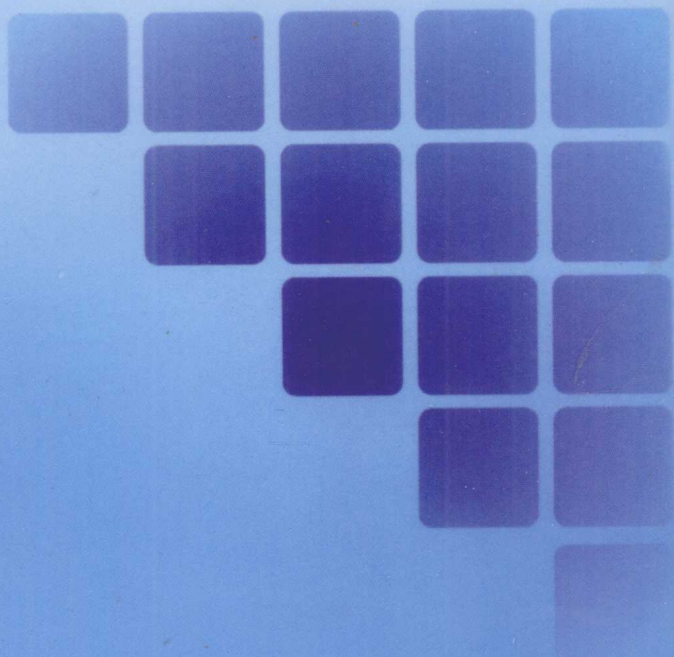


电渗及其在色谱中的应用

◎ 尤慧艳 编著



科学出版社

www.sciencep.com

0646.1
6

电渗及其在色谱中的应用

尤慧艳 编著

科学出版社

北京

内 容 简 介

本书是作者在电动分离领域从事 15 年研究工作的基础上编写的,目的是使电渗技术得到进一步推广,迅速进入应用领域。本书向读者介绍了电渗的原理、影响电渗流的诸多因素、电渗流在电动分离领域以及电渗泵研究中的应用等。本书部分内容,如电渗流在电色谱分离中的应用、电渗泵的理论与应用研究等,为作者第一手科研资料的总结,较深入地介绍了相关的最新技术。

本书可以作为色谱工作者、研究生的参考书,也可以作为从事电渗研究工作人员的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

电渗及其在色谱中的应用/尤慧艳编著. —北京:科学出版社,2010
ISBN 978-7-03-026911-9

I. ①电… II. ①尤… III. ①电渗透-应用-色谱法-研究
IV. ①O646.1②O657.7

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2010)第 037733 号

责任编辑:黄 海/责任校对:朱光光
责任印制:钱玉芬/封面设计:王 浩

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

竣工印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2010 年 3 月第 一 版 开本:B5(720×1000)

2010 年 3 月第一次印刷 印张:10 1/2

印数:1—2 000 字数:204 000

定价:49.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

前 言

在色谱领域,电渗主要被用于电动分离,如毛细管电泳、毛细管电色谱、芯片以及电渗泵的制作。在电动分离中,采用电渗流驱动流动相,消除了压力驱动的径向扩散对柱效的影响且无反压,可以使用更小粒度的色谱固定相以及更长的填充色谱柱进行分离,大大提高了分离柱效,开辟了高效微分离技术的新途径。该技术近年来一直是分析化学研究的热点,并已开始用于环境、食品、药物等的分离分析中。

电渗泵是一种电渗流驱动的高压泵,近年来发展很快。它主要由直流电源、填充电渗柱、电极和压力传感器等构成,具有装置简单、载流稳定、流量范围大、无磨损及材料疲劳和驱动电压适中等优点,目前已被用于流动注射分析、芯片降温、色谱等领域进行微流输运,具有广阔的应用前景,越来越受到国内外科学家的重视。

本书是作者在电动分离领域 15 年研究工作的基础上编写的,目的是进一步推广电渗技术,使其迅速进入应用领域。本书向读者介绍了电渗的原理、影响电渗流的诸多因素、电渗流在电动分离领域以及电渗泵研究中的应用等。书中很大一部分内容,如电渗流在电色谱分离中的应用、电渗泵的理论与应用研究等,为作者第一手科研资料的总结,本书对这些最新技术进行了较全面介绍。由于作者水平有限,书中不妥之处在所难免,敬请读者批评指正。

在多年的研究工作中,承蒙导师张玉奎院士的精心指导、严格要求和热情鼓励,在此表示诚挚的感谢!同时感谢中国科学院大连化学物理研究所张丽华研究员及 1810 研究组全体同仁给予作者的无私关怀与帮助!感谢上海通微分析技术有限公司董事长阎超博士、华东理工大学张维冰教授、大连化学物理研究所分析化学专业的博士生导师们多年来对作者研究工作的指导、支持与帮助!与作者科研成果相关的研究内容曾得到国家自然科学基金(项目编号:20375040、20605023、20875088)、辽宁省企业项目博士后基金(项目编号:BSH2006921042)等项目基金的资助,大连市人民政府和大连大学为本书的出版提供了经费资助,在此表示深深的感谢!

