



Forschungszentrum Karlsruhe
in der Helmholtz-Gemeinschaft

Wissenschaftliche Berichte
FZKA 7172

**Ein Beitrag zu Modellierung
und Simulation von
elektrokinetischen
Transportprozessen in
mikrofluidischen Einheiten**

D. P. J. Barz

Institut für Kern- und Energietechnik
Programm Nano- und Mikrosysteme

September 2005

Forschungszentrum Karlsruhe

in der Helmholtz-Gemeinschaft

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 7172

Ein Beitrag zu Modellierung und Simulation
von elektrokinetischen Transportprozessen
in mikrofluidischen Einheiten

Dominik Peter Johannes Barz

Institut für Kern- und Energietechnik

Programm Nano- und Mikrosysteme

Von der Fakultät für Maschinenbau der Universität Karlsruhe (TH)

genehmigte Dissertation

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

2005

Impressum der Print-Ausgabe:

**Als Manuskript gedruckt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor**

**Forschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe**

**Mitglied der Hermann von Helmholtz-Gemeinschaft
Deutscher Forschungszentren (HGF)**

ISSN 0947-8620

urn:nbn:de:0005-071722

Ein Beitrag zu Modellierung und Simulation von elektrokinetischen Transportprozessen in mikrofluidischen Einheiten

Mittels elektrokinetischer Effekte lassen sich vielfältige mikrofluidische Aufgaben, wie Pumpen und Mischen von Flüssigkeiten, oder die Analyse von Mischungen (partiell) geladener Teilchen, realisieren. Dazu werden zunächst die entsprechenden strömungsmechanischen, elektrischen und physikochemischen Phänomene identifiziert und mathematisch formuliert. Um übermäßigen numerischen Aufwand zu vermeiden, werden mittels asymptotischer Methoden Übergangsbedingungen für die Strömung und das elektrische Potential abgeleitet. Die Verwendung der Übergangsbedingungen ersetzt die numerische Simulation der nicht neutralen elektrischen Doppelschicht an den Kanalwänden. Zur Berücksichtigung chemischer Reaktionen wird ein Verfahren entwickelt, welches vom chemischen Massenwirkungsgesetz ausgeht. Um die Anwendbarkeit der Modelle zu demonstrieren, werden Beispiele zu einer Mikro-Elektrophorese-Einheit und zu einem Mikromischer simuliert. Zur Modellverifikation werden die Ergebnisse der Simulation zur Mikro-Elektrophorese-Einheit mit entsprechenden Experimenten verglichen. Es zeigt sich eine gute Übereinstimmung zwischen Modell und Experiment.

Contribution to the modelling and simulation of electrokinetic transport processes in microfluidic devices

Various tasks within microfluidic applications, like pumping and mixing of liquids, or the analysis of mixtures (partially-) charged species, can be realized by electrokinetic effects. For that purpose, the appropriate fluid mechanical, electrical, and physicochemical phenomena have to be identified and mathematically formulated. To decrease the numerical costs, matching conditions for the flow and for the electrical potential are derived by means of asymptotic methods. The application of the matching conditions substitutes the numerical simulation of the non-neutral electrical double layer. A scheme based on the law of mass action allows for the consideration of chemical reactions. Several examples, as a micro-electrophoresis device and a micromixer, are simulated to demonstrate the applicability of the model. The simulations in the micro-electrophoresis device are compared against corresponding experiments. It turns out that the agreement between simulations and verification experiments is good.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Motivation	1
1.2	Literaturübersicht	4
2	Grundlagen zur Modellierung elektrokinetischer Effekte	7
2.1	Die elektrische Doppelschicht	7
2.1.1	Die Debye–Hückel–Approximation	10
2.1.2	Ladungsverteilung in der elektrischen Doppelschicht	11
2.2	Die Elektroosmose	13
2.2.1	Die Erhaltungsgleichungen der Elektroosmose	14
2.3	Die Elektrophorese	16
2.3.1	Die elektrophoretische Mobilität	16
2.3.2	Die Erhaltung der Ladung und der Stofftransport in einem Elektrolyt	18
2.4	Die elektrische Potentialverteilung	19
2.4.1	Potentialverteilung in einem Dielektrikum	20
2.4.2	Potentialverteilung in einem elektrischen Leiter	22
2.4.3	Diskussion	22
2.5	Chemische Aspekte	24
2.5.1	Chemie des Elektrolyts	24
2.5.2	Chemie der inaktiven Grenzflächen	27
2.5.3	Chemie der aktiven Grenzflächen	28
2.6	Energetische Aspekte	31
3	Simulation einer Mikro–Elektrophorese–Einheit	34
3.1	Die Mikro–Elektrophorese–Einheit	34
3.2	Formulierung der Bilanzgleichungen für Modell I	37
3.2.1	Sekundärströmungen	38
3.2.2	Mathematische Formulierung des elektrischen Potentials	40
3.2.3	Mathematische Formulierung der Elektroosmose	44
3.2.4	Mathematische Formulierung des Stofftransports	49
3.2.5	Mathematische Formulierung der Chemie	50
3.3	Numerische Simulation des Modells I	52
3.3.1	Numerisches Verfahren	52
3.3.2	Simulationsequenz und Randbedingungen	53
3.3.3	Abschätzung der Temperaturerhöhung	56
3.4	Simulationsergebnisse für das Modell I	57

3.4.1	Injektion	57
3.4.2	Trennung	62
3.4.3	Validierung anhand experimenteller Ergebnisse	64
3.5	Formulierung der Bilanzgleichungen für Modell II	66
3.5.1	Mathematische Formulierung des elektrischen Potentials und der Elektroosmose	66
3.5.2	Mathematische Formulierung des Stofftransports und der Chemie	68
3.6	Numerische Simulation des Modells II	70
3.7	Simulationsergebnisse für das Modell II	73
3.7.1	Injektion	73
3.7.2	Trennung	77
4	Simulation eines Mikromischers	82
4.1	Der Mikromischer	82
4.2	Numerische Simulation des Mischers I	84
4.2.1	Anfangs- und Randbedingungen	85
4.2.2	Simulationsergebnisse	86
4.3	Numerische Simulation des Mischers II	91
4.3.1	Anfangs- und Randbedingungen	92
4.3.2	Simulationsergebnisse	92
5	Zusammenfassung und Ausblick	95
	Literaturverzeichnis	98
A	Liste häufig verwendeter Symbole und Abkürzungen	103
B	Validierung anhand der Arbeiten von Kohlrausch	107
C	Softwareverifikation	110
D	Verifikation des chemischen Gleichgewichts-Ansatzes	114

Kapitel 1

Einleitung

1.1 Motivation

In den zurückliegenden Dekaden waren es ausschließlich elektronische Bauteile, die immer mehr miniaturisiert wurden und damit moderne Informationstechnologien ermöglichten. Dieser Trend zur Verkleinerung und Integration komplexer Systeme wird heutzutage auch auf mechanische und fluidmechanische Bauteile angewendet. Besonders in dem Bereich der (Bio-)Chemischen Analytik zeigt sich ein Bedarf nach schnelleren Analysemethoden, die aufgrund des steigenden Analyseaufkommens auch preisgünstig sein sollen. So erfordert beispielsweise die Entwicklung eines neuen Medikaments, bei einer durchschnittlichen Entwicklungszeit von 10 Jahren, Kosten von einigen 100 Millionen Euro. Ein beträchtlicher Anteil der Summe entsteht durch den hohen Verbrauch von Reagenzien (Gerlach und Guber (2002)). Auch in der klinischen Diagnostik besteht ein Bedarf an preiswerten Einmalprodukten, die bei häufigen Routinemessungen, wie z.B. Blutzucker, Drogennachweis oder Virentests, verwendet werden können (Ehrnström (2002)). Eine weitere potentielle Anwendung ist die Entschlüsselung von Genomen (DNA Sequencing). Hier müssen Aufgaben wie Vervielfältigung, Auftrennung und Analyse ausgeführt werden, um die Bestimmung genetischer Fingerabdrücke oder veränderter Zellen im Frühstadium einer Krankheit durchzuführen. Die Forderung nach einer raschen und effizienten Analyse von Strukturen und Funktionen, einhergehend mit minimalen Substanzmengen, läßt sich nur mit Hilfe der Mikrofluidik erfüllen (Pfohl und Herminghaus (2003)).

Die Mikrofluidik ist erst durch die Weiterentwicklung und Anwendung von herkömmlichen Fertigungsverfahren, wie z.B. Fräsen, Prägen, Ätzen oder Lithographie, auf den Mikromaßstab möglich geworden. Durch die Miniaturisierung, Parallelisierung und Automation einer hohen Anzahl von Prozessschritten wird versucht das Konzept der "totalen Analysensysteme (μ TAS)" zu verwirklichen. Bei diesem Konzept, auch "Lab on a chip" genannt, werden Mikrobauteile, wie z.B. Pumpen, Ventile, Trennsäulen und Detektoren, idealerweise auf einem Bauteil integriert angeordnet. Auf dem Bauteil müssen dann verschiedene Prozesse wie Fluidführung, Mischen, Trennen und Detektion verschiedener Spezies realisiert werden. Die neuen Verfahren sollen sich durch eine Reduktion des Probenvolumens auf Nano- und Pikoliter, verbesserte Trennleistungen, kürzere Analysezeiten und höhere Nachweissensivitäten für einzelne Substanzen auszeichnen. (Jakeway, de Mello und Russel (2000)).

Solche Systeme besitzen das Potential elektrokinetische Phänomene, z.B. Elektrophorese oder Elektroosmose, zum Transport und zur Präparation der Proben zu nutzen. Die elektrophoretische Auftrennung von Molekülen, mit anschließender op-

tischer oder elektrochemischer Detektion der Spezies, gehört zu den klassischen analytischen Methoden der Chemie und der Biotechnologie. Ihre Miniaturisierung ist vielversprechend. Elektrophorese gilt besonders bei der Trennung biologischer Substanzen, wie Proteinen oder Aminosäuren, aber auch von ganzen Zellen, als leistungsfähiges und schonendes Verfahren. Dabei wird, um den Trenneffekt zu erzielen, die unterschiedliche Geschwindigkeit elektrisch geladener Moleküle im elektrischen Feld ausgenutzt. Diese Geschwindigkeit wird in erster Linie von der Stärke des Felds und der elektrischen Mobilität der zu trennenden Teilchen beeinflusst. Die Elektrophorese wird oft als Gel-Elektrophorese betrieben. Durch Anlegen eines elektrischen Felds werden die elektrisch geladenen Moleküle durch ein Gel getrieben. Eine Problematik liegt in der inneren Morphologie des Gels. Makromoleküle, die besonders oft in der Biotechnologie vorkommen, passen nur schwer durch die Gele hindurch. Ein potentieller Ausweg besteht darin, die Makromoleküle in einer Flüssigkeit zu lösen und in einem mikrostrukturierten Kanalsystem zu trennen (Han und Craighead (2000)).

In der chemischen Analytik wird die Elektrophorese seit geraumer Zeit zur Ionenanalytik genutzt. Sie zeichnet sich im Vergleich zu chromatografischen Verfahren durch hohe Trennleistung, Schnelligkeit, niedrige absolute Nachweisgrenzen und durch das Entfallen zeitintensiver Probenvorbereitung aus. Eine Übersicht zur Ionenanalytik mittels verschiedener Elektrophoreseverfahren findet sich in den Artikeln von Fukushi, Takeda, Chayama und Wakida (1999) und Kaniansky, Masár, Marák und Bodor (1999). Bei der konventionellen Kapillar-Elektrophorese (CE) findet die Trennung in Kapillaren mit Durchmessern bis zu einem Millimeter statt. Hier ergeben sich Probleme bei der Injektion der Probe und durch die Wärme, die durch das angelegte elektrische Feld eingebracht wird. Die Wärmeabfuhr ist in den relativ großen Kapillaren niedrig, was zu einer Aufheizung des Probenträgerfluids führt. Diese Joulesche-Wärme verschlechtert somit die Trennleistung der Analyseeinheit (Grossman und Colburn (1992)). Eine Miniaturisierung auf ein mikrostrukturiertes Kanalsystem ist deshalb vorteilhaft. Durch das Ansteigen des Verhältnis Oberfläche zu Volumen ergibt sich eine bessere Wärmeabfuhr. Erste Arbeiten zur Elektrophorese in mikrostrukturierten Kanalsystemen sind von Manz, Harrison, Zhonghui, Luedi und Widmer (1992) veröffentlicht. Die Vielzahl der nachfolgenden wissenschaftlichen Veröffentlichungen zu der Thematik, zusammengefasst u.a. in einem Artikel von Bruin (2000), spiegelt die Relevanz dieser Methode wieder.

Durch das Anlegen des zur elektrophoretischen Trennung benötigten elektrischen Felds und bei Anwesenheit von elektrischen Ladungen im Trägerfluid kann sich ein weiterer elektrokinetischer Effekt einstellen. Durch die Elektroosmose wird das Trägerfluid in einer wandnahen Schicht angetrieben. Sind die Abmessungen des Kanals klein genug ($\lesssim 1\text{ mm}$), wird das Fluid über die ganze Kanalweite gefördert. Dieser Effekt kann zum Pumpen in “Lab on a chip”-Anwendungen genutzt werden. Die Gestaltung solcher Mikropumpen ändert sich im Vergleich zu konventionellen Konzepten drastisch. Es werden keine mechanischen Bauteile, wie Kolben und Ventile, benötigt. Die Herstellung von Pump- und Injektionssystemen für den Mikrobereich wird dadurch wesentlich vereinfacht (Zeng, Chen, Mikkelsen und Santiago (2001)).

Zusätzlich zu einer reinen Förderung von Flüssigkeiten ergeben sich auch neuartige Ansätze zur Vermischung verschiedener Substanzen. Verschiedene Entwürfe zu elektroosmotischen Mikromischern sind beispielsweise von Oddy, Santiago und Mikelsen (2001) und Meisel und Ehrhard (2005) erarbeitet worden.

