

复杂电渗泵系统的输液特征

张维冰^{1,2,4}, 尤慧艳^{2,3}, 张丽华², 张玉奎²

- (1. 齐齐哈尔大学化学工程学院, 齐齐哈尔 161006;
2. 中国科学院大连化学物理研究所国家色谱研究与分析中心, 大连 116023;
3. 大连大学环境与化学工程学院, 大连 116622;
4. 华东理工大学化学与分子工程学院, 上海 200237)

摘要 基于对电渗泵中压强产生原理的讨论, 对新兴的复杂串、并联电渗泵系统的流体输液特征加以研究. 在多级串联电渗泵系统中, 可以通过增加电渗泵的级数或操作电压来提高泵系统产生的压强, 但是单一流路的输液能力有限. 而在多级并联电渗泵系统中, 输血量也可以通过增加电渗泵的级数或操作电压得到提高. 在这一体系中, 尽管输流量的叠加有利于其在更为广泛的领域中应用, 但是因 Joule 热产生的电场强度与电渗流速度线性关系的偏离也使得其线性范围变小, 不利于操作条件的控制.

关键词 电渗泵; 压强; 流速

中图分类号 O657.7

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2008)02-0294-04

电渗泵(EOP)是一种基于电渗原理并结合毛细管电色谱(CEC)技术及液相色谱柱技术的新型微型化输液系统. 自20世纪90年代以来, 该输液系统又得到了较快的发展^[1~5]. 在传统的机械式高压微流量输液系统中, 单向阀和动态密封的微渗漏一般在 μL 级, 因此难以精确输送微升级以下流量的流体. 电渗泵作为一种新型高压微流泵, 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, 解决了机械泵的输液问题, 因而受到了人们越来越多的关注. 目前, 填充床电渗泵已经在流动注射^[6,7]及微型化液相色谱^[8~11]中得到应用.

电渗泵可以分为开管电渗泵(o-EOP)和填充床电渗泵(p-EOP)两种类型. 开管电渗泵利用毛细管柱或微制造技术刻蚀的微通道中产生的电渗流驱动流体, 输出压强一般很低(小于10 kPa), 流量稳定性也较差. 填充床电渗泵的工作原理类似于毛细管电色谱, 利用填充在毛细管内的颗粒状填料增加电渗流和液体的逆向流动阻力, 可以使输出压强得到较大提高.

Tan 等^[12]根据电渗泵中流体的输运特征, 对电渗泵理论作了系统的阐述, 也从理论上讨论了影响电渗泵压强和流量的各种因素. 本文根据近年来电渗泵的发展, 对新兴的复杂串、并联电渗泵系统中的输液特征加以研究, 阐明了其所遵循的规律.

1 电渗泵中压强的产生

在填充毛细管柱中, 流体在电渗流的作用下通过柱床层. 电渗流是流体输运的驱动力, 已知在颗粒填充床中的电渗流速率可以表示为^[13]

$$u_{\text{EO}} = \frac{\varepsilon \zeta E}{\eta} \cdot f \quad (1)$$

式中, E 为电场强度, ε 为流体的介电常数, η 为流体粘度, ζ 为填料表面的 zeta 电势, f 为与颗粒大小及填充性质有关的函数.

根据经典的填充床中流体的输液原理, 如果在填充颗粒状物的柱管两端施加一压强, 则驱动流体在柱管中输运的速率为^[14]

收稿日期: 2007-05-20.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 20675083)资助.

联系人简介: 张维冰, 男, 博士, 教授, 博士生导师, 从事色谱及毛细管电色谱的理论研究工作. E-mail: weibingzhang@dicp.ac.cn

$$u_p = \alpha \Delta P / (\eta L) \quad (2)$$

式中, ΔP 为柱管两端的压力降, L 为柱管长度, α 为与填充床性质有关的参数(α 与床层对流体的阻力有关).

当电渗流和压力流两种驱动力同时存在时, 流体在柱管中总的输运速率为两者的代数和, 结合式(1)和式(2)则有

$$u = \frac{\varepsilon \zeta E}{\eta} \cdot f + \frac{\alpha \Delta P}{\eta L} \quad (3)$$

电渗泵中的反压由流经负载的流体压力降产生, 压力的方向与电渗流方向相反, 因此压强的作用相当于反向回流. 一般地, 将式(3)改为体积流量的形式, 则有

$$Q = \frac{A}{\eta L} (\varepsilon \zeta V \cdot f + \alpha \Delta P) \quad (4)$$

式中, A 为折合毛细管内径, V 为施加在毛细管两端的电压.