作 者

2010 年春于大连

目 录

前言

第一章 绪论	1
1.1 概述	1
1.2 电渗流的理论研究	2
1.3 电渗流的可视化研究	4
1.4 电渗在色谱中的应用研究	5
参考文献	5
第二章 电渗原理	8
2.1 双电层	8
2.1.1 双电层的形成	8
2.1.2 双电层模型	9
2.1.3 双电层电势	17
2.1.4 双电层电势的影响因素	17
2.1.5 外加电场的电势	19
2.2 直流电渗流的产生及其影响因素	19
2.2.1 直流电渗流的产生	19
2.2.2 直流电渗流的影响因素	20
2.3 微细通道直流电渗流流体流动分析	22
2.3.1 尺寸效应	22
2.3.2 微通道中直流电渗流的压力	24
2.4 不同几何通道内电渗流的数值模拟	24
2.4.1 矩形微流道内电渗流的数值模拟	24
2.4.2 梯形微流道内电渗流的数值模拟	25
2.4.3 微小三角形槽道内电渗流的数值模拟	27
2.5 电渗流的控制方程	28
2.5.1 Laplace 方程	28
2.5.2 Poisson-Boltzmann 方程	28
2.5.3 Navier-Stokes 方程	28
2.5.4 电渗流控制方程的意义	29
参考文献	29

第三章 毛细管电泳中的电渗及其控制	31
3.1 电泳过程中的电动力学	31
3.1.1 电泳的电动力学分析	31
3.1.2 电泳行为经典理论	32
3.1.3 浓缩悬浮液中胶体粒子的电泳	33
3.1.4 多孔集合体的电泳	34
3.2 毛细管电泳中电渗流的产生	34
3.3 毛细管电泳中电渗的控制	36
3.3.1 添加剂法	37
3.3.2 管壁涂层法	38
3.3.3 外加电磁场法	39
参考文献	40
第四章 毛细管电色谱中的电渗及其控制	42
4.1 电渗现象的理论研究模型	42
4.1.1 von Smoluchowski 模型	42
4.1.2 Overbeek 模型	42
4.1.3 Dukhin “第二类电渗”模型	43
4.2 毛细管电色谱中电渗流的产生原理	44
4.3 毛细管电色谱中电渗的控制	44
4.3.1 有机改性剂对电渗流的影响	45
4.3.2 电解质缓冲溶液对分离的影响	47
4.3.3 流动相的 pH 对电渗流的影响	47
4.3.4 电渗流与电压的关系	47
4.3.5 电渗流与温度的关系	48
4.4 大孔硅胶基质 C_{18} 颗粒中的电渗现象	48
4.4.1 大孔硅胶基质 C_{18} 颗粒的电泳现象	49
4.4.2 对大孔硅胶基质 C_{18} 填充柱电渗流速度的理论分析	50
4.5 轴向不连续填充电色谱的电性能	53
4.5.1 填充柱结构表征	53
4.5.2 电导率分布	54
4.5.3 电势降分布	55
4.5.4 电场强度特征	56
4.5.5 电渗淌度	57
参考文献	57
第五章 毛细管电色谱中电渗流与分离机理研究	59
5.1 电渗流的测定方法研究	59