Die Anwendung elektrokinetischer Transportprozesse ermöglicht eine Vielzahl von Möglichkeiten zu innovativen “Lab on a chip”-Konzepten. Es besteht daher ein Bedarf an Simulationen, die es erlauben Strömungs- und Stofftransportprozesse in solchen Einheiten vorherzusagen. Eine Literaturrecherche, deren Ergebnis im anschließenden Abschnitt dargestellt ist, zeigt eine Anzahl von Arbeiten auf dem Gebiet. Dabei kann festgestellt werden, daß drei Disziplinen, die Strömungsmechanik, die Elektrostatik bzw. -dynamik und die Chemie berücksichtigt werden müssen. Die Arbeiten fokussieren primär auf einzelne Schwerpunkte, wobei Aussagen zur Modellierung der elektrischen Aspekte am wenigsten vorhanden sind. Vorwiegend werden die Modelle und Simulationen unter fluiddynamischen Aspekten und unter Vernachlässigung der chemischen Aspekte erstellt. Alternativ liegt der Schwerpunkt der Betrachtungen auf den chemischen Aspekten, mit einer dürftigen strömungsmechanischen Modellierung. Das Ziel dieser Arbeit ist daher die Synthese aller Aspekte durch eine geeignete, alle physikochemischen Aspekte beinhaltende Modellbildung. Anhand von Simulationen kann so der Einfluss von (komplexen) Geometrien, von verschiedenen elektrischen Feldern oder von Stoffeigenschaften festgestellt werden; dies alles ohne Fertigung der mikrofluidischen Bauteile und ohne aufwendige Experimente. Mit den so gewonnenen Erkenntnissen sind Optimierungen schnell und kostengünstig möglich. Dazu muß eine Identifikation der wichtigsten physikalischen und chemischen Vorgänge in den Einheiten stattfinden. Dies führt zu einem Satz geeigneter Bilanzgleichungen, welche gegebenenfalls weiter abstrahiert und vereinfacht werden können. Ziel ist es dann, Simulationen durchzuführen, die einerseits eine genügende Genauigkeit erreichen und andererseits einen vertretbaren Rechenaufwand mit sich bringen. Die Bilanzgleichungen werden dazu in ein “Computational Fluid Dynamics (CFD)”-Programm implementiert. Die für diese Arbeit erstellten Modelle werden zur Simulation verschiedener “Lab on a chip”-Anwendungen herangezogen.

Zuerst wird eine Mikro-Elektrophorese-Einheit betrachtet. Die konventionelle Kapillar-Elektrophorese kann gut mit eindimensionalen Modellen angenähert werden. Auf Mikrochips herrschen jedoch in der Regel komplizierte Geometrien vor. Die elektroosmotischen und elektrophoretischen Geschwindigkeiten liegen überlagert vor. Strömungsfeld und Stofftransport können daher nicht mehr über eine eindimensionale Näherung beschrieben werden (Ermakov, Jacobson und Ramsey (2000)). Die Simulation einer vollständigen Mikro-Elektrophorese-Einheit benötigt, trotz der immer weiter fortschreitenden Rechnerentwicklung, sehr lange Rechenzeiten und ist, wenn überhaupt, nur zweidimensional möglich. Der Grund hierfür liegt in der Kopplung einer großen Anzahl von Gleichungen, welche die chemischen, elektrischen und fluiddynamischen Phänomene beschreiben. Unter gewissen Voraussetzungen wechselwirken die Phänomene jedoch nur einseitig miteinander und das Gleichungssystem

lässt sich entkoppeln. Die Simulation einer vollständigen Mikro-Elektrophorese-Einheit wird dann mit vertretbarem Aufwand möglich und die Ergebnisse werden mit Experimenten verglichen. Die Entkopplung limitiert jedoch die Anwendbarkeit des Modells. In einer Erweiterung wird das Modell modifiziert und die Prozesse in ausgewählten Geometrieabschnitten einer Mikro-Elektrophorese-Einheit werden vollständig gekoppelt berechnet. Um die Universalität des erweiterten Modells zu verdeutlichen, wird als zusätzliches Beispiel ein elektrisch erregter Mikromischer simuliert.

1.2 Literaturübersicht

Im Vorfeld dieser Arbeit wird ein Überblick über die maßgeblichen Forschungsbeiträge im Bereich der elektrokinetischen Transportprozesse gegeben. Der Überblick ist zeitlich gegliedert. Er beginnt mit den Anfängen im 19. Jahrhundert, als namhafte Naturwissenschaftler die Basis dieses Forschungsgebiets schufen und endet mit den für diese Arbeit relevanten Modellierungen und Simulationen.

Die ersten grundlegenden Untersuchungen elektrokinetischer Transportprozesse begannen durch die Experimente von Reuss zu Beginn des 19. Jahrhunderts. In diesen Experimenten wurde entdeckt, daß bei Anlegen eines elektrischen Felds an einen mit einer elektrolytischen Flüssigkeit gefüllten porösen Ton eine (elektroosmotische) Strömung induziert wird (Reuss (1809)). Die elektrophoretische Wanderung von Ionen beobachtete Hittorf (1853) in seinen Experimenten zur Elektrolyse. Der zu der Elektroosmose inverse Effekt des Strömungspotentials wurde im Jahr 1859 von Qíncke entdeckt. Dieser vermutete bereits die Existenz einer elektrischen Doppelschicht (Qíncke (1861)). Zwanzig Jahre später entwickelte Helmholtz seine Theorie der starren elektrischen Doppelschicht. Diese führte zur Entdeckung eines Zusammenhangs zwischen den elektrischen und den Strömungsparametern (Helmholtz (1879)). Grundlegende Charakteristika der Elektrophorese wurden von Kohlrausch (1897) mit seinen Überlegungen zu Konzentrationsverschiebungen durch Elektrolyse etabliert. Weitere Arbeiten von Smoluchowski (1903) führten zu einem einfachen Geschwindigkeitsgesetz in Kapillaren. Freundlich führte im Jahr 1909 den Begriff der Elektrokinetik ein; dieser wird auf alle physikalischen Phänomene angewandt, die auf die elektrische Doppelschicht zurückzuführen sind. In seinen Experimenten demonstrierte er, daß die zur Beschreibung der Elektroosmose übliche Proportionalitätskonstante, auch zur Bestimmung des Strömungspotentials angewendet werden kann (Freundlich (1909)). Die Helmholtzsche Modellvorstellung der starren elektrischen Doppelschicht erfuhr zu Beginn des 20. Jahrhunderts eine wesentliche Erweiterung. So wurde, unabhängig voneinander, die Theorie der diffusen Doppelschicht von Gouy (1910) und Chapman (1913) entwickelt. Diese wurde unter der Annahme geringer Oberflächenpotentiale (Debye-Hückel-Approximation) von Debye und Hückel (1923) in einer Art und Weise vereinfacht, die eine analytische Behandlung ermöglichte. Stern schuf, durch eine Kombination der Ansätze von Helmholtz und

Gouy bzw. Chapman, ein verbessertes Modell der elektrischen Doppelschicht. Das Stern-Modell besteht dementsprechend aus einer starren (adsorbierten) und einer beweglichen (diffusen) Schicht (Stern (1924)).

Im Jahr 1964 berechnen Burgreen und Nakache die Potentialverteilung in Kapillarspalten rechteckigen Querschnitts, ohne die Beschränkung auf geringe Oberflächenpotentiale (Debye-Hückel-Approximation). Ausgehend von der Stokes-Gleichung werden analytische Lösungen zum elektroosmotischen Geschwindigkeitsprofil und zum Strömungspotential abgeleitet (Burgreen und Nakache (1964)). Die gleichen Ansätze verwenden Rice und Whitehead (1965) zur Berechnung von Potentialverteilung, Geschwindigkeits- und Stromdichtefeld in einer zylindrischen Kapillare. Ein erstes einfaches eindimensionales Modell für beide elektrokinetischen Transportprozesse, also für Elektroosmose und Elektrophorese, präsentieren Jorgenson und Lukacs (1981). Sie finden heraus, daß die Trennleistung einer Kapillare ein Maximum erreicht, wenn die elektroosmotischen und elektrophoretischen Mobilitäten gleich groß, aber gegensätzlich gerichtet sind. Ein eindimensionales mathematisches Modell zur Elektrophorese erarbeiten Bier, Palusinski, Mosher und Saville (1983). Es beinhaltet den Stofftransport durch Elektrophorese und Diffusion und grundlegende Überlegungen zu den relevanten chemischen Aspekten. Dadurch besitzt dieses Modell eine breite Anwendbarkeit und erlaubt die Berechnung verschiedener Formen der Elektrophorese, z.B. der isoelektrischen Fokussierung oder der "Moving-boundary"-Elektrophorese. Das Modell wird nachfolgend von Saville und Palusinski (1986) um konvektive Transportprozesse erweitert und beispielhaft auf eine Isotachophorese angewendet. Den Einfluss der Erwärmung einer Kapillare durch das angelegte elektrische Feld (Joulesche-Wärme) wird in dem eindimensionalen Modell von Gobie und Ivoy (1990) berücksichtigt. Andreev und Lisin (1993) untersuchen mittels eines eindimensionalen Kapillar-Elektrophorese-Modells die Wirkung des elektroosmotischen Strömungsprofils auf die Trennleistung. Weitere eindimensionale Modellierungen und Simulationen zu verschiedenen Aspekten der Kapillar-Elektrophorese sind in den Artikeln von Schwer, Gäs, Lottspeich und Kenndler (1993), Schafer-Nielsen (1995) und Andreev, Dubrovsky und Stepanov (1997) aufgeführt.

Im Jahr 1998 erscheinen erste zweidimensionale numerische Simulationen von elektrokinetischen Transportprozessen in mikrostrukturierten Kanalsystemen. Das durch die Elektroosmose induzierte Strömungsfeld an der Kreuzung zweier Kanäle wird von Patankar und Hu (1998) für stationäre Zustände berechnet. Hierzu werden die Navier-Stokes-Gleichungen mit einem Coulomb-Term erweitert und die Ladungsverteilung in der elektrischen Doppelschicht wird mit der Debye-Hückel-Approximation angenähert. Es werden Berechnungen bei einer Variation der Reynolds-Zahl im Bereich $0,1 - 1000$ durchgeführt und deren Einfluss auf das Geschwindigkeits- und Stromlinienfeld gezeigt. Deshpande et al. simulieren die Elektroosmose und die Elektrophorese in einem geraden und in einem um 180 Grad umgelenkten Kanalabschnitt. Zur Modellierung der Elektroosmose wird eine Helmholtz-Smoluchowski-Näherung verwendet. Die Ergebnisse werden qualitativ mit Experimenten verglichen. Dazu wird die Flüssigkeit mittels eines Lasers lokal zum fluoreszieren gebracht.

Das Konzentrationsprofil wird zu verschiedenen Zeitpunkten visuell festgehalten (Deshpande, Ghaddar, Gilbert, St. John, Woudenberg, Connel, Molho, Herr, Mungal und Kenny (1998)). Eine Helmholtz–Smoluchowski–Näherung für die elektroosmotischen Vorgänge wird auch in der Simulation eines T-förmigen Kanalsystems mit zwei verschiedenen Spezies durch Ermakov, Jacobson und Ramsey (1998) verwendet. Eine andere Arbeit simuliert den elektroosmotischen Fluss in einer Kapillare bei ungleichmäßigem Wandpotential. Zum Vergleich werden Experimente mit einem Fluoreszenzfarbstoff durchgeführt. Die so visualisierten Geschwindigkeitsprofile zeigen über den kurzen Vergleichszeitraum gute Übereinstimmung (Herr, Molho und Santiago (2000)). Nach den Simulationen von Cummings, Griffiths, Nilson und Paul (2000) existiert unter gewissen Voraussetzungen eine Ähnlichkeit zwischen elektrischem Feld und elektroosmotischer Strömung. Dieser Zusammenhang zeigt sich bei der Berechnung einer Kreuzung und einer plötzlichen Erweiterung des Kanals. Bianchi, Ferrigno und Girault (2000) simulieren die Elektroosmose in einem T-Stück. Um die numerische Behandlung zu vereinfachen, wird die elektrische Grenzschicht auf eine unphysikalische Dimension vergrößert. In der Arbeit von Erickson und Li (2001) werden Berechnungen zur Elektroosmose vorgestellt, mit dem Ziel die elektrischen Eigenschaften der Kanalwände durch das Strömungspotential zu charakterisieren. Ein analytisches Modell zu elektroosmotischen Transportprozessen in einem zweidimensionalen geraden Kanal erarbeitet Santiago (2001). Mit diesem Modell untersucht er Anlaufvorgänge druckgetriebener Strömungen bei gleichzeitigem Anlegen eines elektrischen Felds. Conslik, McFerran, Zheng und Hansford (2002) simulieren Geschwindigkeits-, Konzentrations- und Potentialfelder in rechteckigen Kanälen, deren Höhe der Größenordnung der elektrischen Grenzschicht entspricht. Hu, Werner und Li (2003) berechnen elektrokinetische Transportprozesse in einem dreidimensionalen rauhen Kanalanschnitt. Bei großer Rauigkeit wird ein periodisches Druckfeld erzeugt, welches den Volumenstrom mindert. Lin, Wu und Fan (2004b) simulieren die Elektrophorese in einem T-förmigen Kanalsystem. Es werden verschiedene Anordnungen des elektrischen Felds berechnet, um die Injektion der Probe in den Trennkanal zu optimieren. Der Einfluß der Jouleschen-Wärme auf die Strömung in einer Mikro-Kapillaren wird durch die numerischen Berechnungen von Tang, Yang, Chai und Gong (2004) untersucht. Die Simulationen zeigen, daß bei hoher Feldstärke und großem Durchmesser der Kapillare, der Einfluß nicht vernachlässigbar ist. Lin, Storey, Oddy, Chuan-Hua und Santiago (2004a) propagieren in ihrer Arbeit über elektrokinetische Transportprozesse in Mikrokanälen eine Instabilität. Diese lässt sich zur schnellen Vermischung von Mikroströmungen mit kleinen Reynolds-Zahlen nutzen.

