давлении.

ВВЕДЕНИЕ

Проточные системы широко распространены в науке и технике, используются при разработке новых технологий.

Малая инерционность, минимальное количество подвижных частей, возможность адаптации

к различным решениям являются основанием применения проточных аналитических систем (ПАС) при измерениях. Для совместимости чувствительного элемента (ЧЭ) и режимов работы следует провести дополнительные изучения определенных физических процессов, которые тесно связаны с микрогидродинамикой течений.

Малые масштабы в сочетании с потребностью в повышении точности измерений приводят к необходимости учета дополнительных факторов тепломассопереноса на микроуровне.

В данной статье приводится оценка параметров капиллярного электрофореза, проточно-инжекционного анализа, конечного размера капилляра применительно к перспективным технологиям измерения, а также формируется микрогидродинамическая модель течения электропроводной жидкости. Цель статьи — показать возможность моделирования процессов на микроуровне на основе теории пограничного слоя и метода локального подобия.

В работе [1] предложена математическая модель инжекционного креста (два пересекающихся капилляра). Цель моделирования состояла в исследовании зависимости дисперсии пробы от способа инжектирования посредством изменения потенциалов на концах капилляров. Определен режим с минимальностью "размыва" пробы. Тем не менее сложная микрогидродинамическая структура потока в вышеупомянутом устройстве требует рассмотрения дополнительных факторов, в частности неоднородности потока в области пересечения капилляров.

ОЦЕНКА ХАРАКТЕРНЫХ ЧИСЕЛ
ПРИ ТЕЧЕНИИ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОЙ
ЖИДКОСТИ

Прежде всего следует оценить величину основных параметров физического процесса.

Первоначально оценим длину свободного пробега молекулы. Ее малость (a) по сравнению с характерным масштабом длины позволяет использовать модель сплошной среды, в частности уравнение конвективной диффузии частиц пробы,

$$\lambda \approx 1 / (2^{1/2} \pi \cdot a^2 \cdot N / V) \approx \\ \approx 1 / (4 \cdot 10^{-20} \cdot 6.023 \cdot 10^{23}) \approx 2.5 \text{ мкм.}$$

Характерный масштаб длины (диаметр капилляра)

$$d = 20 \text{ мкм.}$$

$d / \lambda \approx 10$, то есть в данном случае модель сплошной среды применима. Кроме того, отметим, что длина капилляра составляет величину порядка сантиметра, то есть много больше диаметра капилляра.

Далее оценим среднюю скорость движения ионов пробы:

$$v_p = \varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot \zeta \cdot E / \mu = \\ = 40 \cdot 8.8 \cdot 10^{-12} \cdot 0.1 \cdot 250 \cdot 10^2 / 10^{-3} \approx \\ \approx 9 \cdot 10^{-12} \cdot 10^5 / 10^{-3} \approx 10^{-3} \text{ м/с}$$

($\varphi \approx 250 \text{ В}$ [1]; $E = \Delta\varphi / L \approx 250 / 10^{-2} \text{ В/м} = 25 \text{ кВ/м}$).

Оценка чисел Пекле (Pe) и Рейнольдса (Re) дает следующие результаты:

$$\text{Pe} = L \cdot V / D \approx 10^{-2} \cdot 10^{-3} / 5 \cdot 10^{-11} = \\ = 0.2 \cdot 10^6 \approx 10^5,$$

$$\text{Re}_d = u \cdot d \cdot \rho / \mu \approx 10^{-3} \cdot 10^{-5} \cdot 10^3 / 10^{-3} \approx 0.01,$$

$$\text{Re}_x = u \cdot L \cdot \rho / \mu \approx 10^{-3} \cdot 10^{-2} \cdot 10^3 / 10^{-3} \approx 10.$$

Значение величин чисел Рейнольдса и Пекле показывает, что силы инерции не являются пренебрежимо малыми по сравнению с силами трения и диффузией соответственно. Это обстоятельство является весьма существенным для предложенной далее микрогидродинамической модели исследуемого физического процесса.