5.1.1 电渗流测定方法简介	59
5.1.2 迭代分析方法测定电渗流	59
5.2 反相毛细管电色谱中电渗流对中性溶质保留值的影响研究	66
5.2.1 基本原理	66
5.2.2 有机调节剂浓度对中性溶质保留因子的影响	67
5.2.3 α 的同系线性规律	71
5.2.4 中性溶质的保留因子与电压的关系	71
5.3 不同固定相上电渗流的表现特征与分离机理研究	76
5.3.1 基本原理	76
5.3.2 中性溶质在氨基固定相上的分离特征	77
5.3.3 中性溶质在反相 C_{18} 及正相硅胶固定相上的分离特征	79
5.3.4 中性溶质在苯基固定相上的分离特征	81
5.4 高压下毛细管电色谱流速-板高曲线的测定	82
5.4.1 高压装置的改造	82
5.4.2 绝对柱效与流速-板高曲线的测定	83
5.5 特殊体系中的电渗流与分离条件研究	86
5.5.1 无盐体系下的毛细管电色谱分离	86
5.5.2 柱长、电压、柱内径等对保留时间和分离的影响	90
5.5.3 大内径柱上低浓度有机盐缓冲液下的毛细管电色谱分离	91
参考文献	96
第六章 电渗流在电渗泵中的应用	98
6.1 电动泵的发展	98
6.1.1 单一趋动泵技术	99
6.1.2 电动连续流微流泵	99
6.1.3 控制和改进技术	105
6.2 各种电渗泵的研制	110
6.2.1 直流电渗流微泵	110
6.2.2 填充床电渗泵	115
6.2.3 小型低压电渗输液泵	120
6.2.4 填充型并联双电渗泵的研制及双模高压电源在电渗泵中的应用	124
6.2.5 复杂电渗泵系统的输液特征研究	128
6.2.6 多级低压电渗流微泵	130
6.2.7 矩形微槽道硅基电渗泵模型	133
6.2.8 整体柱电渗泵的制作与流量控制	137
参考文献	140

第七章 电渗泵的应用	144
7.1 电渗泵在微柱液相色谱中的应用	144
7.1.1 电渗泵工作原理	145
7.1.2 电渗泵及微柱液相色谱系统结构	146
7.1.3 电渗泵在微柱液相色谱系统中的应用研究	146
7.2 电渗泵在顺序注射中的应用	148
7.2.1 测定水中痕量 Cr(VI)的电渗泵顺序注射分光光度法	148
7.2.2 电渗泵在顺序注射萃取法测定酚中的应用	152
7.3 电渗泵在芯片降温方面的应用	154
参考文献	155

第一章 绪 论

1.1 概述

1809年俄国科学家 Reuss^[1]在多空黏土的实验研究中发现了电渗现象,由此引发了最早的电渗流理论研究。70年后,1879年 Helmholtz^[2]发展了双电层理论,解释了电渗现象。在此理论中, Helmholtz 首先引入了一个简单的双电层模型,认为双电层结构类似于简单的平行板电容器,双电层的内层在带电表面上,相反电荷的外层则在液体中,两层间距离很小,约为离子半径的数量级。1910~1913年间 Gouy^[3]和 Chapman^[4]提出了分散双电层理论,即除了电极和离子之间存在静电引力以外还存在分子热运动,电极附近溶液中离子浓度符合 Boltzmann 方程。1924年 Stern^[5]在其双电层的吸附理论中将 Helmholtz 模型和 Gouy-Chapman 模型结合起来。1947年 Grahame^[6]将内层再分为两层,即内 Helmholtz 层和外 Helmholtz 层,进一步发展了 Stern 的双电层概念。

20世纪50年代起电渗即被应用于色谱分离。1952年, Mould 和 Synge^[7,8]将电场应用到薄层色谱中,利用电渗流分离了胶棉中的寡聚糖成分,随后发展了毛细管电泳分离技术^[9]。1974年, Pretorius 等^[10]将电场应用到柱色谱中,获得了比传统液相色谱更高的柱效。1981年, Jorgenson 和 Lukacs^[11]采用 170 μm 内径的毛细管,填充 10 μm 的反相填料,分离中性芳香化合物 9-甲基蒽和苊,获得了每米 31 000 塔板数的柱效,电渗流作为驱动力的优势得以初步显示,为毛细管电色谱的发展奠定了基础。此后,毛细管电色谱逐渐得到了人们的关注。1982年, Tsuda 等^[12]首次在开管柱上实现了毛细管电色谱分离。1984~1987年, Martin 等^[13,14]从理论上研究了开管毛细管电色谱中的轴向扩散和峰展宽,证实了电渗流作为流动相推动力的优越性。同时 Knox 和 Grant^[15,16]也对填充毛细管电色谱理论进行研究,比较了压力驱动和电渗流驱动两种体系中流动相流型、区带展宽和焦耳热的差异,并对毛细管电色谱中的双电层现象加以探讨,为后来的研究工作奠定了理论基础。