Kapitel 2

Grundlagen zur Modellierung elektrokinetischer Effekte

Der Begriff der Elektrokinetik wird im allgemeinen auf physikalische Phänomene angewandt, die auf die Existenz einer elektrischen Doppelschicht zurückzuführen sind. Dabei werden die Phänomene in vier Kategorien unterteilt (Shaw (1980)):

1. *Elektrosmose*

Bei Anlegen eines elektrischen Felds an einen mit einer elektrolytischen Flüssigkeit gefüllten Strömungskanal bildet sich, bei Vorhandensein von elektrischen Ladungsträgern an der Wand, die Elektrosmose aus. Die Flüssigkeit wird relativ zur Wand bewegt. Die erforderliche Kraft wird in einer dünnen wandnahen Schicht, der elektrischen Doppelschicht, induziert.

2. *Elektrophorese*

Wird ein elektrisches Feld an eine Flüssigkeit mit gelösten bzw. dispergierten elektrischen Ladungsträgern angelegt, so ist eine Wanderung der Ladungsträger relativ zur Flüssigkeit zu beobachten.

3. *Strömungspotential*

Das Strömungspotential ist eine elektrische Potentialdifferenz, die entsteht wenn eine elektrolytische Flüssigkeit an einer geladenen Oberfläche vorbeiströmt.

4. *Sedimentationspotential*

Bewegt sich aufgrund einer Volumenkraft ein gelöster bzw. dispergierter Ladungsträger relativ zu einer Flüssigkeit, so bildet sich eine mit Sedimentationspotential bezeichnete Potentialdifferenz aus.

In diesem Kapitel werden zuerst die physikalischen Grundlagen zum Verständnis der elektrokinetischen Effekte erläutert. So werden die elektrische Doppelschicht und eine Vereinfachung, die Debye–Hückel–Approximation, erläutert. Die Vorgänge, die in dieser Arbeit untersucht werden, beruhen auf der Existenz eines externen elektrischen Felds. Die Beschreibung der elektrokinetischen Effekte wird daher auf die Elektrosmose und die Elektrophorese beschränkt. Ein weiterer Aspekt in diesem Kapitel sind die Grundlagen zur Berechnung der extern induzierten elektrischen Potentialverteilung. Zusätzlich werden die im System vorhandenen chemischen Aspekte identifiziert.

2.1 Die elektrische Doppelschicht

Die elektrostatische Kraft, die auf eine leitfähige Flüssigkeit bzw. elektrisch geladene Partikel einwirkt, wird als Coulomb–Kraft bezeichnet. Sie ist die Folge eines von außen angelegten elektrischen Felds und/oder von elektrischen Ladungen, die an

der Grenzfläche Flüssigkeit–Festkörper vorliegen können. Ob hierbei der Festkörper eine stationäre oder mobile Phase ist, ist vorerst nicht von Interesse. Grenzflächen zeichnen sich in der Regel durch aktive und energiereiche Zentren aus, also durch besondere räumliche Eigenschaften und elektrische Ladungen. Die Ursachen dieser Zentren können in Fremdatomen, in Fehlatoemen, in der Gitterstruktur und in Gitterfehlern liegen. Eine weitere Ursache kann in verschiedenen Wechselwirkungen der Grenzfläche mit der angrenzenden Flüssigkeit liegen. Durch Lösen der Grenzflächenatome in der Flüssigkeit können, mittels Aufbruch von inter- bzw. intramolekularen Anziehungskräften, elektrische Oberflächenladungen entstehen. Hierbei zerfallen Bindungen zwischen Oberflächenmolekülen oder neutrale Moleküle bzw. Atome gehen in Lösung (Falbe und Regitz (1992)). Weiterhin kann es durch Adsorption von Ionen, die durch Eigendissoziation auch in reinem Wasser vorhanden sind, zu einer elektrischen Oberflächenladung des Festkörpers kommen. In Abhängigkeit der Konzentration der Ionen in der umgebenden Lösung und deren Tendenz zur Adsorption auf der Oberfläche ergibt sich ein Oberflächenpotential φ_O . Durch die Wechselwirkung des Oberflächenpotentials mit der Flüssigkeit bildet sich eine elektrische Grenzschicht, welche auch elektrische Doppelschicht (EDL) genannt wird (Hunter (1981)).

Für eine mathematische Beschreibung der elektrischen Doppelschicht, soll die Art der geladenen Teilchen auf Ionen beschränkt sein. Vorstellbar sind auch Doppelschichten bestehend aus geladenen, sehr kleinen Partikeln, wie z.B. Kolloiden, was jedoch nicht Gegenstand dieser Arbeit ist. Die Vorstellung vom Aufbau der Doppelschicht ist, daß es durch die Oberflächenladungen zu einer erhöhten Konzentration von entgegengesetzten Ladungsträgern (Gegenionen) im Bereich der Grenzfläche Festkörper/Flüssigkeit kommt. Das einfachste Modell der elektrischen Doppelschicht ist das sogenannte Helmholtz–Modell. Hier wird der Aufbau der Schicht mit einem Plattenkondensator verglichen. Jede Oberflächenladung wird durch ein unmittelbar angrenzendes Gegenion ausgeglichen. Die Gegenionen befinden sich folglich direkt in einer adsorbierten Schicht an der Oberfläche des Festkörpers. Das Oberflächenpotential fällt linear über die Schicht auf das Potential in der Flüssigkeit ab (Helmholtz (1879)). Ein anderes Modell ist das von Gouy (1910) und Chapman (1913), welches beide unabhängig voneinander entwickelten. In diesem Modell existiert die Vorstellung, daß sich die Gegenionen aufgrund der Wärmebewegung diffus im Raum verteilen und der Potentialabfall durch eine exponentielle Funktion beschrieben werden kann. Keines der beiden Modelle beschreibt die reale elektrische Doppelschicht adäquat. Stern (1924) kombinierte beide Modelle zum sogenannten Gouy–Chapman–Stern (GCS) Modell. Ein Teil der Gegenionen ist aufgrund der elektrischen Wechselwirkung fest an der Oberfläche des Festkörpers angeordnet und bildet die sogenannte Stern–Schicht mit dem zugehörigen Sternpotential φ_{Stern} . Darauf folgt eine Scherfläche mit eingeschränkt beweglichen Ionen. Die restlichen Gegenionen sind infolge der Wärmebewegung in einer Schicht diffus verteilt, die entsprechend diffuse Schicht genannt wird. Das Potential, das am Übergang Scher-/diffuse Schicht herrscht, bezeichnet man als Zeta–Potential. Die Konzentration der Gegenionen nimmt mit dem Abstand zur Oberfläche bis zur mittleren Konzentration in der

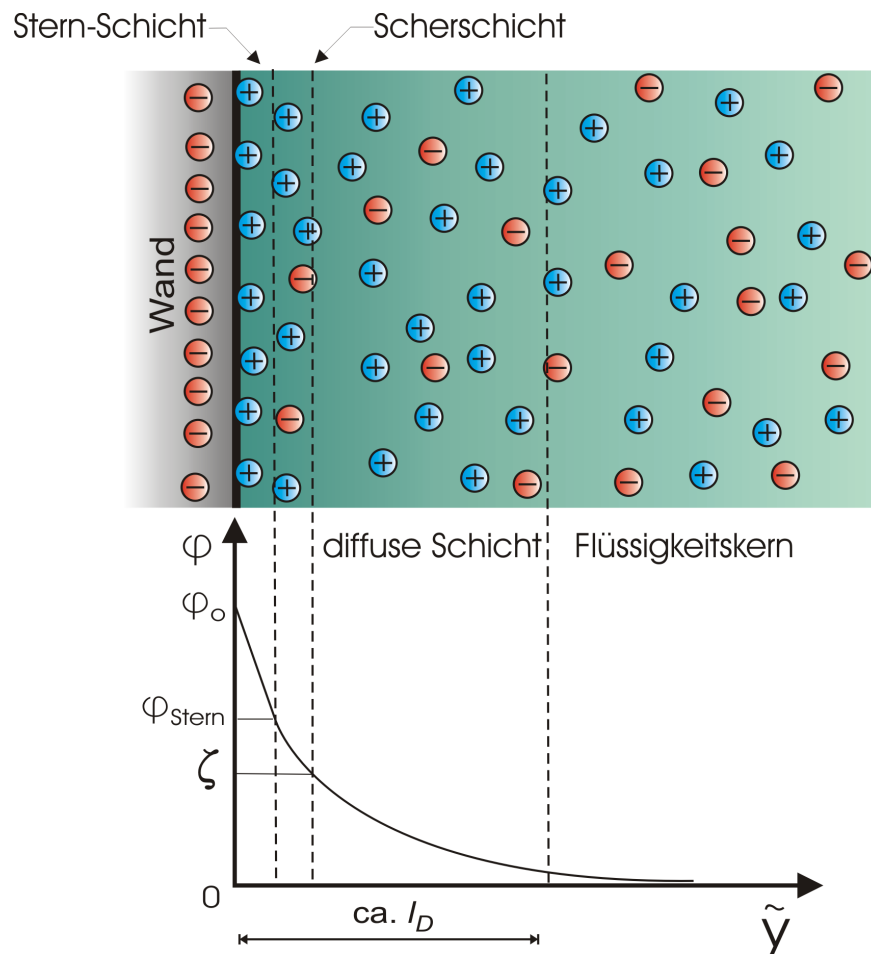


Abbildung 2.1: Schematische Abbildung des Aufbaus der elektrischen Doppelschicht.

Flüssigkeit ab. Die Konzentration der gleichsinnig geladenen Ionen steigt dementsprechend an, so daß außerhalb der Grenzschicht elektrische Neutralität im Kern der Flüssigkeit herrscht. Die Dicke der elektrischen Grenzschicht entspricht in etwa der Debye Länge l_D .

Wird nun ein elektrisches Feld tangential zu einem stationären Festkörper angelegt, so wandern die überschüssigen Ionen der EDL in eine Vorzugsrichtung und verursachen die Elektroosmose. Der Einfluß der EDL ist nicht auf die Elektroosmose begrenzt. Ist der Festkörper nicht stationär, sondern ein im Fluid bewegliches Teilchen mit partiellen Ladungen, z.B. ein dispergierter Partikel, ein Makromolekül oder ein Kolloid, so wird sich an der Grenzfläche zur Flüssigkeit auch eine EDL ausbilden. Diese wird dann, je nach Konfiguration, die Elektrophorese dieser Teilchen ermöglichen oder erschweren. Hier wird der Zusammenhang zwischen beiden elektrokinetischen Transportprozessen deutlich aufgezeigt. Beide hängen maßgeblich vom Vorhandensein einer elektrischen Doppelschicht ab und unterscheiden sich durch die Umkehr des Bezugssystems. Elektroosmose ist die Bewegung der flüssigen Phase relativ zur festen Phase (Wand). Die Elektrophorese ist die relative Bewegung der festen Phase (Partikel o.ä.) zur flüssigen Phase.

2.1.1 Die Debye–Hückel–Approximation

Um die elektrokinetischen Transportprozesse mathematisch zu erfassen, müssen verschiedene Zusammenhänge formuliert werden. Zur quantitativen Behandlung der interionischen quasi-stationären Wechselwirkung eignet sich allgemein die Poisson-Gleichung, welche den Zusammenhang zwischen Potential φ und elektrischer Ladungsdichte q beschreibt (Atkins (1996)). Es gilt

$$\nabla \cdot (\varepsilon_r \nabla \varphi) = -\frac{q}{\varepsilon_0}. \quad (2.1)$$

Dabei entspricht ε_0 der Dielektrizitätskonstante des Vakuums und ε_r der relativen Dielektrizitätszahl des Fluids. Die Ladungsdichte q bildet sich mit der Ionendichte n_i , der spezifischen Ladungszahl (Valenzzahl) z_i und der Elementarladung e zu

$$q = \sum_i z_i n_i e. \quad (2.2)$$

Man geht davon aus, daß die Ladungsdichte das Ergebnis der Konkurrenz zweier Effekte ist, und zwar der elektrostatischen Anziehungskraft der gegensätzlich geladenen Ionen und der diffusiven Wirkung der Wärmebewegung. Dabei wird die Anordnung der Ionen überwiegend durch die Wärmebewegung bestimmt. Es kann daher eine Boltzmann-Verteilung für die Ladungsdichte angesetzt werden, gemäß

$$q = e \sum_i z_i n_{i\infty} \exp\left(\frac{z_i e \varphi}{k_B T}\right). \quad (2.3)$$

Hierbei ist $n_{i\infty}$ die Ionendichte der Spezies i im von der EDL unbeeinflussten Flüssigkeitskern, k_B die Boltzmann-Konstante und T die absolute Temperatur. Die Annahme kann nur für die Betrachtung von verdünnten Lösungen vorgenommen werden, da die elektrostatischen Kräfte quadratisch mit dem Abstand abfallen und dann vernachlässigbar sind. Weiterhin soll die Annahme getroffen werden, daß die relative Dielektrizitätszahl im Fluid konstant ist. Dies ist für viele Flüssigkeiten der Fall, da die Dielektrizitätszahl sich bei maßvollen Konzentrationsänderungen der Inhaltsstoffe kaum ändert. Wird nun Gleichung (2.3) in Gleichung (2.1) eingesetzt, entsteht eine nichtlineare Differentialgleichung 2. Ordnung, gemäß

$$\Delta \varphi = -\frac{e}{\varepsilon_r \varepsilon_0} \sum_i z_i n_{i\infty} \exp\left(\frac{z_i e \varphi}{k_B T}\right). \quad (2.4)$$