Оценка нестационарности процесса связана с числом Струхала:

$$S = n \cdot L / V = 1 \cdot 10^{-2} / 5 \cdot 10^{-3} \approx 2,$$

где n — характерная частота процесса. При оценке выбрано значение $n = 1 \text{ с}^{-1}$. Полученное число Струхала показывает, что процесс в этом случае носит нестационарный характер.

Следует также отметить важную роль температуры при оценке микрогидродинамических режимов. Связь коэффициентов диффузии и динамической вязкости показывает сильную зависи-

мость коэффициента диффузии от температуры (в некотором диапазоне $E1$ — энергии активации):

$$D \approx k \cdot T / (6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r) \approx k \cdot T / (6 \cdot \pi \cdot r) \cdot \exp(E1 / RT).$$

С повышением температуры увеличивается энергия теплового движения, что способствует размыванию диффузионного слоя и увеличению его толщины. Кроме того, следует отметить, что при наличии значительных температурных градиентов уравнение диффузии становится "жестким", что требует соответствующего численного алгоритма.

ФОРМУЛИРОВКА МИКРОГИДРОДИНАМИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ КАПИЛЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА

С учетом приведенной оценки характерных величин физического процесса можно сформулировать следующую микрогидродинамическую модель:

$$\begin{aligned} \rho \cdot u \cdot \frac{\partial u}{\partial x} + \rho \cdot v \cdot \frac{\partial u}{\partial y} &= (\mu / y) \cdot \frac{\partial}{\partial y} \left(y \cdot \frac{\partial u}{\partial y} \right) + F_q, \\ \rho \cdot \frac{\partial(yu)}{\partial x} + \rho \cdot \frac{\partial(yv)}{\partial y} &= 0, \quad F_q = q \cdot E, \\ \Delta\varphi &= -\gamma / (\varepsilon_0 \cdot \varepsilon), \\ \rho \cdot c_p \cdot u \cdot \frac{\partial(\Delta T)}{\partial x} + \rho \cdot c_p \cdot v \cdot \frac{\partial(\Delta T)}{\partial y} &= \\ &= (a / y) \cdot \frac{\partial}{\partial y} \left(y \cdot \frac{\partial(\Delta T)}{\partial y} \right) + q_1 + q_2, \\ q_1 &= \mu \cdot (\partial u / \partial y)^2, \quad q_2 = Q \cdot W, \quad W = k_0 \cdot C \cdot T, \\ \rho \cdot u \cdot \frac{\partial C}{\partial x} + \rho \cdot v \cdot \frac{\partial C}{\partial y} &= (D / y) \cdot \frac{\partial}{\partial y} \left(y \cdot \frac{\partial C}{\partial y} \right) - W, \end{aligned} \quad (1)$$

где q_1 — тепловыделение за счет вязкой диссипации, q_2 — тепловыделение в ходе химической реакции.

Прежде всего следует отметить, что использование уравнений пограничного слоя обусловлено тем, что длина капилляра много больше его диаметра, то есть продольный масштаб много больше поперечного. Можно показать, что в этом случае вторые производные от скорости, температуры и концентрации пробы по продольной координате малы по сравнению со второй производной по поперечной координате.

Граничные условия задаются для струйного течения. Наличие инвариантов струйного течения позволяет получить численное решение задачи при автоматическом контроле счета.

Струйная модель может использоваться в электроинжекционном анализе (ЭИА) и проточно-инжекционном анализе (ПИА) при определении количества искомого химического вещества в пробе [2, 3].

Помимо этого, струйный режим течения может быть применен для смешения пробы и реагента, подобно методу электрофоретически опосредованного микроанализа (ЕММА). Отличие в том, что смешение осуществляется при одновременной подаче пробы и реагента за счет эжекции струей.

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ЛОКАЛЬНОГО ПОДОБИЯ (МЛП) ПРИ НАЛИЧИИ КАПИЛЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОФЕРЕЗА

Рассмотрим использование системы уравнений (1) для оценки неоднородности потока в инжекционном кресте.