自 20 世纪 90 年代起,基于电渗原理的新型微型化高压输液系统——电渗泵的研制得到了较快的发展^[17-19]。它主要是用毛细管或微通道表面产生的电渗流驱动液体,具有连续输液、无脉动、无可动部件、无机械磨损以及避免单向阀和动态密封的微渗漏等特点,解决了机械泵输液的瓶颈问题,得到了人们越

来越多的关注。Zeng 等^[20]利用微加工技术设计并加工了可以达到不同流量的毛细圆管电渗泵,对其加工技术进行了详细描述并探讨了电渗流的流动特性,分析了电渗流流量随外加电场强度等因素变化的情况。关亚风、陈令新等^[21-23]研制了超高压微流量电渗泵,对其进行了理论研究并将其应用于微柱液相色谱中。作者研究小组^[24,25]设计了同柱和异柱并联双电渗泵系统并对其液体输运特征进行了研究。

近年来,电渗被应用于芯片技术中。1994 年, Jacobson 等^[26]用光蚀刻技术在玻璃片上制备了高的通道,表面用十八硅烷修饰后作固定相,用电渗流驱动流体进行了毛细管电层析。Manz 等^[27]随后也探讨了微流控芯片上的电渗流。Laurent Geiser 等^[28]以 27 种溶液作依据,研究了熔硅毛细管中电渗淌度与溶液性质之间的关系。Zhang 等^[29]研究了微流控芯片中电渗流感应压力引起的区带增宽。随着人类基因组计划(human genome project, HGP)的提前完成,以电渗流为主要驱动手段的各种基因芯片应运而生,对于电渗流的实验验证与理论研究已全面展开。

1.2 电渗流的理论研究

有关电渗流的理论研究主要集中在对 zeta 电势(ζ)的研究和不同流道内电渗流及其数值模拟。1995 年, Potocek 等^[30]对槽道内部的 Navier-Stokes 方程以及连续性方程进行了数值求解,探讨了毛细管内非均匀 zeta 电势对电渗流速度分布的影响。1997 年, Warren 等^[31]探讨了流体和电化学表面耦合现象,也即电渗流耦合现象,得到了由电渗造成的耦合系数。随后, Wan 等^[32]对毛细管内的电渗流进行了分析,探讨了双电层叠加效应对电渗流速度分布的影响。台南成功大学的 Yang 等^[33]致力于研究 zeta 电势分段变化时电渗流的速度场和压力场,并专门研究了入口处电渗流流型变化。关于电渗流入口效应的讨论, Yang 等^[34]求解平板流道中离子浓度的 Nernst-Planck 方程和 Navier-Stokes 方程,根据数值模拟的结果,研究了入口区域对电渗流速度分布、电荷密度、入口长度及剪应力的影响,入口区域双电层的厚度小于流型完全展开区域的双电层厚度,入口区域速度的变化很明显,而且雷诺数增大时,流型不再是塞状。

关于电渗流数值模拟方面的研究发展较快。Yang 等^[35]建立了矩形微槽道内电渗流动模型,分别用 Gauss-Seidel 迭代法及 Green 公式求解其内部的电势及速度分布。结果表明:在低溶液浓度和高 zeta 电势条件下,其速度与温度场分布受双电层影响较大。Arulanandam 等^[36]对矩形流道内的电渗流进行了分析,采用有限差分方法进行了数值求解。结果显示,流道截面形状即不同的深宽比对电

渗流的速度场和流量都有一定的影响。同时还揭示了电渗流速度、平均速度和流量随溶液浓度、zeta 电势、流道尺寸以及外加电场强度的变化关系。Manoel 等^[37]对矩形流道内的电渗流进行了数值求解。采用有限元方法求解控制方程, 并采用 Newton-Raphson 迭代方式处理泊松-玻耳兹曼方程中的非线性源项, 对不同水力直径的矩形流道进行数值模拟, 得到的结果与其他数值解一致。Tian 等^[38]对矩形流道中的电渗流进行了分析, 运用格子-Boltzmann 方法对一维变量进行了模拟, 得到了不同溶液浓度、流道高度、外加电场强度以及表面电势等情况下电渗流的速度分布情况。