Falls die elektrostatische Energie zwischen den Ionen viel kleiner als die thermische Bewegungsenergie ist, d.h. $z_i e \varphi / (k_B T) \ll 1$, kann eine Linearisierung des Exponentialausdrucks durch eine Reihenentwicklung vorgenommen werden. Dieser Ansatz wird als Debye–Hückel–Approximation bezeichnet (Debye und Hückel (1923)). Für eine elektrolytische Lösung bei $T = 293 \text{ K}$, die nur monovalente ($z = 1$) Ladungsträger enthält, ergibt sich ein maximales Potential von $\varphi = 25 \text{ mV}$ bis zu dem die Debye–Hückel–Approximation zulässig ist. Ferner kann trotz der Ladungsverschiebung in die Grenzschicht, das Innere der Flüssigkeit (Flüssigkeitskern) als elektrisch neutral angesehen werden. Folglich ergibt sich mit

$$\sum_i z_i n_{i\infty} \simeq 0 \quad (2.5)$$

eine linearisierte Poisson–Gleichung, die sogenannte Debye–Hückel–Approximation

$$\Delta\varphi = \frac{e^2 \sum_i z_i^2 n_{i\infty}}{\varepsilon_0 \varepsilon_r k_B T} \varphi. \quad (2.6)$$

Die Koeffizienten lassen sich zu der sogenannten Abschirmkonstanten κ zusammenfassen, gemäß

$$\kappa^2 = \frac{e^2 \sum_i z_i^2 n_{i\infty}}{\varepsilon_0 \varepsilon_r k_B T}. \quad (2.7)$$

$1/\kappa$ hat die Dimension einer Länge und ist die ungefähre Dicke der Doppelschicht l_D . Durch einige Umformungen und durch Einführung der Ionenstärke I erhält man einen Zusammenhang, mit dem die Debye–Länge mittels leicht zu messender physikalischer Größen zu berechnen ist (Atkins (1996)),

$$l_D = \sqrt{\frac{\varepsilon_r \varepsilon_0 R T}{2 F^2 I c^\ominus}}. \quad (2.8)$$

Hierbei ist R die universelle Gaskonstante, F die Faraday–Konstante und c^\ominus die molare Konzentration der Lösung im Standardzustand. Die Ionenstärke I ist ein dimensionsloser Kennwert um die Auswirkungen der Konzentrationen c_i aller Kationen- und Anionenarten in einer Lösung zu berücksichtigen. Die Berechnung der Ionenstärke wird in Kapitel 2.5 erläutert.

2.1.2 Ladungsverteilung in der elektrischen Doppelschicht

Ausgehend von der Debye–Hückel–Approximation soll eine Formulierung für die Verteilung der Ladungsdichte in der elektrischen Doppelschicht abgeleitet werden. Mit der Vereinfachung, daß das Potential φ nur von der wandnormalen Koordinate \tilde{y} abhängt, läßt sich eine allgemeine Lösung für Gleichung (2.6) finden, gemäß

$$\varphi(\tilde{y}) = C_1 \exp\left(\frac{-\tilde{y}}{l_D}\right) + C_2 \exp\left(\frac{\tilde{y}}{l_D}\right). \quad (2.9)$$

Bei der Formulierung der Randbedingungen wird berücksichtigt, daß in der Annahme einer Boltzmann–Verteilung eine adsorbierte Scher– bzw. Sternschicht nicht beinhaltet sein kann. Dazu wird von den Randbedingungen ausgegangen, die durch Janssens–Maenhout und Schulenberg (2003) formuliert werden. In unendlicher Entfernung zur Wand fällt das Potential auf null ab, gemäß

$$\varphi(\tilde{y} \rightarrow \infty) = 0. \quad (2.10)$$

An der Wand wird ein elektrisches Feld

$$\vec{E}_{i,\tilde{y}}(\tilde{y} = 0) = -\frac{d\varphi(\tilde{y} = 0)}{d\tilde{y}} = \frac{-q_w}{\varepsilon_r \varepsilon_0} \quad (2.11)$$

normal zur Wand durch die Wandladungsdichte q_w induziert. In der zitierten Arbeit dienen die Randbedingungen zur Integration der nichtlinearisierten Poisson–Gleichung. Die Lösung dieser beschreibt, ausgehend vom Oberflächenpotential φ_o ,

den quasi-linearen Abfall in Stern- und Scherschicht genauer als die Debye-Hückel-Approximation. Zur Beschreibung der Elektroosmose sind nur die frei beweglichen Ladungsträger in der EDL relevant. Daher soll die Wand gedanklich bis zur Scherschicht ausgedehnt werden. Dadurch wird die reale Wandladungsdichte vermindert und es ist möglich, eine scheinbare Wandladungsdichte $q_\zeta < q_w$ an der Scherfläche zu definieren (Barz und Ehrhard (2005)). Diese Vorgehensweise hat den weiteren Vorteil, daß man vom kleineren Zeta-Potential anstatt vom Oberflächenpotential ausgeht. Dadurch ist die Linearisierung der Poisson-Gleichung in den meisten praktischen Anwendungsfällen gerechtfertigt. Letztendlich wird in dieser Arbeit ein empirischer Zusammenhang für die Bestimmung des Zeta-Potentials benutzt. Die Auswertung der dazu durchgeführten Experimente beruht auf der Debye-Hückel-Approximation. Das Verwenden der Lösung der nichtlinearisierten Gleichung, in Zusammenhang mit so gewonnenen Parametern, bringt keine Verbesserung. Daher wird konsequenterweise bei der weiteren Modellierung die Debye-Hückel-Approximation angewendet. Mit Ersetzen von q_w durch q_ζ in der Randbedingung Gleichung (2.11) ergibt sich die Lösung des Potentialverlaufes in der diffusen Schicht zu

$$\varphi(\tilde{y}) = \frac{-q_\zeta l_D}{\varepsilon_r \varepsilon_0} \exp\left(\frac{-\tilde{y}}{l_D}\right). \quad (2.12)$$

Durch zweimaliges Differenzieren und Einsetzen von Gleichung (2.12) in Gleichung (2.1) erhalten wir als Lösung für die Verteilung der Ladungsdichte

$$q(\tilde{y}) = \frac{q_\zeta}{l_D} \exp\left(\frac{-\tilde{y}}{l_D}\right). \quad (2.13)$$

Die scheinbare Wandladungsdichte kann dann mittels Gleichung (2.12) zu

$$q_\zeta = \frac{-\zeta \varepsilon_r \varepsilon_0}{l_D} \quad (2.14)$$

bestimmt werden.

Bis hierhin wird der Einfluss eines angelegten elektrischen Felds auf die EDL nicht berücksichtigt. Eine Abschätzung dazu liefern Hu et al. (2003). Diese gehen von einem untypisch hohen Wert von ca. 100 mV für das Zeta-Potential aus. Mit einer zugehörigen Debye-Länge von 10 nm existiert eine elektrische Feldstärke in der Größenordnung von $\vec{E}_{i,\tilde{y}} = 10^4 \text{ kV/m}$ in der elektrischen Grenzschicht. Solange das angelegte elektrische Feld kleiner als der so gewonnene Wert ist, kann von einer Unabhängigkeit der Ladungsverteilung in der EDL vom externen Feld ausgegangen werden.

Im Modell der elektrischen Doppelschicht wird für die Verteilung der Ionen ein Gleichgewichtszustand angenommen. Eine Störung der Gleichgewichtsverteilung wird dementsprechend durch diffusive Vorgänge ausgeglichen. Die Zeitskala für die Wiederanordnung von Ladungen in der EDL ist demnach

$$t_{EDL} = l_D^2 / D. \quad (2.15)$$

Mit einer typischen Diffusivität von $D = 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ und $l_D = 10 \text{ nm}$ ergibt sich eine typische Zeitskala von $t_{EDL} = 10^{-7} \text{ s}$. Bei noch folgenden Abschätzungen wird festgestellt, daß die Zeitskalen der anderen Transportprozesse wesentlich langsamer sind. Die Annahme des Gleichgewichtszustands erscheint damit gerechtfertigt. Ähnliche Schlüsse lassen sich aus der Arbeit von Erickson und Li (2002) entnehmen. Diese simulieren eine druckgetriebene Strömung in einem Mikrokanal und deren Auswirkung auf die EDL bei heterogenen Oberflächeneigenschaften. Bis zu einer Reynolds-Zahl von $Re = 1$, bezogen auf den hydraulischen Kanaldurchmesser, sind die Vorgänge in der EDL von der Diffusion dominiert. Signifikante konvektive Effekte, die zu einer Abweichung der Boltzmann-Verteilung führen, werden erst bei einer Reynolds-Zahl $Re = 10$ gefunden.

Zusammenfassend ergeben sich folgende Einschränkungen für die Anwendung von Gleichung (2.13) zur Beschreibung der Ladungsverteilung in der EDL:

- i) Die Ladungsträger müssen einen großen Abstand zueinander besitzen, was nur in hinreichend verdünnten Lösungen der Fall ist.
- ii) Das Zeta-Potential sollte bei Verwendung des Debye-Hückel-Ansatzes nur ca. 25 mV betragen. Jedoch finden verschiedene Arbeiten zur Elektroosmose, wie Hu, Harrison und Masliyah (1999) und Kang und Yang (2002), gute Übereinstimmung auch bei höheren Potentialen. Voraussetzung ist jedoch ein Verhältnis von Kanaldurchmesser zur Debye-Länge größer als 10. Kirby und Hasselbrink jr. (2004a) geben den Fehler kleiner als 10 %, bei einem Zeta-Potential von 100 mV , an. Diese Angabe bezieht sich auf den Vergleich einer Debye-Hückel-Approximation mit der exakten Lösung für eine unendlich ausgedehnte Platte.
- iii) Es wird eine eindimensionale Ladungsverteilung in der EDL angenommen. Diese Näherung soll auch für zweidimensionale Geometrien gelten. Dazu müssen Übergänge genügend glatt verlaufen, also keine Unstetigkeiten aufweisen.
- iv) Das angelegte elektrische Feld sollte wesentlich kleiner als das selbstinduzierte elektrische Feld in der EDL sein.
- v) Konvektive Vorgänge dürfen den Gleichgewichtszustand in der EDL nicht beeinflussen. Alle anderen relevanten Transportprozesse sollen eine größere charakteristische Zeitskala als die diffusive Wiederanordnung der EDL besitzen. Bei einer Konvektion in einem Mikrokanal sollte die Reynolds-Zahl $Re < 10$ sein.
- vi) Etwaige Effekte, wie Strömungspotential oder Sedimentationspotential, werden vernachlässigt. Die resultierenden Potentialdifferenzen sind um Größenordnungen kleiner als die angelegten Potentialdifferenzen.

2.2 Die Elektroosmose

Die Elektroosmose ist die Migration der Ladungsträger in der elektrischen Doppelschicht relativ zu einer elektrisch geladenen Oberfläche. Abbildung 2.2 zeigt schematisch die Vorgänge der Elektroosmose in einem Mikrokanal. Ausgehend von den elektrischen Ladungen an der Kanalwand, bildet sich die elektrische Doppelschicht aus. In der Doppelschicht herrscht ein Überschuss an Ionen einer Ladungsart. Wird

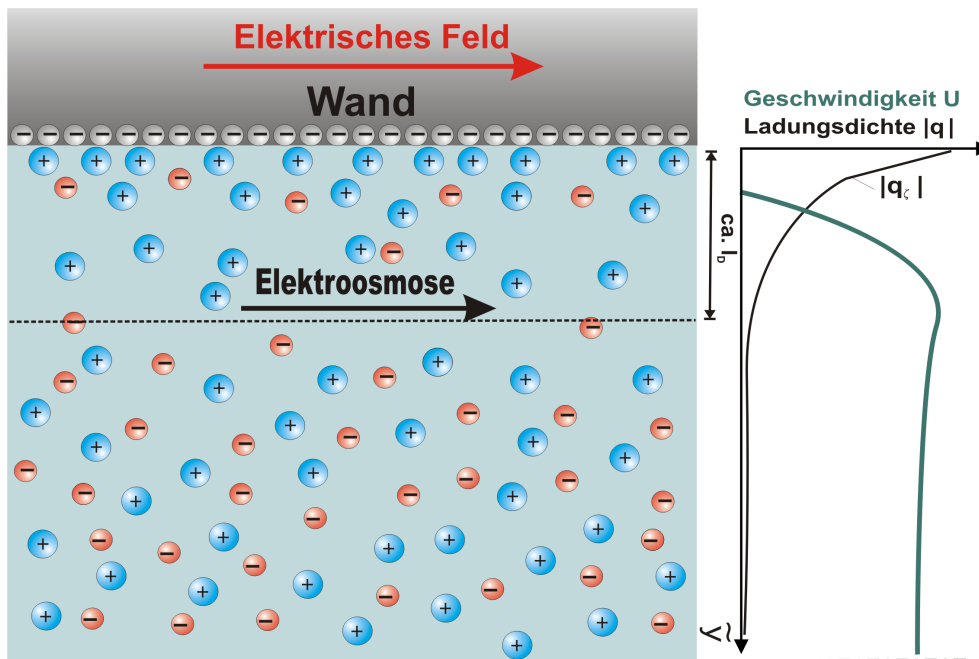


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der Elektroosmose in einem Mikrokanal.

nun ein tangenciales elektrisches Feld an den Kanal angelegt, dann bewegen sich die Ionen im Fluid aufgrund einer Coulomb-Kraft in eine Vorzugsrichtung. Kationen bewegen sich mit der und Anionen gegen die Richtung des elektrischen Felds. Die Ionen sind hydratisiert und ziehen andere Moleküle aufgrund viskoser Wechselwirkungen mit. Durch den Überschuss an Ionen einer Ladungsart wird also die gesamte Schicht bewegt. Außerhalb der Grenzschicht ist die Konzentration positiver und negativer Ladungsträger im Mittel gleich (Elektroneutralität). Die Flüsse der Ionen im Flüssigkeitskern heben sich daher im Mittel auf. Ist die Geometrie von kleinen Abmessungen, z.B. eine Kapillare oder ein Mikrokanal im Bereich einiger $100 \mu\text{m}$, so stellt sich aufgrund der Bewegung in der EDL ein Transport der Flüssigkeit über den gesamten Durchmesser ein. Im Gegensatz zu einer druckgetriebenen Strömung, ergibt sich in einem geraden Kanal bei eingelaufener Strömung kein parabelförmiges Geschwindigkeitsprofil. Die Flüssigkeit wird vielmehr, ausgehend von der Haftbedingung an der Wand, in der dünnen Doppelschicht beschleunigt. Zur Kanalmitte ist eine, meist geringe, Abnahme der Geschwindigkeit festzustellen. Diese Abnahme ist direkt gekoppelt mit den Verlusten, die im Kanal überwunden werden müssen.