Rice 等^[15] 在 1965 年对电渗流的描述中已经得到了与式(4)类似的结果. Tan 等^[12] 也对这一公式在电渗泵中的应用作了系统描述. 下面将通过式(4)研究复杂的串联和并联电渗泵体系中流体的输运特征.

2 串联多级电渗泵系统

何友昭等^[16] 设计了一种多级串联电渗泵, 在该系统中, 流体从泵的一端进入, 在多级泵的作用下从另一端流出. 多孔介质起到产生电渗流的作用. 在这种多级串联的系统中, 如果不考虑电极附近产生的气泡的影响, 由于流体的不可压缩性, 流体通过每一级的流量保持恒定, 而总的压强为各级产生压强的加和.

由式(4)可知, 在第 i 级电渗泵上产生的压力降为

$$\Delta P_i = \frac{1}{\alpha_i} \left(\frac{Q \eta L_i}{A} - \varepsilon \zeta_i V_i \cdot f_i \right) \quad (5)$$

式中, L_i 和 V_i 分别为第 i 级的长度和所施加的电压, α_i 和 f_i 分别描述了第 i 级电渗泵中填充床的特征.

如果不考虑每一级的填充床性质的差别, 总压强可以表示为

$$\Delta P = \frac{1}{\alpha} \left(\frac{Q \eta}{A} \sum L_i - \varepsilon \zeta \cdot f \sum V_i \right) \quad (6)$$

基于式(6), 适当增加电渗泵的级数, 可以得到很高的压强. 增加每一级的电场强度也可以使压强或流量线性增加. 显然, 由于这种串联系统固有的特征, 在单一的流路中很难完成较大的输液量. 为了达到一定的流量, 可以采用并联的模式.

3 并联多级电渗泵系统

为了避免热效应的影响, 电渗泵使用的毛细管一般较细, 因此限制了单一流路的输液量. 并联多级电渗泵系统通过流量的加和可以弥补这一缺陷. 关亚凤等^[17] 设计的并联电渗泵系统, 将填充相同填料的可等长度毛细管柱集束构建成同柱并联多级电渗泵系统, 对于所有的单元电渗泵, 柱两端的压力降保持相同.

尤慧艳等^[18] 设计了如图 1 所示的并联电渗泵系统, 可以便利地根据电渗柱选择高压电源或根据高压电源选择电渗柱. 制作并联电渗泵时, 如采用相同的 C_{18} 柱, 由于电渗流从正极流向负极, 可以使用两个正高压电源, 将正高压电极接在柱进口端, 负极(地线)接在金属三通上; 亦可以用一个负高压电源, 将地线并联分别接在两柱进口端, 负高

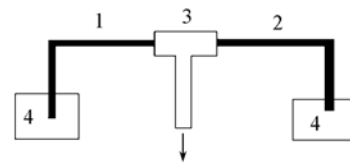


Fig. 1 Schematic diagram of the electroosmotic pump applying the different columns

1 and 2. Packed column; 3. three way metal converter; 4. solvent bottle.

压电极接在金属三通上. 将一个正高压电源并联于两个毛细管电渗泵的两端时将等同于文献[17]的并联电渗泵系统. 无论采用何种连接方式, 因为输出液流可能带有高电位, 必须注意安全隐患. 为达到毛细管电色谱梯度淋洗等特殊的目的, 也可选用不同种类、不同长度的两根色谱柱及两组高压电源.

在同柱并联系统中, 运输的流体相同, 柱管的长度相同, 填料的性质相同, 柱管两端施加的电压也相同. 第 i 个电渗泵所产生的输液流量可以表示为

$$Q_i = \frac{A}{\eta L} (\varepsilon \zeta V_i \cdot f_i + \alpha_i \Delta P) \quad (7)$$

因此, 对于有 n 级的电渗泵系统, 总的输液量可表示为

$$Q = \frac{nA}{\eta L} (\varepsilon \zeta V \cdot f + \alpha \Delta P) = nQ_i \quad (8)$$

如果每一根柱管的装填情况不同, 或采用不同种类的填充柱, 那么对于由 n 根柱管构成的并联体系, 总的输液量也可以表示为

$$Q = \sum_i Q_i = \frac{A}{\eta L} \sum_i (\varepsilon \zeta_i V \cdot f_i + \alpha_i \Delta P) \quad (9)$$

根据式(9), 当其它条件不变时, 输出流量与所施加的电压成正比; 而流量不变时, 电压与输出压强成正比. 关亚风等^[17]也通过实验证实了这一规律. 显然, 这一规律与柱装填性质无关, 因此也为采用电渗泵进行输液的系统控制提供了非常便利的条件.