При отсутствии химической реакции и вязкой диссипации система (1) будет иметь вид:

$$\left. \begin{aligned} \rho \cdot u \cdot \frac{\partial u}{\partial x} + \rho \cdot v \cdot \frac{\partial u}{\partial y} &= \\ &= (\mu / y) \cdot \frac{\partial}{\partial y} \left(y \frac{\partial u}{\partial y} \right) + F_q, \\ \rho \cdot \frac{\partial(yu)}{\partial x} + \rho \cdot \frac{\partial(yv)}{\partial y} &= 0, \\ F_q &= q \cdot E, \quad \Delta \varphi = -\frac{\gamma}{\varepsilon_0 \varepsilon}, \\ \rho \cdot u \cdot \frac{\partial C}{\partial x} + \rho \cdot v \cdot \frac{\partial C}{\partial y} &= \\ &= (D / y) \cdot \frac{\partial}{\partial y} \left(y \cdot \frac{\partial C}{\partial y} \right). \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

При "внешней" задаче (струйное течение происходит в неограниченном пространстве):

$$\left. \begin{aligned} u &= 0, \quad C = 0, \quad y \rightarrow \infty; \\ \frac{\partial u}{\partial y} &= 0, \quad \frac{\partial C}{\partial y} = 0, \quad y = 0. \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

Граничные условия:

$$\left. \begin{aligned} u &= u_0, \quad C = C_0, \quad x = 0, \quad y \leq d; \\ u &= 0, \quad C = 0, \quad y > d. \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

Интегральные соотношения для системы уравнений (2) с учетом условий (3) имеют следующий вид.

— Для импульса:

$$\rho \int_0^\infty u^2 \cdot y \cdot dy = \int_0^\infty F_q \cdot y \cdot dy. \quad (5)$$

— Для массового расхода:

$$\rho \int_0^\infty u \cdot c \cdot y \cdot dy = \text{const} = M. \quad (6)$$

Использование метода локального подобия (МЛП) в форме [4]

$$\left. \begin{aligned} u &= u_m(x) \cdot f(\psi) / \psi, \\ \psi &= y / \delta(x), \quad C = C_m(x) \cdot \theta(\psi) \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

(ψ — переменная подобия; $f(\psi)$, $\theta(\psi)$ — функции переменной подобия, которые определяются уравнениями модели (2) и соотношениями (5) и (6); $\delta(x)$ — толщина микроструи; индекс m предназначен для величин на оси капилляра) позволяет получить изменение характерных величин — скорости и концентрации пробы — на оси капилляра вдоль его длины.

С использованием преобразований (7) уравнения для характерных величин микроструи преобразуются к виду

$$\left. \begin{aligned} \gamma(u_m^2 \cdot \delta^2)' &= \chi^2 \cdot \zeta, \\ \chi &= 2F^2 \frac{I}{\varepsilon_0 \varepsilon} RT, \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

$$\left. \begin{aligned} \rho \cdot u_m \cdot \delta^2 &= \mu \cdot x, \\ 2\pi \cdot \rho \cdot u_m \cdot \delta^2 \cdot C \cdot \gamma &= M, \end{aligned} \right\}$$

где γ — константа;

$$\left. \begin{aligned} u_m &\approx 1/x \cdot (1 + \chi^2 \zeta \cdot x^2)^{1/2}, \\ C &\approx 1/x, \\ \delta &\approx (x / (1 + \chi^2 \zeta \cdot x^2))^{1/2}. \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

Соотношения (9) позволяют оценить изменение характерных масштабов u_m , δ , C вдали от кромки капилляра:

$$u_m \approx \chi \cdot \zeta^{1/2}, \quad \delta \approx 1/\chi \cdot (\zeta \cdot x)^{1/2}, \quad C_m \approx 1/x.$$

То есть скорость потока пробы пропорциональна $(\zeta)^{1/2}$, а поток пробы сужается пропорционально $1/(x)^{1/2}$.

Сужение потока показывает, что поперечные градиенты скорости и концентрации пробы возрастают. Это обстоятельство необходимо учитывать для повышения точности измерений.