2.2.1 Die Erhaltungsgleichungen der Elektroosmose

Zur numerischen Simulation der Elektroosmose muß ein geeigneter Satz von Erhaltungsgleichungen gefunden werden, der die physikalischen Hintergründe adäquat beschreibt. Im Vorfeld müssen dazu einige Annahmen getroffen werden. Da mikrofluidische Systeme Konzentrations- und Temperaturänderungen aufweisen können, werden noch spezifische Abhängigkeiten einiger Stoffgrößen aufgeführt. Im Vorfeld soll jedoch davon ausgegangen werden, daß Änderungen von Dichte und Viskosität gering sind.

Die Flüssigkeit wird daher als inkompressibles und Newtonsches Medium betrachtet. Ferner kann davon ausgegangen werden, daß in einem Mikrokanal die Gravitation keine Bedeutung hat. Die elektrischen Felder bewirken in einem differentiell kleinen Volumen dV die zusätzliche elektrische Volumenkraft

$$\vec{F}_{el} = q\vec{E}dV. \quad (2.16)$$

Die Gleichungen der Impulserhaltung werden daher um diesen Coulomb-Term erweitert (Hunter (1981)). Zur Vereinfachung wird im weiteren Gebrauch von dem Zusammenhang

$$\vec{E} = -\nabla\varphi \quad (2.17)$$

zwischen elektrischem Potential und elektrischem Feld gemacht. Elektrische Ströme sind, aufgrund der Beschränkung auf verdünnte Lösungen, gering. Daher werden auch Lorentz-Kräfte vernachlässigt. Unter diesen Voraussetzungen ergeben sich zur Beschreibung der Elektroosmose die Navier-Stokes-Gleichungen zu

$$\nabla \cdot \vec{v} = 0, \quad (2.18)$$

$$\rho\left[\frac{\partial\vec{v}}{\partial t} + (\vec{v} \cdot \nabla)\vec{v}\right] = -\nabla p + \mu\Delta\vec{v} - q\nabla\varphi. \quad (2.19)$$

Hierin ist \vec{v} der Geschwindigkeitsvektor im Fluid, ∇p der Druckgradient und μ die dynamische Viskosität. Im Kapitel 2.1.1 wurde durch Gleichung (2.2) ein Zusammenhang zwischen Ladungsdichte q und der Ionendichte dargestellt. Unter Verwendung einer volumenspezifischen molaren Konzentration (Molarität) und der Faraday-Konstante ergibt sich dieser zu

$$q = F \sum_i z_i c_i. \quad (2.20)$$

Gleichung (2.20) besagt, daß man zur Beschreibung der Ladungsverteilung das Konzentrationsfeld benötigt. In Kapitel 2.3 wird daher die Vorgehensweise zur Herleitung einer Transportgleichung in einem elektrolytischen System gezeigt. Vorteilhafter bei einer numerischen Simulation der Elektroosmose erweist sich jedoch die Anwendung der Debye-Hückel-Approximation (2.13), wie in Kapitel 3.2 noch erläutert wird.

Auch hier soll eine Abschätzung der charakteristischen Zeitskala erfolgen. Die Zeitskala für die elektroosmotischen Vorgänge wird zu

$$t_{EOF} = \frac{d_0}{v_{EOF}} \quad (2.21)$$

angenommen. Typische elektroosmotische Geschwindigkeiten liegen bei $v_{EOF} \sim 1 \text{ mm/s}$. Als charakteristische Länge d_0 bei der Elektroosmose kann die Weite eines Mikrokanals dienen. Bei einer typischen Abmessung von $d_0 \sim 100 \mu\text{m}$ ergibt sich die Zeitskala der Elektroosmose zu $t_{EOF} \sim 0,1 \text{ s}$.

2.3 Die Elektrophorese

Bei der Elektrophorese finden allgemein die gleichen Prinzipien zum Ladungstransport Anwendung wie bei der Elektroosmose. Bei der Elektrophorese bildet, im Gegensatz zur Elektroosmose, jedoch die mobile Phase eine elektrische Grenzschicht aus. Die Migration von Ladungsträgern in der elektrischen Grenzschicht bezeichnet man als Elektroosmose. Migrieren die gleichen Ladungsträger im Flüssigkeitskern, wird der Vorgang als Elektrophorese bezeichnet. Im folgendem sollen die Prinzipien der Elektrophorese zur besseren Anschaulichkeit anhand eines elektrisch geladenen, dispergierten Partikels dargestellt werden. Die Aussagen, die zum Partikel gemacht werden, lassen sich auch auf gelöste Ladungsträger, wie Ionen, übertragen. Eine EDL mit Stern- und Scherschicht wird sich jedoch nur ausbilden, wenn das zentrale Ion sehr viel größer als die umgebenden Ionen ist. Bei gleichen Größenordnungen akkumulieren sich die gegensätzlich geladenen Ionen nur als diffuse Hülle um das zentrale Ion. Der chemische Terminus hierfür lautet "Ionen-Atmosphäre". Die EDL bzw. die Ionen-Atmosphäre ist ein wichtiger Parameter zur Bestimmung der Mobilität eines elektrisch geladenen Partikels bzw. Ions. Diese wird im weiteren vorgestellt. Im Anschluss wird, ausgehend von einer Ladungsbilanz, eine Stofftransportgleichung hergeleitet, welche die Elektrophorese berücksichtigt.

2.3.1 Die elektrophoretische Mobilität

Abbildung 2.3A zeigt schematisch einen Partikel, der in einer Flüssigkeit dispergiert ist, ohne Einfluss eines äußeren elektrischen Potentialgradienten. Der Partikel

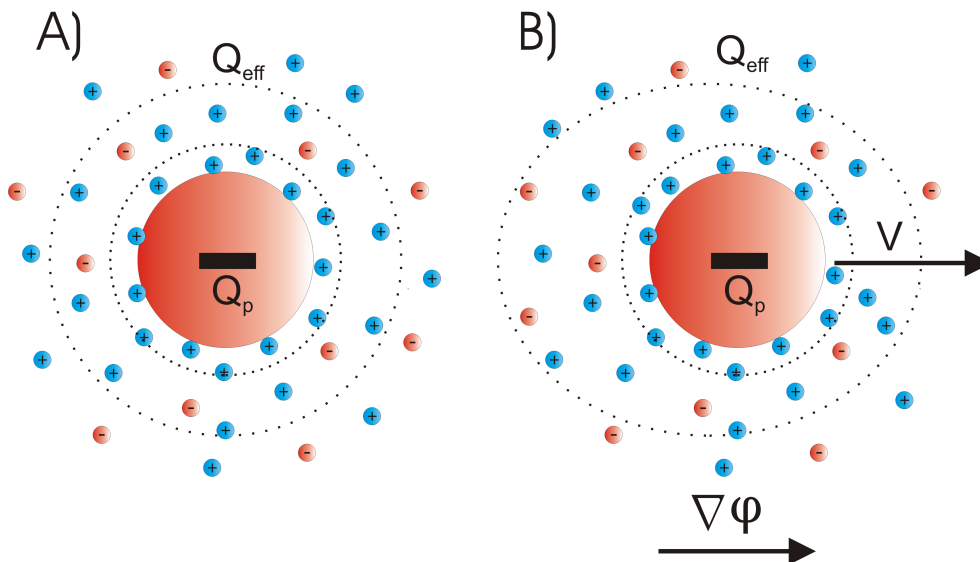


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung eines elektrisch geladenen Partikels mit und ohne Einwirkung eines externen elektrischen Potentialgradienten.

besitzt eine integrale elektrische Ladung Q_p (Zentralladung). Die Ladung verursacht die Ausbildung einer Stern-, einer Scher- und einer diffusen Schicht, wie sie

in Kapitel 2.1 beschrieben sind. Dadurch wird die Zentralladung auf eine effektive Ladung Q_{eff} reduziert. Die Ladung des Partikels wird durch die Doppelschicht "abgeschirmt" (Atkins (1996)). Durch Anwendung von Gleichung (2.1) in Kugelkoordinaten und der Annahme, daß die EDL groß im Vergleich zum Partikel ist, lässt sich die effektive Ladung zu

$$Q_{eff} = Q_p \frac{1}{1 + \kappa R_p} \quad (2.22)$$

bestimmen, wobei R_p der Radius des Partikels ist (Grossman und Colburn (1992)).

Die Situation beim Anlegen eines externen Potentialgradienten zeigt Abbildung 2.3B. Der Partikel erfährt eine Coulomb-Kraft, gemäß Gleichung (2.16). Die Coulomb-Kraft verursacht die Bewegung des Partikels und dadurch eine Reibungskraft. Diese besitzt im stationären Zustand den gleichen Betrag und ist proportional f zur Partikelgeschwindigkeit \vec{v} , gemäß

$$f\vec{v} = -Q_{eff}\nabla\varphi. \quad (2.23)$$

Durch die konträre Bewegungsrichtung der Gegenionen und durch Reibungskräfte erfährt die elektrische Doppelschicht eine Verzerrung. Dies hat wiederum Einfluß auf die Abschirmung der Zentralladung. Man spricht von einem Relaxations-Effekt. Ausgehend von der Zeitskala für die Wiederanordnung der EDL Gleichung (2.15) und der viskosen Zeitskala der Partikelumströmung

$$t_U = \frac{(2R_p)^2}{\nu} \sim \frac{(10^{-10}m)^2}{10^{-6}m^2/s} = 10^{-14}s, \quad (2.24)$$

kann man ableiten, daß $t_{EDL} \gg t_U$ ist. Es kann daher keine symmetrische Hülle angesetzt werden. Auch bei komplexen Molekül-Ionen oder bei nichtkugelförmigen Partikeln ist die effektive Ladungsdichte und die Proportionalitätskonstante nicht einfach zu bestimmen. Dies führt zu komplizierten Modellannahmen. Als Literaturquelle zu weiterführenden Arbeiten sei Hunter (1981) empfohlen.

In der Praxis begnügt man sich damit, eine elektrophoretische Mobilität λ gemäß

$$\lambda = \frac{Q_{eff}}{f} \quad (2.25)$$

zu definieren und experimentell zu bestimmen. Sind die geladenen Teilchen kleine und gelöste Ionen, kann man deren Migration als gerichtete Diffusion im elektrischen Feld auffassen. Mit Gleichung (2.25) und dem 1. Fickschen Gesetzes kann man die Einstein Beziehung

$$\lambda = \frac{zFD}{RT} \quad (2.26)$$

zwischen Mobilität und Diffusionskoeffizienten D herleiten. Gleichung (2.26) ist gültig in ideal verdünnter Lösung ($I = 0$), stellt aber bei geringen Konzentrationen eine akzeptable Näherung dar (Atkins (1996)). Hier bleibt anzumerken, daß in

der chemisch geprägten Literatur nur experimentell bestimmte absolute Werte von λ und in der Einstein-Beziehung der Betrag der Ladungszahl $|z|$ verwendet wird. Dies führt dazu, daß je nach Ladung die Richtung der Elektrophorese nicht korrekt beschrieben wird.

Das Verhalten in realer Lösung kann durch empirische Korrektur-Ansätze beschrieben werden. Als zweckmäßige Einflußgrößen haben sich hier die Ionenstärke I der Lösung und die Ladungszahl z des Ions erwiesen. Friedl, Reijenga und Kenndler (1995) leiten als Korrekturfaktor den Exponentialansatz

$$\lambda = \lambda_0 \exp(-a\sqrt{zI}) \quad (2.27)$$

ab. Hierbei ist λ_0 die Mobilität in ideal verdünnter Lösung und a ein experimentell bestimmter Parameter.

Unterschiedliche Stoffe besitzen also unterschiedliche Mobilitäten, und damit verschiedene Wanderungsgeschwindigkeiten im elektrischen Feld. Dieser Effekt wird in der chemischen Analytik zur Auftrennung von Ionengemischen, von verschiedenen Molekülarten oder von verschiedenen dispergierten Partikeln genutzt. In dieser Arbeit sind die elektrophoretischen Transportprozesse auf Ionen beschränkt. Das ergibt den Vorteil, daß der Stofftransport als elektrischer Strom aufgefasst werden kann. Wenn in einem Medium ein elektrischer Strom durch die Bewegung von Ionen erfolgen kann, so bezeichnet man das Medium als Elektrolyt. Elektrolyte können vielfältiger Natur sein, z.B. Lösungen von Salzen, Säuren, Basen, Salzschnmelzen oder feste Ionenleiter (Oxide, Polymere). Die Verwendung des Begriffes Elektrolyt bezieht sich in dieser Arbeit jedoch nur auf wäßrige Lösungen.