1999 年, Long 等^[39]考虑了圆柱形毛细管中的电渗流分布, 计算了在低雷诺数 (Reynolds number) 以及薄双电层 (Debye 层) 厚度下, 非均匀电荷平面和圆柱形毛细管内的电渗流动。2002 年, James 等^[40]分析了小 Debye 长度和低雷诺数情况下圆柱形毛细管内任意 zeta 电势引起的电渗流变化, 从大量试验所得的平均轴向速度可以得出其内部流型为塞流状。2003 年, 余铭钢等^[41,42]采用 Fluent 商业软件对横掠不同排列间距圆柱体流道内的电渗流动进行了模拟, 探讨了电场强度、多孔介质的孔隙率等因素对填床层中电渗流场、宏观电渗流动及传质特性的影响。Tang^[43]和 Xuan^[44]分别对圆柱形流道内的焦耳热效应进行了系统研究, 通过对相互耦合的质量方程、动量方程以及能量方程的数值求解, 分析了电渗流的电场、速度场以及温度场。通过对不同流道尺寸、溶液浓度、外加电场强度和热传导系数影响下的电渗流进行详细探讨, 发现轴向温度梯度会导致非均匀电场和非理想电渗流流型, 证明了焦耳热效应对电渗流流动特性的影响。Keisuke 等^[45]对二维直流道中的电渗流进行了详细分析, 给出了稳态电渗流中温度分布、热传系数及 Nusselt 数的分析结果, 探讨了焦耳热效应下电渗流的特性。Dzmitry 等^[46]对多孔介质圆柱形毛细管内的三维电渗流进行了数值模拟, 结合格子-Boltzmann 方法和有限差分法探讨了均匀及非均匀 zeta 电势下电渗流的流动特性。

Sinton^[47]利用新的实验手段对不同尺寸的圆形和矩形流道内的电渗流速度分布进行了实验研究, 既得到了典型的扁平流型, 也得到了抛物线状的流型。针对这些实验结果给出了详细的解释, 探讨了压力及焦耳热对电渗流的影响。Sinton 等^[48]还利用直接与间接两种方法对毛细管内的电渗流速度进行了测量。直接方法是跟踪荧光染色体直接观察速度; 间接方法则利用了溶液中电流的变化情况, 两种方法虽然相互独立, 但结果比较一致。利用这两种方法不仅得到了微流道中电渗流的速度分布, 还得到了忽略焦耳热效应下电渗流随外加电场强度线性增加的结果。Gaudioso 等^[49]同样用一种电流检测的方法对毛细管道内的电渗流进行了实验研究, 分析了不同缓冲溶液浓度和表面活性剂对电渗流的影响。

复杂截面流道的电渗流研究也在进行。Yang 等^[50]对 U 形流道内的电渗流进行了分析,详细研究了流道入口和出口效应对电渗流的影响。研究表明,入口和出口会诱导产生一个轴向的压力梯度,进而影响电渗流的流动特性。当流道的长度比较短时,电渗流发展得不完全,正的压力梯度会阻碍流体的流动,使流型呈现出凹陷的形状。相反,如果流道长度足够长,电渗流发展完全,这种压力的影响就不明显,甚至可以忽略。

Bianchi 等^[51]运用有限元法仿真了 T 形微流道的电渗流。得到的结果表明,流场速度分布与溶液浓度、 ζ 电势和流道宽度有关。

Hsu 等^[52]研究了横截面为椭圆形的微流道内电渗流的流动情况,分析了不同深宽比对电渗流流动特性的影响。

Neelesh 等^[53]对十字交叉形流道内的电渗流入注现象进行了分析,探讨了不同场强度下交叉区域的电渗流流动情况,得到的结果与实验结果能较好地吻合。

2005 年, Zhang 等^[54]对非规则流道形状内的电渗流进行了分析,讨论了流道内的尖角效应对电势及电渗流速度分布的影响,比较了相同截面面积下感应压力的分布情况。

1.3 电渗流的可视化研究

电渗是微观尺度下电中性的液体微团受到管壁附近双电层中离子化的液体微团的拖动,在外加电场下定向迁移的物理现象^[55]。对电渗现象的进一步研究,需要更高精度的实验手段。近年来,使用各种微流场的可视化技术来研究电渗流取得了许多成果。Molho 等^[56]发现了焦耳热和流体黏度的改变对流动的影响。Sinton 小组^[57]使用基于荧光的热量仪对电渗焦耳效应做了实验测量。Paul 等^[58]用紫外线激光脉冲测量了类似条件下的电渗流。Herr 等^[59]测量了在表面电荷非均匀分布的毛细管中电渗流的速度分布。Jacobson 等^[60]研究了并行和串行的微流体管道中的电渗微混合机理。Glasgow 等^[61]使用交变电流增强 T 形微混合器的效能。Polson 与 Hayes^[62]通过一系列实验实现了电渗流的控制。伴随着电渗理论与应用的发展,电渗流的可视化测量技术也不断进步,许多宏观手段被用于微观测量,出现了表 1.1 所示的各种测速仪。研究者使用各种测速仪对电渗流进行了可视化研究^[63-70]。