ПРИМЕНЕНИЕ МИКРОГИДРОДИНАМИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ К ЕММА И ПИА

Не останавливаясь подробно на применении струйной модели к ЕММА, следует отметить два

обстоятельства:

1) смешение пробы и реагента может быть существенно не только за счет разности их электрофоретических подвижностей, но и за счет эжекции струей пробы окружающего реагента;

2) предполагая в модели (1) $q_2 = Q / (\rho \cdot c_p) \times k \cdot C \cdot T$ (реакция первого порядка, проба поступает в недостатке по сравнению с реагентом) можно получить следующие оценки для изменения температуры смеси и концентрации пробы в зависимости от расстояния вдоль оси капилляра:

$$T_m \approx (1/x) \cdot \frac{\exp(x)}{\alpha + \exp(x) - 1},$$

$$C_m \approx (1/x) \cdot \frac{1}{(\alpha + \exp(x) - 1)},$$
(10)

где α — константа.

Первый множитель характеризует расширение струйного потока, а второй: для T_m стремится к постоянной (тепловой эффект реакции), а для C_m убывает $\sim \exp(-x)$ на больших расстояниях вдоль оси капилляра.

Наличие первого "гидродинамического" множителя представляет собой дополнительный фактор управления точностью измерения по сравнению, например, с использованием в качестве гидродинамической модели течения Пуазейля.

Что касается метода ПИА, то использование струйной модели для оценки влияния входного участка, например на основе уравнений модели (2), предполагает численный расчет.

Наличие инварианта (сохранение массового расхода пробы вдоль оси капилляра) позволяет разработать эффективный численный метод решения с автоматическим контролем счета [5].

В результате численного решения получают профили скорости и концентрации пробы в зависимости от расстояния вдоль оси капилляра.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Использование струйной модели дает возможность уточнить свойства реальных устройств

и учесть дополнительные факторы с целью оптимизации параметров физического эксперимента и точности измерений.

Существенным отличием струйной модели является учет микрогидродинамики потока пробы, а также то, что струя позволяет осуществить смешение пробы и реагента за счет эжекции.

Дальнейшая разработка струйной микрогидродинамической модели включает в себя рассмотрение эффектов реологии потока, вариации граничных условий и других факторов с целью повышения точности измерений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Андреев В.П., Кузнецов Р.В. Математическое моделирование процессов инжекции пробы в устройствах электрофореза на микрочипе // Научное приборостроение. 1997. Т. 7, № 1-2, С. 3–12.
2. Андреев В.П., Плисс Н.С. Математическое моделирование электроинжекционного анализа. Учет соизмеримости концентрации пробы и реагента // Научное приборостроение. 1997. Т. 7, № 1-2. С. 13–27.
3. Буляница А.Л., Курочкин В.Е., Макарова Е.Д. Оценивание диффузионного потока при конвективном массопереносе в тонком коаксиальном капилляре конечной длины // Научное приборостроение. 1997. Т. 7, № 1-2. С. 28–39.
4. Солдаткин А.В. Струйное перемешивание реагентов в химическом реакторе // Физика горения и взрыва. 1989. № 4. С. 67–72.
5. Солдаткин А.В. Неавтономная струя не-newтоновской жидкости // ПМТФ. 1991. С. 42–44.

Санкт-Петербургский институт машиностроения

Материал поступил в редакцию 22.01.2003.

MICROHYDRODYNAMIC MODELLING OF ANALYTICAL FLOW SYSTEMS

A. V. Soldatkin

Saint-Petersburg Machinery Building Institute

The estimation of several characteristic numbers for definition of electrokinetic processes related with the working medium flow is carried out. A microhydrodynamic model of electroconductive liquid is constructed to accommodate important parameters of real electrokinetic processes. In particular this model accounts for the non- one dimensionality of the flow in the devices of capillary zone electrophoresis electroinjection analysis (ETA), and electrophoretically mediated microanalysis (EMMA) (for modification of the mixing mode).