2.3.2 Die Erhaltung der Ladung und der Stofftransport in einem Elektrolyt

Zur Simulation elektrophoretischer Vorgänge muß eine bilanzfähige Stofftransportgleichung erstellt werden. Diese muß nicht nur die konvektiven und diffusiven Transportprozesse beinhalten, sondern auch den Prozess der Migration. Dazu kann eine Verknüpfung zwischen dem Stofftransport und dem Ladungstransport genutzt werden (Probstein (1994)). In einem differentiell kleinen Kontrollvolumen ist die zeitliche Änderung der elektrischen Ladungsdichte q gleich der Divergenz der Stromdichte \vec{j} plus einem allgemeinem Quell- bzw. Senkenterm; dieser dient der Beschreibung chemischer Reaktionen r , welche beispielsweise an Elektroden stattfinden können. Es gilt demnach

$$\frac{\partial q}{\partial t} = -\nabla \cdot \vec{j} + r. \quad (2.28)$$

In verdünnten, leitfähigen Lösungen kann die Stromdichte als lineare Überlagerung der konvektiven, diffusiven und migrativen Anteile aller elektrisch geladenen Spezies i beschrieben werden, gemäß

$$\vec{j} = F \sum_i z_i c_i \vec{v} - F \sum_i z_i D_i \nabla c_i - \sigma \nabla \varphi. \quad (2.29)$$

Diese Relation wird als Nernst–Planck–Gleichung bezeichnet. Hierin ist σ die spezifische elektrische Leitfähigkeit. Zur Bestimmung dieser wird wieder das Konzept der elektrophoretischen Mobilität herangezogen und es ergibt sich

$$\sigma = F \sum_i z_i \lambda_i c_i. \quad (2.30)$$

Durch Einsetzen der Gleichungen (2.29) und (2.30) in Gleichung (2.28) ergibt sich somit eine partielle Differentialgleichung zum Ladungserhalt in einem elektrolytischen System zu

$$\frac{\partial q}{\partial t} = -\nabla \cdot \left(F \sum_i z_i c_i \vec{v} - F \sum_i z_i D_i \nabla c_i - F \sum_i z_i \lambda_i c_i \nabla \varphi \right) + r. \quad (2.31)$$

Zieht man weiterhin den Zusammenhang zwischen Konzentration und Ladungsdichte in Gleichung (2.20) hinzu, ergibt sich eine Stofftransportgleichung für jede einzelne Spezies i in der Form

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\nabla \cdot \left(c_i \vec{v} - D_i \nabla c_i - \lambda_i c_i \nabla \varphi \right) + r, \quad (2.32)$$

welche alle Transportvorgänge beinhaltet. Diese Stofftransportgleichung eignet sich auch zur Beschreibung ungeladener Spezies, da bei diesen der Migrationsterm verschwindet und die gewöhnliche Konvektions–Diffusions–Gleichung entsteht.

Die charakteristische Zeitskala der Elektrophorese ergibt sich zu

$$t_{EP} = \frac{d_0}{\lambda \nabla \varphi}. \quad (2.33)$$

Bei typischen Mobilitäten von $\lambda \sim 10^{-8} \text{ m}^2/(\text{Vs})$, Potentialgradienten von $\nabla \varphi \sim 100 \text{ kV/m}$ und einer Kanalweite von $d_0 \sim 100 \text{ }\mu\text{m}$ ergibt sich ein Wert von $t_{EP} \sim 0,1 \text{ s}$. Damit sind die Zeitskalen der Elektroosmose und der Elektrophorese in der gleichen Größenordnung.

2.4 Die elektrische Potentialverteilung

In den vorhergehenden Kapiteln wird schon erwähnt, daß die elektrokinetischen Transportprozesse auf der Anwendung einer externen elektrischen Potentialdifferenz beruhen. Daher wird eine allgemeine Formulierung zur Potentialverteilung in einem wäßrigen Elektrolyt benötigt. In diesem Kapitel werden zwei unterschiedliche Methoden vorgestellt. Die eine beruht auf der Annahme, daß der Elektrolyt als Dielektrikum (Nichtleiter) angesehen werden kann. Dazu eignet sich ein elektrostatischer Modellansatz. Die andere Annahme betrachtet den Elektrolyt als elektrischen Leiter. Es wird demzufolge ein elektrodynamischer Modellansatz angewandt. In der Realität ist ein wäßriger Elektrolyt, aufgrund der (relativ) geringen Leitfähigkeit, zwischen diesen beiden Grenzfällen einzuordnen. Als Abschluss des Kapitels wird eine kurze Diskussion erstellt, die Aufschluß darüber geben soll, unter welchen Umständen welches Modell zu bevorzugen ist.

2.4.1 Potentialverteilung in einem Dielektrikum

Das Medium, an dem eine elektrische Potentialdifferenz angelegt wird, ist eine wäßrige Lösung und weist daher einen starken Dipolcharakter auf. Falls keine beweglichen oder nur langsam bewegliche Ladungsträger vorhanden sind, kann das Medium als Nichtleiter bzw. als dielektrisches Medium betrachtet werden (Gerthsen (1995)). Wenn sich elektrische Ladungen in einem dielektrischen Medium befinden, wird die Stärke des Potentialgradienten durch eine Ausrichtung und Verschiebung der Dipole (Polarisation) gemindert. Das Ausmaß der Beeinflussung ist eine Stoffeigenschaft, Permittivität ε genannt, welche das Produkt der relativen Dielektrizitätszahl des Stoffes ε_r und der Dielektrizitätskonstanten des Vakuums ε_0 ist. Ein Potentialgradient wird in einem Medium um den Faktor ε_r mehr abgeschwächt als im Vakuum. Dieser Effekt wird durch das elektrische Gauß-Gesetz

$$\nabla \cdot \vec{D} = q, \quad (2.34)$$

das den Maxwell Gleichungen zuzuordnen ist, beschrieben (Hunter (1981)). Als Erhaltungsgröße dient die sogenannte dielektrische Verschiebung \vec{D} , die mit der Potentialverteilung gemäß

$$\vec{D} = -\varepsilon_r \varepsilon_0 \nabla \varphi \quad (2.35)$$

verknüpft ist. Einsetzen von Gleichung (2.35) in (2.34) ergibt die Poisson-Gleichung

$$\nabla \cdot (\varepsilon_r \nabla \varphi) = \frac{-q}{\varepsilon_0}. \quad (2.36)$$

Gleichung (2.36) besagt, daß der Fluss durch ein Volumenelement von den Ladungen im Volumen bestimmt wird. Ist beispielsweise im Volumenelement ein Überschuss an negativen Ladungen ($q < 0$) vorhanden, dann verlassen weniger elektrische Feldlinien das Volumenelement als eintreten (Hunter (1981)). Diese Formulierung muß, um alle Effekte hinreichend zu beschreiben, spezifiziert werden. Die relative Dielektrizitätszahl eines Mediums ist von verschiedenen Faktoren abhängig, z.B. von der Temperatur, von der Stärke und Frequenz des elektrischen Potentialgradienten und von der Zusammensetzung des Mediums. In den betrachteten Systemen können sich verschiedene lokale Zusammensetzungen ergeben, z.B. durch Vermischung zweier Flüssigkeiten oder durch chemische Reaktionen. Auch die Temperatur des Mediums kann durch die angelegte elektrische Potentialdifferenz ansteigen. Es wird folglich die Abhängigkeit der relativen Dielektrizitätszahlen ε_r von der Konzentration und der Temperatur benötigt. Da in dieser Arbeit nur wäßrige Elektrolytsysteme betrachtet werden, ist die relative Dielektrizitätszahl des Lösungsmittels Wasser maßgebend. Diese besitzt bei Raumtemperatur $T = 293 \text{ K}$ einen Wert von $\varepsilon_{H_2O} = 80$. Durch Lösen von Alkali- und Erdalkali-Salzen sinkt diese, da die Rotationsfreiheitsgrade der Moleküle in der Umgebung der gelösten Ionen verloren gehen (Körtum (1972)). Die Änderung der relativen Dielektrizitätszahl kann für kleine Konzentrationen eines Salzes in guter Näherung linear angesetzt werden, gemäß

$$\varepsilon_{\text{Elektrolyt}}(c) = \varepsilon_{H_2O} + \beta c. \quad (2.37)$$

Hierin ist β die Änderung der relativen Dielektrizitätszahl pro Liter durch Stoffmenge zugesetztem Salz. Für eine Kochsalzlösung ($NaCl$) beträgt sie beispielsweise $\beta = -11 \text{ dm}^3/\text{mol}$ (Körtum (1972)). Bei geringen Gesamtkonzentrationen des Elektrolyts im Bereich von $c = 10^{-3} - 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$ ergeben sich daher nur mäßige konzentrationsabhängige Änderungen. Ein Absinken der relativen Dielektrizitätszahl bei Zugabe von Salzen ist jedoch nicht zwingend. Bei Zugabe anderer Salze, wie z.B. Onium-Verbindungen, kann die Dielektrizitätszahl auch ansteigen (Sigvartsen, Songstad, Gestblom und Norelan (1991)). Nachteilig an Gleichung (2.37) ist der Sachverhalt, daß die Formulierung auf einzelne Ionenpaare bezogen ist. Werden mehrere Ionenpaare in Lösung gebracht, ist die Gültigkeit fraglich.

Für die Abhängigkeit der Dielektrizitätszahl einer reinen Flüssigkeit von der Temperatur ergeben Experimente den Zusammenhang

$$\varepsilon_r(T) = a + \frac{b}{T}. \quad (2.38)$$

Hierin sind a und b experimentell bestimmte Parameter (Wang und Anderko (2001)). Für Mischungen verschiedener Medien werden auch Polynomansätze bis zur dritten Ordnung verwendet. Koeffizienten für eine Vielzahl reiner Flüssigkeiten und binärer Mischungen finden sich bei Lide (1998).

Ein allgemeines, halbempirisches Modell, welches die Einflüsse der Temperatur und aller gelöster Ionen berücksichtigt, wird von Wang und Anderko (2001) in der Form

$$\varepsilon_r(c_i, T) = \frac{\varepsilon_{Lsg}}{1 + \sum_i A_i(T) x_i \ln(1 + B_i(T) \sqrt{I_x})} \quad (2.39)$$

abgeleitet. Hierin ist ε_{Lsg} die Dielektrizitätszahl des neutralen Lösungsmittels, das nicht auf eine reine Flüssigkeit beschränkt sein muß und gegebenenfalls durch eine komplexe Mischungsregel berechnet werden kann. Wang und Anderko (2001) schlagen vor, gegebenenfalls eine Temperaturanpassung für ε_{Lsg} durch Gleichung (2.38) vorzunehmen. $A_i(T)$ und $B_i(T)$ sind die empirisch bestimmten, linear von der Temperatur abhängigen Parameter der einzelnen Ionenart. Der Einfluß der Konzentration der Ionen wird durch die Ionenstärke I_x , hier mit dem Molenbruch x_i gebildet, beschrieben.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß wenn Gleichung (2.36) mit einem Ansatz für die Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätszahl erweitert wird, eine breite ingenieurmässige Anwendbarkeit gegeben ist. Hierzu werden empirische Parameter benötigt, die je nach Zusammensetzung des Dielektrikums, nur teilweise in der Literatur zu finden sind. Auch hier sollte die Frage nach der Zeitskala gestellt werden. Der relevante Prozess ist die Polarisierung der Lösungsmittelmoleküle. Nur in hochfrequenten elektrischen Feldern kommt es dazu, daß die Dipoleinstellung gegenüber dem Feld meßbar verzögert ist. Dieses Verhalten wird als dielektrische Relaxation bezeichnet (Gerthsen (1995)). In Flüssigkeiten ist die Dipoleinstellung der Moleküle ab dem Mikrowellen-Bereich beeinträchtigt (Atkins

(1996)). Das entspricht einer Zeitskala von $t_{EF} = 10^{-11}$ s. Da in dieser Arbeit nur Gleichstrom- bzw. Wechselstromfelder niedriger Frequenz zur Anwendung kommen, kann eine Unabhängigkeit von der Zeit angenommen werden.

2.4.2 Potentialverteilung in einem elektrischen Leiter

Betrachtet man das elektrolytische System als elektrischen Leiter, bietet sich eine andere Vorgehensweise an. Newman (1991) schlägt vor, in elektrochemischen Systemen zur Bestimmung der elektrischen Potentialverteilung eine elektrodynamische Formulierung zu verwenden. Dieser Aspekt sollte auch bei verdünnten Elektrolytsystemen in Betracht gezogen werden. Als Formulierung eignet sich Gleichung (2.31), die in Kapitel 2.3.2 zur Herleitung der Stofftransportgleichung benutzt worden ist. Mit der Annahme, daß keine Ladungen durch (Elektroden-)Reaktionen umgesetzt werden, kann der Quellterm in der Gleichung vernachlässigt werden. Dies ergibt die elektrodynamische Gleichung zur Berechnung der Potentialverteilung

$$\nabla \cdot (\sigma \nabla \varphi) = F \nabla \cdot \left(\sum_i z_i c_i \vec{v} - \sum_i z_i D_i \nabla c_i \right) - \frac{\partial q}{\partial t}. \quad (2.40)$$

Hierin ist σ eine Funktion der Konzentration der leitfähigen Spezies gemäß Gleichung (2.30). Für Änderungen der Temperatur im Bereich $\Delta T = 10 - 20$ K kann die Leitfähigkeit von wäßrigen Elektrolyten mit der linearen Funktion

$$\sigma(T) = \sigma_B [1 + \alpha(T - T_B)] \quad (2.41)$$

angenähert werden (Gobie und Ivoy (1990)). Hierbei ist σ_B die Leitfähigkeit der Lösung bei der Temperatur T_B und α der spezifische Anstieg der Leitfähigkeit pro Temperaturdifferenz in $S/(m K)$.

Die Zeitskala der Anordnung des elektrischen Felds entspricht der Zeitskala der involvierten Transportprozesse. Vorteilhaft an dieser Formulierung der Potentialverteilung ist die große Anzahl von Daten zu Diffusionskonstanten und zur Leitfähigkeit von Elektrolyten, die in der Literatur zu finden sind.