表 1.1 电渗流可视化技术

名称	工作原理描述
激光多普勒测速仪 (LDV)	利用高反光粒子的多普勒效应
粒子图像测速仪 (PIV)	统计判读区域的粒子群平均位移
粒子轨迹测速仪 (PTV)	对单个粒子轨迹跟踪
粒子迹线测速仪 (PSV)	对粒子运动做连续曝光
流动标量测速仪 (FTV)	使用荧光素显示流动流型
激光诱导光化学测速仪 (LIPV)	激光束对光敏荧光素切片显示流型
远红外线粒子图像测速仪 (FIR-PIV)	使用发射波长在远红外波段的粒子

1.4 电渗在色谱中的应用研究

目前,在色谱领域,人们已经将电渗应用于电泳分离、电色谱分离、电渗泵及芯片等技术中,具体研究内容将会在本书后续各章中详述。随着理论研究的不断深入和微机械加工技术的不断提高,它将会得到更广泛的应用。

参 考 文 献

- [1] Reuss F C. Proceedings of the Imperial Society of Naturalists of Moseow. Moseow, 1809, 3: 327
- [2] Helmholtz V H. Ann. Phys. Chem., 1879, 7: 337
- [3] Gouy M G. J. Phys. Radium, 1910, 9 (4): 457
- [4] Chapman D L. Philos. Mag., 1913, 25 (148): 475
- [5] Stern O. Z. Electrochem., 1924, 30: 508
- [6] Grahame D C. Chem. Rev., 1947, 41 (3): 441
- [7] Mould D L, Synge R L M. Analyst, 1952, 77, 964
- [8] Mould D L, Synge R L M. J. Biochem., 1954, 58, 571
- [9] 陈义. 毛细管电泳技术及应用. 北京: 化学工业出版社, 2000
- [10] Pretorius V, Hopkins B J, Schieke J D. J. Chromatogr., 1974, 99: 23
- [11] Jorgenson J W, Lukacs K D. J. Chromatogr., 1981, 218: 209
- [12] Tsuda T, Nomura K, Nakagawa G J. J. Chromatogr. A, 1982, 248: 241
- [13] Martin M, Guiochon G. Anal. Chem., 1984, 56 (4): 614
- [14] Martin M, Guiochon G, Walbroehl Y. Anal. Chem., 1985, 57 (2): 559
- [15] Knox J H, Grant I H. Chromatographia, 1987, 24: 135
- [16] Knox J H. Chromatographia, 1988, 26: 329
- [17] 张延华, 何友昭, 李龙泉, 涂五二. 分析化学, 2002, 30 (8): 984
- [18] Stewart K G, Robert H N. Electrophoresis, 2005, 26 (2): 351
- [19] 谭峰, 杨丙成, 关亚风. 分析化学, 2006, 34 (2): 280
- [20] Zeng S L, Chen C H, Santiago J G, Chen J R, Zare R N, Tripp J A, Svec F, Fréchet J M J. Sen-