4 Joule 热导致的非线性输液现象

与一般电色谱方法相同, 当通过填充柱的电流较大时, 因 Joule 热导致式(1)偏离线性, 因此施加电压与输出压强以及流量之间也不可能有很好的线性关系^[19~22]. 图 2(A) 和(B) 分别给出了采用图 1 所示装置进行试验的结果.

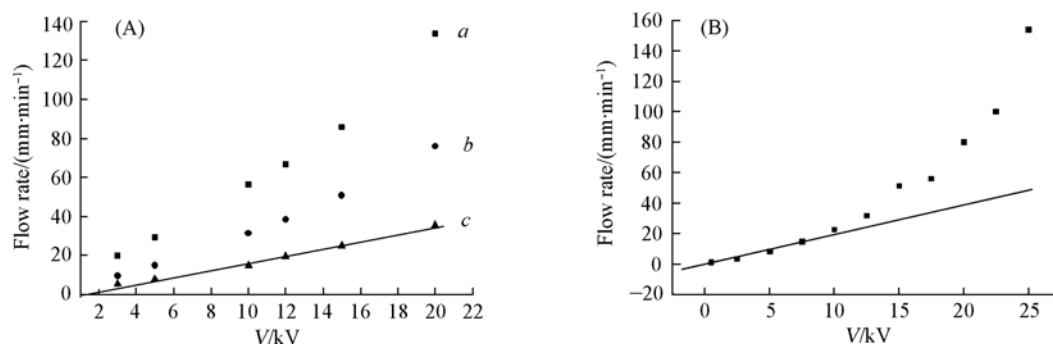


Fig. 2 Relationship between flow rate and driven voltage for double and single electromostic pumps (A) and double electromostic pump (different columns) (B)

a. Double electromostic pump, the same column; b. single electromostic pump, column A; c. single electromostic pump, column B.

由图 2(A) 可见, 在流速不很大的情况下, 采用相同填料的双柱电渗泵与单柱电渗泵的流速(流量)与驱动电压呈很好的线性关系. 对于单柱电渗泵, 电渗柱越长, 流速越低, 流量越小. 对于双柱电渗泵, 由于在两个柱端施加与单柱时相同的电压, 流路中的总电流为单柱的 2 倍, 因此其流速与流量大大增加, 能够达到不改变施加电压而有效增加流速和流量的目的.

当电压增大到一定程度时, 电压与流量的关系将偏离线性. 对于图 2(B) 中由不同性质填充柱构建的并联双电渗泵, 这种情况更为明显. 只有在电压较小的范围内, 才有好的线性关系. 实际上, 在并联系统中, 流量的线性叠加, 也使得对线性关系的偏离同样得到叠加, 因此表现为与线性关系的偏离更大. 为了在更高的电压下操作, 可以考虑采用大孔填料进行填充式或增加控温系统等措施.

参 考 文 献

[1] Paul H. P., Rakestraw J. D.. Electrokinetic High Pressure Hydraulic System, US Patent, 6019882[P], 2000