2.4.3 Diskussion

Im Anschluß an die Einführung der elektrostatischen und -dynamischen Modelle stellt sich die Frage, wann welchem Ansatz der Vorzug zu geben ist. Bei einer rein heuristischen Vorgehensweise sollte versucht werden, die Charakteristika beider Modellansätze zu finden. Dazu eignen sich die Stoffeigenschaften der relativen Dielektrizitätszahl für den elektrostatischen und der Leitfähigkeit für den elektrodynamischen Ansatz. In Abbildung 2.4 ist beispielhaft die relative Änderung beider Größen, bezogen auf die Grundleitfähigkeit bzw. auf die relative Dielektrizitätszahl von reinem Wasser, bei Zugabe von Kochsalz aufgetragen. Offensichtlich ändert sich die Leitfähigkeit schon bei kleinen Konzentrationsänderungen von *NaCl* um Größenordnungen. Die relative Dielektrizitätszahl zeigt ein vollkommen anderes Verhalten,

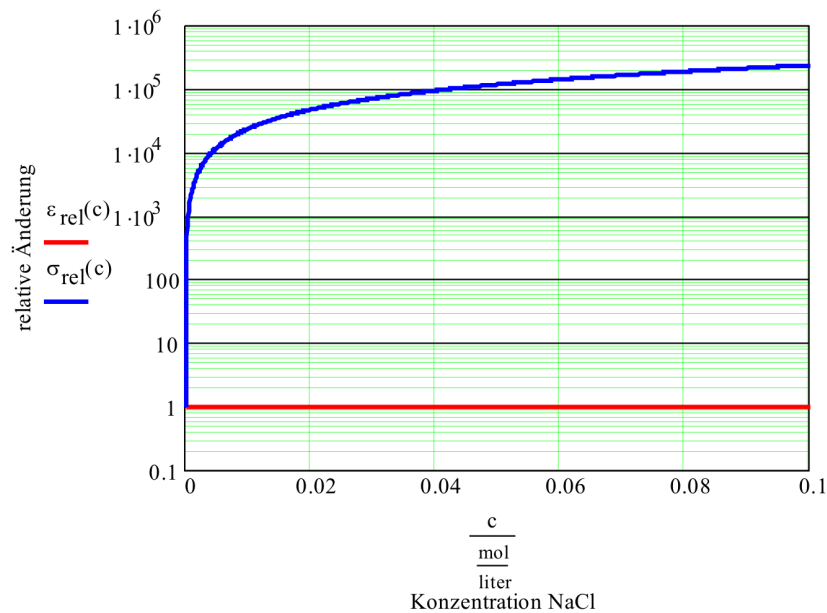


Abbildung 2.4: Vergleich der relativen Änderung der Leitfähigkeit und der relativen Dielektrizitätszahl bei Zugabe geringer Mengen NaCl in Wasser.

sie sinkt über die gleiche Konzentrationsänderung nur geringfügig ab. Ein weiteres Kriterium sollte die Elektroneutralität sein. Ist diese anwendbar, vereinfachen sich beide Gleichungen (2.36) und (2.40) sehr. In Hinblick auf diese beiden Kriterien kann man daher die Potentialberechnung in vier verschiedene Anwendungsfälle kategorisieren:

- i) Das System besteht aus einer elektrolytischen Lösung mit *homogenem* Konzentrationsfeld und die Elektroneutralitätsbedingung ist *nicht* anwendbar.
- ii) Das System besteht aus einer elektrolytischen Lösung mit *homogenem* Konzentrationsfeld und die Elektroneutralitätsbedingung ist anwendbar.
- iii) Das System besteht aus einer elektrolytischen Lösung mit *inhomogenem* Konzentrationsfeld und die Elektroneutralitätsbedingung ist anwendbar.
- iv) Das System besteht aus einer elektrolytischen Lösung mit *inhomogenem* Konzentrationsfeld und die Elektroneutralitätsbedingung ist *nicht* anwendbar.

Im ersten Fall i) findet das Gauß-Gesetz der Elektrostatik (2.36) Anwendung. Die Ladungsdichte kann aus dem Konzentrationsfeld berechnet werden. Im Fall ii) reduziert sich das Gauß-Gesetz zu einer Laplace-Gleichung. Die elektrodynamische Formulierung Gleichung (2.40) reduziert sich ebenfalls zu einer Laplace-Gleichung. Daher können beide Ansätze zur Berechnung verwendet werden. Im Fall iii) erscheint es angebracht, der elektrodynamischen Formulierung den Vorzug zu geben. Die hohe Änderung der elektrischen Leitfähigkeit besitzt einen wesentlich größeren Einfluss auf die Potentialverteilung, als die geringe Änderung der Dielektrizitätszahl. Beim komplexesten System, dem Fall iv), schlagen Mosher, Saville und Thormann (1992) vor, die elektrische Potentialverteilung mit dem Ohmschen Gesetz zu berechnen.

Die Ladungsverteilung wird dann durch das Gauß-Gesetz bestimmt. Dies kann jedoch bestenfalls eine Näherung sein. Bei Verwendung des Ohmschen Gesetzes ist die implizite Annahme der Elektroneutralität vorhanden. Es erscheint daher sinnvoller, die komplette Gleichung der Ladungserhaltung (2.40) mit dem Gauß-Gesetz (2.36) zu koppeln.

2.5 Chemische Aspekte

In den vorhergehenden Abschnitten werden einige Zusammenhänge gezeigt, die eine detaillierte Betrachtung der chemischen Aspekte erfordern. Die elektrokinetischen Transportprozesse sind in dieser Arbeit auf den Ionentransport beschränkt. Dabei sollte man die Herkunft der Ionen unterscheiden. Wenn beispielsweise eine vollständig dissoziierte Ionenmischung durch ein Elektrophorese-Verfahren analysiert wird, dann bezeichnet man die Ionenmischung als Analyt. Der Analyt, klassifiziert als starker Elektrolyt, bewegt sich in einem zweiten Medium, das ebenfalls ein Elektrolyt ist. Im Folgendem soll jedoch, um unnötige sprachliche Mißverständnisse zu vermeiden, der Terminus Elektrolyt nie auf einen Analyt angewandt werden. Als Elektrolyt bei Elektrophorese-Verfahren wird meist eine Säure-Base-Paarung genutzt. Säure-Base-Paarungen sind in der Regel nur teilweise dissoziierte (schwache) Elektrolyte. Bleibt der pH-Wert ($-\log(c_{H_3O^+})$) auch bei einer Veränderung der Zusammensetzung konstant, bezeichnet man die Paarung als Puffer-Elektrolyt. Auch bei der Anwendung elektrokinetischer Transportprozesse auf andere mikrofluidische Aufgaben, wie z.B. auf elektroosmotisches Mischen oder auf Synthesen, muß die Elektrolytchemie betrachtet werden. Sie besitzt Auswirkungen auf alle relevanten Strömungs- und Transportprozesse. Daher wird in diesem Abschnitt ein allgemeiner Ansatz zur Modellierung der Elektrolytchemie vorgestellt. Dabei werden zuerst die chemischen Vorgänge im Elektrolyt betrachtet und dann werden die Vorgänge an den Grenzflächen beschrieben. Dazu soll zwischen *aktiven* und *inaktiven* Grenzflächen unterschieden werden. Inaktive Grenzflächen sollen Paarungen einer festen Phase und des Elektrolyts sein, an denen keine Elektronenübergänge stattfinden. Inaktive Grenzflächen sind demnach etwa nicht leitende Kanalwände. Findet ein Austausch von Elektronen statt, so sollen die Grenzflächen als aktiv bezeichnet werden. Solche aktiven Grenzflächen sind bei elektrokinetischen Transportprozessen, etwa durch die Elektroden, immer präsent.

2.5.1 Chemie des Elektrolyts

Zur Berechnung des für die Charakterisierung der EDL wichtigen Wertes der Debye-Länge l_D (siehe Gleichung (2.8)) wird in Kapitel 2.1.1 die Ionenstärke I eingeführt. Sie beschreibt den Einfluss aller Ionenarten im Elektrolyt, gemäß

$$I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 \frac{c_i}{c^\ominus}. \quad (2.42)$$

Hierin ist c_i die molare Konzentration der Ionenart i und c^\ominus die molare Standardkonzentration. Je nach gewählter Konzentrationsart (Molar, Molal, etc.) ergeben

sich verschiedene Formen der Ionenstärke. In dieser Arbeit ist die Ionenstärke, wenn nicht explizit anders definiert, immer mit der molaren Konzentration c gebildet. Die Ionenstärke kann zeit- und ortsabhängigen Vorgängen unterworfen sein, z.B. durch ablaufende chemische Reaktionen oder durch Konzentrationsänderungen bei der Vermischung von Flüssigkeiten. Bei der nachfolgenden beispielhaften Herleitung einer mathematischer Formulierung soll der Elektrolyt aus einer wäßrigen Säure-Base-Paarung bestehen, so wie sie üblicherweise in Elektrophorese-Verfahren verwendet werden. Die Vorgehensweise bei der Beschreibung anderer wäßriger Elektrolyte, wie z.B. Salzlösungen, ist äquivalent dazu.

Bis zu diesem Punkt werden die chemischen Vorgänge bereits durch die Quellterme in den Gleichungen der Ladungserhaltung (2.31) bzw. des Stofftransports (2.32) berücksichtigt. Zur Beschreibung chemischer Mechanismen werden üblicherweise (reaktionskinetische) Arrhenius-Ansätze verwendet, wobei die Bestimmung der spezifischen Parameter oft schwierig ist. Dissoziations-Reaktionen sind jedoch im allgemeinen sehr schnell und besitzen damit eine sehr kleine Zeitskala. Diese ist um einige Größenordnungen kleiner als die Zeitskala elektrophoretischer und elektroosmotischer Vorgänge (Crambach, Dunn und Snyder (1998)). Dies "versteift" die entsprechende Differentialgleichung des Stofftransports; die numerische Lösung wird schwierig. Deshalb erscheint eine zeitliche Auflösung der chemischen Reaktionen durch einen Arrhenius-Ansatz nicht sinnvoll. Auf eine Implementation reaktionskinetischer Quellterme wird daher verzichtet und es wird zur Beschreibung der Chemie das chemische Gleichgewicht verwendet. Dies hat den Vorteil, daß die thermodynamischen Parameter des Gleichgewichts-Ansatzes meist besser bekannt sind als die Parameter des reaktionskinetischen Ansatzes. Weiterhin ist diese Vorgehensweise im Hinblick auf die Numerik vorteilhaft.

Im chemischen Gleichgewicht läuft die Reaktion in einer Richtung (Hinreaktion) genauso schnell ab wie in der umgekehrten Richtung (Rückreaktion). Daraus lässt sich ableiten, daß im Gleichgewichtszustand das Verhältnis der Aktivitäten der Produkte und der Edukte konstant ist. Die Konstante ist das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten von Hin- und Rückreaktion, und es ergibt sich eine Formulierung des Massenwirkungsgesetzes in der Form

$$K = \prod_i a_i^{\nu_i}. \quad (2.43)$$

Hierin ist K die Gleichgewichtskonstante der betreffenden Reaktion, a_i ist die Aktivität und ν_i ist der stöchiometrische Koeffizient der beteiligten Reaktionspartner. Die Gleichgewichtskonstante K lässt sich, ausgehend von der Gibbsschen Fundamentalgleichung und unter Einbeziehung der freien Standard-Reaktionsenthalpie $\Delta_R G^\ominus$, durch

$$K = \exp\left(\frac{-\Delta_R G^\ominus}{RT}\right) \quad (2.44)$$

berechnen (Stephan und Mayinger (1988)). Für die Temperaturabhängigkeit der

Gleichgewichtskonstanten werden in der Praxis oft Regressionen in der Form

$$\ln(K) = b_0 + \frac{b_1}{T} + b_2 \ln(T) + b_3 T + b_4 T^2 \quad (2.45)$$

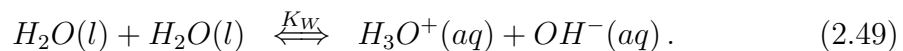
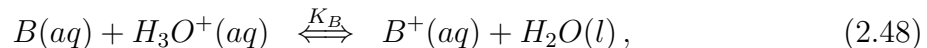
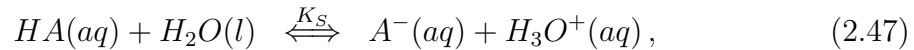
benutzt. Tabellierte Werte der freien Standard-Reaktionsenthalpie oder die Regressionskoeffizienten der Gleichung (2.45) sind in diversen Datensammlungen, beispielsweise in Lide (1998) und Elvers, Hawkins und Russey (1995), zu finden.

Die aus dem Gleichgewichtsansatz resultierenden Gleichungen genügen in der Regel nicht, um das System zu bestimmen. Weitere Formulierungen, die geeignet sind das Gleichungssystem zu schließen, gewinnt man aus der Neutralitätsbedingung gemäß Gleichung (2.5) und einer Elementenbilanz. Diese beruht auf dem Umstand, daß auch bei Ablaufen einer chemischen Reaktion die Anzahl eines Elements h konstant ist. Bei einer Reaktion ohne Volumenänderung gilt dann

$$0 = \sum_i \beta_{h,i} c_i |_{t=0} - \sum_i \beta_{h,i} c_i |_{t=1} . \quad (2.46)$$

Hierin steht die Indizierung $t = 0$ für den Anfangszustand und $t = 1$ für den Endzustand der Reaktion. Der Faktor $\beta_{h,i}$ ist der Koeffizient des Elements h in der Verbindung i .