- sors and Actuators B, 2002, 8 (26): 209
- [21] 关亚风, 陈令新, 马继平, 舒馨. 中国专利, 02151312.0. 2002-11-15
- [22] 陈令新, 关亚风. 色谱, 2002, 20 (2): 115
- [23] Tan F, Shu X, Ma J P, Guan Y F, Chen L X. Chinese Science Bulletin, 2003, 48 (23): 2572
- [24] 尤慧艳, 郭明, 张丽华, 张维冰, 张玉奎. 色谱, 2007, 25 (3): 435
- [25] 张维冰, 尤慧艳, 张丽华, 张玉奎. 高等学校化学学报, 2008, 29 (2): 294
- [26] Jacobson S C, Hergenroder R, Amsey A W, Moore J M. Anal. Chem., 1994, 66: 4127
- [27] Manz A, Ehenhauser C, Burggraf S. Micromech Microeng, 1994, 4: 257
- [28] Laurent G, Myriam M, Jean L V. J. Chromatogr. A, 2005, 1068 (1): 75
- [29] Zhang Y, Gu X J, Barber R W, Emerson D R. Journal of Colloid and Interface Science, 2004, 275: 670
- [30] Potocek B, Gas B, Kenndler E, Stedry M. J. Chromatogr. A, 1995, 709: 51
- [31] Warren M J, Marco A. Journal of Colloid and Interface Science, 1997, 188 (1): 139
- [32] Wan Q H. Anal. Chem., 1997, 69: 361
- [33] Fu L M, Lin J Y, Yang R J. Journal of Colloid and Interface Science, 2003, 258 (2): 266
- [34] Yang R J, Fu L M, Hwang C C. Journal of Colloid and Interface Science, 2001, 244 (1): 173
- [35] Yang C, Dabros T, Li D Q, Czarnecki J, Masliyah. Int. J. Heat and Mass Transfer, 1998, 41: 4229
- [36] Arulanandam S, Li D Q. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2000, 161 (1): 89
- [37] Manoel F B, Sergio L L V, Jose M M. Applied Mathematics E Notes, 2002, 2: 45
- [38] Tian F Z, Li B M, Kwok D Y. Journal of Computational and Theoretical Nanoscience, 2004, 2 (1): 417
- [39] Long D, Stone H A, Ajdari A. Journal of Colloid and Interface Science, 1999, 212: 338
- [40] James P. G. Journal of Colloid and Interface Science, 2002, 249 (1): 217
- [41] 余铭钢, 刘铮. 化工学报, 2003, 8 (54): 1037
- [42] 余铭钢, 刘铮. 化工学报, 2003, 8 (54): 1044
- [43] Tang G Y, Yang C, Chai J C, Gong H Q. Int. J. Heat and Mass Transfer, 2004, 47: 215
- [44] Xuan X C, Sinton D, Li D Q. Int. J. Heat and Mass Transfer, 2004, 47: 3145
- [45] Keisuke H C, Prashanta D. Int. J. Heat and Mass Transfer, 2004, 47: 3085
- [46] Dzmitry H K, Drona K, Ulrich T. Int. J. Numerical Meth. Fluids, 2004, 46: 507
- [47] Sinton D, Li D Q. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 2003, 222: 273
- [48] Sinton D, Carlos E C, Liqing R, Li D Q. Journal of Colloid and Interface Science, 2002, 254 (1): 184
- [49] Gaudio J, Craighead H G. J. Chromatogr. A, 2002, 971: 249
- [50] Yang R J, Tseng T I, Chang C C. J. Micromech Microeng, 2005, 15: 254
- [51] Bianchi F, Ferrigno A, Girault H H. Anal. Chem., 2000, 72 (9): 1987
- [52] Hsu J P, Kao C Y, Tseng S, Chen J C. Journal of Colloid and Interface Science, 2002, 248: 176
- [53] Neelesh A P, Howard H H. Anal. Chem., 1998, 70: 1870
- [54] Zhang Y I, Wong T N, Yang C, Kim T O. International Journal of Engineering Science, 2005, 43:

1450

- [55] 陈虹. [硕士学位论文]. 杭州: 浙江大学, 2006
- [56] Molho J M, Herr A E, Desphande M. ASME Conf. Micro Electro Mechanical Systems (MEMS) DSC, 1998, 66: 69
- [57] Xuan X, Xu B, Sinton D. Lab on chip, 2004, 4: 230
- [58] Paul P, Graguiolo M, Rakestraw D. Anal. Chem., 1998, 70: 2459
- [59] Herr A, Molho J, Santiago J. Anal. Chem., 2000, 72: 1053
- [60] Jacobson S, McKnight T, Ramsey, Anal. Chem., 1999, 71: 4455
- [61] Glasgow I, Batton J, Aubry N., Lab on Chip, 2004, 4: 558
- [62] Polson N, Hayes M., Anal. Chem., 2002, 72: 1088
- [63] Oddy M, Hsantiago G J G, Mikkelsen J K, Anal. Chem., 2001, 73: 5822
- [64] Santiago J G, Wereley S T, Meinhart C D. Experiments in Fluids, 1998, 25: 316
- [65] Meinhart C D, Wereley S T, Santiago J G. Experiments in Fluids, 1999, 27: 414
- [66] Kim M J, Beskok A, Kihm K D. Experiments in Fluid, 2002, 33: 170
- [67] Cumming E B, Griffiths S, Nilson R. SPIE Conf. Microfluidic devices and systems II, 1999, 3877: 180
- [68] Klank H, Goranovic G, Kutter J P. J. Micromech. Microeng, 2002, 12: 862
- [69] Barnhart D H, Adrian R J, Papen G C. Appl. Optics, 1994, 33: 7159
- [70] Ismagilov R F, Stroock A D, Kenis J A. Applied Physics Letter, 2000, 76: 2376