- [2] Menake E. P. , Gabriel P. L. , Dimiter N. P. . Sensors and Actuators B: Chemical[J] , 2006 , **113**(1) : 461—467
- [3] Chen L. , Wang H. , Ma J. , *et al.* . Sensors and Actuators B: Chemical[J] , 2005 , **104**(1) : 117—123
- [4] ZHU Gui-Jie(朱贵杰) , YANG Chun(杨春) , LIU He-Chun(刘和春) , *et al.* . Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J] , 2005 , **26**(4) : 654—656
- [5] TAN Feng(谭峰) , YANG Bing-Cheng(杨丙成) , GUAN Ya-Feng(关亚凤) . Chinese Journal of Analytical Chemistry(分析化学)[J] , 2006 , **34**(2) : 280—282
- [6] Haswell S. J. . Analyst[J] , 1997 , **122** : 1R—10R
- [7] Gan W. , Yang L. , He Y. , *et al.* . Talanta[J] , 2000 , **51** : 667—675
- [8] CHEN Ling-Xin(陈令新) , GUAN Ya-Feng(关亚凤) . Chinese J. Chromatogr. (色谱)[J] , 2002 , **20**(2) : 115—117
- [9] Berezkin V. G. , Nekhoroshev G. A. . J. Planar Chromatogr-Modern TLC[J] , 2006 , **19** : 109—114
- [10] Nie F. Q. , Macka M. , Paull B. . Lab Chip[J] , 2007 , **7** : 1597—1599
- [11] Chen L. , Ma J. , Guan Y. . J. Chromatogr. A[J] , 2004 , **1028** : 219—226
- [12] Tan F. , Shu X. , Ma J. P. , *et al.* . Chinese Science Bulletin[J] , 2003 , **48**(23) : 2572—2577
- [13] ZHANG Wei-Bing(张维冰) . Theoretic Bases of Capillary Electrochromatography(毛细管电色谱理论基础)[M] , Beijing: Science Press, 2006: 11—21
- [14] Welty J. R. , Wicks C. E. , Wilson R. E. , *et al.* . Fundamentals of Momentum, Heat and Mass Transfer(动量、热量、质量传递原理)[M] , Translated by LI Wei-Zheng(李为正) , YE Lu(叶路) . Beijing: National Defence Industry Press, 1976: 147—159
- [15] Rice C. L. , Hitehead W. R. . J. Phys. Chem. [J] , 1965 , **69** : 4017—4021
- [16] HE You-Zhao(何友昭) , XIN Wu-Er(徐五二) . Electroosmotic Pump with a Column Packing Porous Media, CN 972121269[P] , 1997
- [17] GUAN Ya-Feng(关亚凤) , CHEN Ling-Xin(陈令新) , MA Ji-Ping(马继平) , *et al.* . Microfluidic Electroosmotic Pump with High Pressure, CN 021513120[P] , 2002
- [18] YOU Hui-Yan(尤慧艳) , GUO Ming(郭明) , ZHANG Li-Hua(张丽华) , *et al.* . Chinese J. Chromatogr. (色谱)[J] , 2007 , **25**(3) : 435—436
- [19] Wallhagen K. , Unger K. K. , Heam M. T. W. . J. Chromatogr. A[J] , 2000 , **893** : 401—409
- [20] Zhang S. , Zhang J. , Horvath C. . J. Chromatogr. A[J] , 2001 , **914** : 189—200
- [21] Djordjevic N. M. , Fitzpatrick F. , Houdiere F. , *et al.* . J. Chromatogr. A[J] , 2000 , **887** : 245—252
- [22] CHEN Ling-Xin(陈令新) , GUAN Ya-Feng(关亚凤) . Chinese Journal of Analytical Chemistry(分析化学)[J] , 2003 , **31**(7) : 886—888

Liquid Transfer Characteristics in Complex Electroosmotic Pump System

ZHANG Wei-Bing^{1,2,4*} , YOU Hui-Yan^{2,3} , ZHANG Li-Hua² , ZHANG Yu-Kui²

(1. College of Chemical Engineering, Qiqihaer University, Qiqihaer 161006, China;

2. National Chromatographic R & A Center, Dalian Institute of Chemical Physics,
Chinese Academy of Sciences, Dalian 116011, China;

3. College of Environmental and Chemical Engineering, Dalian University, Dalian 116622, China;

4. College of Chemistry and Molecular Engineering, East China University of
Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract On the basis of the discussion for middle pressure-producing principle, the transfer characteristics for liquid in a new type of complex parallel, or series electroosmotic pump system was investigated. In a multi-series electroosmotic pump, the pressure of a pump can be elevated by increasing the progression of an electroosmotic pump or applied voltage. But it has disadvantage because of its limit in liquid transfer. In a multi parallel connection electroosmotic pump, the flux of a pump can also be elevated by increasing the progression of an electroosmotic pump or applied voltage. The system can be used in a wide range due to the fold of liquid flux. But it has disadvantage in controlling the operation condition because of its smaller linear range caused by Joule heat.

Keywords Electroosmotic pump; Pressure; Flow rate

(Ed. : A, G)