第二章 电渗原理

2.1 双电层

2.1.1 双电层的形成

在微流通道内靠近带电表面的黏性剪切层中，外电场和扩散层的可运动部分相互作用可导致电泳、电渗、流动电势、沉降电势四种现象^[1-3]。

1. 电泳 (electrophoresis)

在外电场作用下，带电表面及其附着物（即离解的悬浮物质）相对于静止液体的运动。也可简单地描述为在半导体流体中，荷电粒子在外电场作用下的泳动现象。

2. 电渗 (electroosmosis)

在外电场作用下，液体相对于静止带电表面（如毛细管或多孔柱塞）的流动^[4,5]，这种现象与电泳是互补的。

3. 流动电势 (streaming potential)

液体沿静止的带电表面流动而产生的电场，这一现象与电渗相反。

4. 沉降电势 (sedimentation potential)

带电颗粒，即荷电粒子相对于静止液体运动而产生的电场，这一现象与电泳相反。

简单地讲，荷电粒子在外加电场作用下能产生运动，同时这种运动又会产生电场；液体在外加电场作用下，能沿带电表面产生运动，同时这种运动也会产生电场。通常把由于离子化 (ionization)、离子吸附 (ion adsorption) 或离子溶解 (ion dissolution) 等复杂的化学作用在固体表面形成的电荷叫做表面电荷 (surface charge)。在固-液界面上，由于固体表面物质的离解或溶液中离子的吸附，会导致固体表面某种电荷过剩，并使固-液界面附近的液相中形成反电荷离子不均匀分布，从而构成固-液界面的双电层^[12]。固-液界面存在两种相互作用力：一是剩余电荷引起的静电作用；二是各种粒子（离子、溶质分子、溶剂分子等）

之间的短程作用^[13]。一方面静电作用使符号相反的剩余电荷力图相互靠近,趋向于紧贴着固-液表面排列,形成紧密层;另一方面荷电粒子都不是静止不动的,而是处于不停的热运动之中。热运动促使荷电粒子倾向于均匀分布,从而使剩余电荷不可能完全紧贴着固-液界面分布,而具有一定的分散性,形成所谓的分散层。简单地讲,双电层是溶液靠近固体表面一层极薄的局部不呈电中性的溶液。

固液面上双电层的形成主要有以下两个原因^[6,7]。

一是固体表面基团的离子化。在进行电渗流的研究中,最常用的材料是玻璃,在玻璃管道壁面和极性介质接触时, SiOH 离解从而在玻璃壁面上产生带负电荷的 SiO^- , SiO^- 吸引溶液中带正电的离子聚集在玻璃壁面上,如图 2.1 所示。

由图 2.1 可以明显看出双电层的两部分,一部分是被吸附在管道壁面不动的带正电荷的离子层,即紧密层 (Stern layer)。另一部分是带正电荷的离子浓度较高的可移动部分,即扩散层 (diffuse layer)。双电层的电势在壁面时最大,在紧密层外侧电势迅速减小,在紧密层与扩散层之间边界的电势称为 zeta 电势 (ζ -potential)。

二是离子吸附作用。在最常见的固液或液液界面上,由于表面对各种离子的亲和力不同,离子会发生选择性吸附。根据吸附离子的正负,界面两侧的电荷也就有正有负,通常固体壁面带负电粒子较多。

Paneth-Fajans-Hahn 吸附规律指出,对于一些难溶于水的离子晶体,大小与晶格相当,且能与晶格的组成离子形成不溶物的那些离子特别易被晶格吸附。这一规则对判断固体表面是否带电十分有用。例如制备 AgI 时,如果 AgNO_3 过量,则形成的 AgI 表面因吸附过多的 Ag^+ 而带正电;如果 KI 过量,则 AgI 表面因吸附过多的 I^- 而带负电。 Ag^+ 与 I^- 是 AgI 表面电荷的来源,其在溶液中的浓度直接影响表面电势的大小,故称其为“定势离子”;其他离子则称为“不相干离子”。值得提出的是,定势离子不一定是固体的组成离子。例如 Cl^- 是金溶胶的定势离子,这是因为它能和表面原子形成高度稳定的氯配合物。

2.1.2 双电层模型

双电层模型的发展经历了一定时期,主要有以下几种^[8]:

1. Helmholtz 模型

Helmholtz 最早提出了双电层结构的模型,认为双电层结构类似于简单的平行板电容器,双电层的里层在带电表面上,相反符号的外层则在液体中,两层间距离很小,约为离子半径的数量级。如图 2.2 所示。