Zur Verdeutlichung soll anhand eines einfachen Reaktionssystems die Vorgehensweise erläutert werden. Für den Fall einer einprotonigen Säure und einer einprotonigen Base kann das Gleichgewicht durch folgende Reaktionen beschrieben werden:



Hierbei ist $HA(aq)$ der Protonen-Donator, also die Säure nach dem Brönsted-Lowry-Konzept. Diese gibt in Reaktion (2.47) ein Proton (H_3O^+) ab. Es bildet sich ein negativ geladenes Ion $A^-(aq)$. Das Proton wird laut Reaktion (2.48) durch die Base $B(aq)$ (Protonen-Akzeptor) aufgenommen. Ein positiv geladenes Ion (B^+) bildet sich. Reaktion (2.49) ist das sogenannte Autoionisations-Gleichgewicht des Wassers, welches in wäßrigen Lösungen immer vorhanden ist. K_S , K_B und K_W sind die Gleichgewichtskonstanten der jeweiligen Reaktion. Die stöchiometrischen Koeffizienten ν_i sind definitionsgemäß für ein Edukt negativ und für ein Produkt positiv, im obigen Fall also -1 und 1 . Die Aktivität des Lösungsmittels Wasser ist per Definition 1. Ebenso kann die Aktivität bei verdünnten Lösungen (kleinen Ionenstärken) durch die Konzentration der Stoffe ersetzt werden (Hamann und Vielstich (1998)). Das algebraische Gleichungssystem, das den Reaktionen (2.47–2.49) entspricht, ergibt sich zu

$$0 = \frac{c_{A^-} c_{H_3O^+}}{c_{HA}} - K_S ,$$

$$\begin{aligned}
0 &= \frac{c_{B^+}}{c_{H_3O^+}c_B} - K_B, \\
0 &= c_{H_3O^+}c_{OH^-} - K_W, \\
0 &= c_{B^+} + c_{H_3O^+} - c_{A^-} - c_{OH^-}, \\
0 &= (c_{HA} + c_{A^-})|_{t=0} - (c_{HA} + c_{A^-})|_{t=1}, \\
0 &= (c_B + c_{B^-})|_{t=0} - (c_B + c_{B^-})|_{t=1}.
\end{aligned}$$

Bei der hier gezeigten Vorgehensweise müssen die chemischen Reaktionen im Vorfeld identifiziert sein. Diese können jedoch um ein Vielfaches komplizierter sein als das einfache Beispiel einer einprotonigen Säure–Base–Paarung. Mehrprotonige Säuren und Basen können mehr als nur ein Proton abgeben oder aufnehmen. Sogenannte Ampholyte, die in der Biochemie eine wichtige Rolle spielen, verhalten sich, je nach Milieu, wie eine Base oder eine Säure. Ein Elektrolytsystem kann weiterhin aus vielen Stoffen mit verschiedenen Wechselwirkungen bestehen, die nicht nur auf Säure–Base–Reaktionen beschränkt sein müssen. Eine mögliche Alternative bei Unkenntnis der Reaktionsabläufe oder bei sehr komplexen Systemen ist das Verfahren zur Minimierung der freien Standard–Reaktionsenthalpie (Gauter und Seider (1980)). Hierbei werden keine Kenntnisse der Reaktionsabläufe, sondern nur Kenntnisse über die Art der Eingangs– und der Ausgangsstoffe benötigt. Das Verfahren an sich ist aufwendig.

2.5.2 Chemie der inaktiven Grenzflächen

Unter Berücksichtigung der Debye–Hückel–Approximation wird in Kapitel 2.1.1 die Verteilung der Ladungsdichte in der EDL gemäß Gleichung (2.13) hergeleitet. Diese beinhaltet als Parameter, außer der Debye–Länge, die scheinbare Wandladungsdichte q_ζ . Diese ist direkt verbunden mit den verschiedenen physikochemischen Reaktionen (Adsorption, Dissoziation, etc.), die an der Grenzfläche stattfinden (siehe Kapitel 2.1). Im Rahmen einer allgemeinen Formulierung elektrokinetischer Transportprozesse sollte versucht werden, eine geeignete Beziehung oder Näherung zwischen der Art und Konzentration der Flüssigkeit und den elektrischen Parametern der Grenzfläche (Wand) zu erhalten.

Janssens-Maenhout und Schulenberg (2003) leiten ein Modell zur Beschreibung der Wechselwirkung zwischen Wandladungsdichte q_w und Flüssigkeit ab. Auf Grundlage von Kontaktwinkeln, die aus Benetzungsexperimenten ermittelt werden, wird die Wandladung errechnet und mit Literaturdaten verglichen. Die Vergleiche beschränken sich auf Systeme von Wasser/Glas und Wasser/Mineralien. Bei solchen Systemen finden keine oder kaum chemische Vorgänge statt. Ebenso sind mit Ausnahme des Systems Wasser/Glas keine anderen in der Mikrofluidik relevanten Systeme aufgeführt. Daher kann dieser Ansatz nicht verfolgt werden.

Eine andere Möglichkeit ist die Bestimmung des Oberflächenpotentials φ_O . Aus diesem kann mittels Gleichung (2.12) oder über den nichtlinearen Ansatz auf die scheinbare Wandladungsdichte geschlossen werden. In der Arbeit von Scales, Grieser und

Healy (1992) wird versucht, ein adäquates Modell zur Beschreibung der chemischen Vorgänge an der Grenzfläche von Glas (SiO_2) und einer wässrigen Kaliumchlorid-Lösung ($KCl(aq)$) zu finden. Eine Berücksichtigung von Adsorptionsmechanismen findet nicht statt. Es wird ein Gleichungssystem für die Oxidation bzw. Reduktion der Oberflächengruppen vorgestellt und mit einer Elektroneutralitätsbedingung für Oberfläche und elektrische Doppelschicht verknüpft. Daraus wird ein Zusammenhang zwischen Oberflächenpotential und dem pH-Wert abgeleitet. Aus dem Oberflächenpotential wird das Zeta-Potential berechnet und mit experimentellen Werten verglichen. Die Ergebnisse zeigen für mittlere Elektrolytkonzentrationen eine gute Übereinstimmung. Bei starken und bei schwachen Elektrolytkonzentrationen ergeben sich jedoch Abweichungen. Das Modell ist auf das untersuchte System beschränkt und kommt für eine allgemeine Modellierung nicht in Frage.

Aufgrund einer aufwendigen Literaturrecherche finden Kirby und Hasselbrink jr. einen rein empirischen Ansatz für den Zusammenhang zwischen Zeta-Potential und häufig in der Mikrofluidik verwandten Systemen, also die Paarung Elektrolyt und Material der mikrofluidischen Einheit. Ihre Ergebnisse stellen sie in zwei Übersichtsartikeln vor. In Kirby und Hasselbrink jr. (2004a) werden die in der Literatur aufgeführten Experimente von Elektrolyten in Kontakt mit Glas diskutiert, während sich Kirby und Hasselbrink jr. (2004b) mit den Zusammenhängen bei Verwendung verschiedener Kunststoffe beschäftigt. Aus der Auswertung einer Vielzahl von Experimenten wird ein linearer Zusammenhang zwischen Zeta-Potential und einer speziellen Kenngröße der Flüssigkeit gefunden. Es gilt

$$\zeta = a_0 + a_1 pC. \quad (2.50)$$

Hierbei ist pC der negative dekadische Logarithmus der Gegenionenkonzentration $c_{G,i}$, also

$$pC = -\log\left(\sum_i c_{G,i}\right). \quad (2.51)$$

Die Parameter a_0 und a_1 hängen vom Material, vom pH-Wert und der Temperatur ab. Werte der Parameter können aus den zitierten Artikeln entnommen, oder aus anderen Literaturquellen bestimmt werden.

Im Rahmen dieser Arbeit kann ein allgemeiner Zusammenhang für die Wechselwirkungen zwischen Wand und Flüssigkeit nicht gefunden werden. Für die Vielzahl möglicher verschiedener Systeme können keine allgemeinen, übergeordneten chemischen Zusammenhänge festgestellt werden. Eine pragmatische Modellierung ist jedoch mit Gleichung (2.50) möglich.

2.5.3 Chemie der aktiven Grenzflächen

Im Gegensatz zu den inaktiven Grenzflächen in elektrokinetischen Systemen, wie den Wänden eines Mikrokanals, können Elektroden als aktiv betrachtet werden. Auch an den aktiven Grenzflächen bildet sich eine elektrische Doppelschicht aus. Die

Ladungsträger an der Elektrode sind jedoch frei bewegliche Elektronen. Der Unterschied zwischen aktiven und inaktiven Grenzflächen liegt daher in der Leitfähigkeit und im Oberflächenpotential, das durch eine Spannungsquelle aufgeprägt ist. An Elektrodenoberflächen laufen elektrochemische Reaktionen ab, die durch einen Elektronentransfer charakterisiert sind. Elektrochemisch aktive Verbindungen werden an der Oberfläche adsorbiert und durch Elektronentransfer oxidiert oder reduziert. Daher wird diese Art von Reaktion als Redoxreaktion bezeichnet. Wird kein elektrisches Potential an die Elektrode angelegt, so verändert sich die elektrische Doppelschicht. An der Phasengrenze herrscht dann das elektrische Potential, welches dem elektrochemischen Gleichgewicht entspricht (Hamann und Vielstich (1998)).

Zur Verdeutlichung werden in Abbildung 2.5 beispielhaft Reduktions- und Oxidationsvorgänge an den Elektroden dargestellt. Unter Oxidation versteht man die

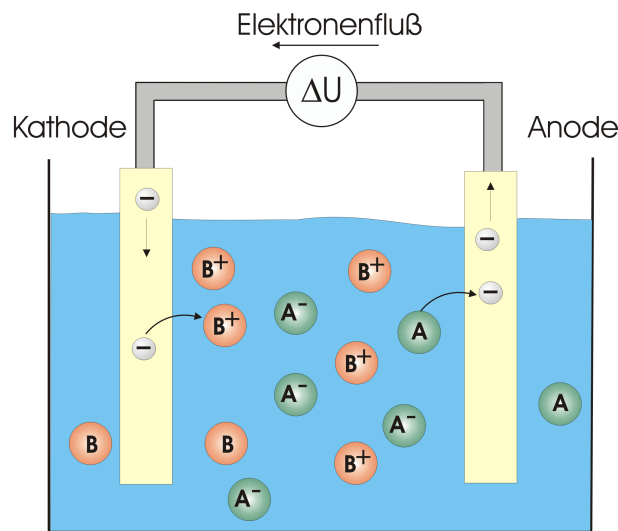


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung der Elektrodenvorgänge an Anode und Kathode.

Abgabe eines oder mehrerer Elektronen und unter Reduktion die Aufnahme eines oder mehrerer Elektronen. Die Elektrode an der die Oxidation stattfindet wird mit Anode bezeichnet, die beispielhafte Reaktion lautet



Die Elektrode an der die Reduktion stattfindet wird als Kathode bezeichnet. Dort läuft beispielhaft die Reaktion



ab. In elektrochemischen Systemen können sehr unterschiedliche Redoxvorgänge ablaufen. Diese sind abhängig von den verwendeten Elektrodenmaterialien, den Inhaltsstoffen des Elektrolyts und vom aufgeprägten Potential (Schmidt (2003)). Mögliche Reaktionen in Bezug auf elektrokinetische Transportprozesse können wie folgt kategorisiert werden:

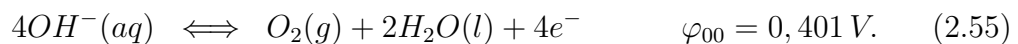
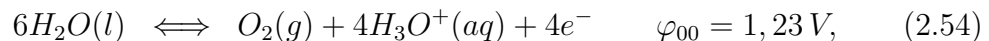
i) Die mit den Reaktionen (2.52–2.53) beschriebenen Vorgänge des *einfachen Elektronentransfers*. Die Elektrode dient als Katalysator für den Transfer der Elektronen. Die elektrochemischen Substanzen gehen keine physikalischen oder chemischen Bindungen mit der Elektrodenoberfläche ein. Durch die Redoxvorgänge ändert sich die Zusammensetzung des Elektrolyts. Es kann zu lokalen Verletzungen der Elektroneutralität kommen.

ii) Vorgänge mit einer *Veränderung der Elektrodenoberfläche*. In diesem Fall dient die Elektrode nicht als Katalysator, da sie selbst in ihrer Struktur bzw. Zusammensetzung modifiziert wird. Die Elektrode kann dabei selbst in Lösung gehen (Opferelektrode) oder ein Stoff aus der Lösung scheidet sich auf ihr ab.

iii) Vorgänge mit *Gasentwicklungsreaktionen*. Hier werden Inhaltsstoffe des Elektrolyts so zersetzt, daß sich an der Elektrodenoberfläche Gase bilden. Der Elektrolyt wird verdrängt und die Leitfähigkeit sinkt lokal. Diese Zersetzung von Stoffen mit Umwandlung von elektrischer in chemische Energie wird als Elektrolyse bezeichnet.

iv) Vorgänge mit *gekoppelten chemischen Reaktionen*. Hier dienen die Elektroden als Reaktionspartner für chemische Synthesereaktionen. Beispielsweise wird ein Reaktionspartner durch Reduktion zu einem reaktiven Radikal-Ion umgesetzt.

Natürlich sind auch Reaktionen möglich, die eine Kombination verschiedener Kategorien darstellen. In Bezug auf elektrokinetische Transportprozesse für "Lab on a chip"-Anwendungen ist die Gasentwicklungsreaktion als die wichtigste Reaktionsart einzuschätzen. Da wäßrige Elektrolyte verwendet werden und die angelegten Potentiale größer sind als die zur Zersetzung nötigen Potentiale, muß mit einer Dissoziation des Lösungsmittels Wasser gerechnet werden. Der Prozeß kann durch Verwendung von unedlen Elektrodenmaterialien (Opferelektroden) verhindert werden, was aber den Eintrag des Elektrodenmaterials in den Elektrolyt bedingt. Dies ist im Kontext von chemischen Analysen oder für die Langzeitstabilität unerwünscht. An einer Anode können bei der Elektrolyse von Wasser, abhängig davon ob ein saures oder basisches Milieu vorliegt, folgende Reaktionen stattfinden



Hierin ist φ_{00} das Gleichgewichtspotential im Standardzustand ($a_i = 1 \text{ mol/dm}^3$, $T = 298 \text{ K}$), das zum thermodynamischen Ablauf der Reaktion überwunden werden muß. Reaktion (2.55) wird im basischen Bereich zusätzlich zur Oxidation des Wassers (2.54) stattfinden. In der Praxis muß das Elektrodenpotential aufgrund von kinetischen Reaktionshemmungen deutlich größer sein als das Gleichgewichtspotential.

An der Kathode können, abhängig vom Milieu, zwei Reaktionen stattfinden. Dies sind



Die Reduktion des Wassers (2.56) ist die an der Kathode vorherrschende Reaktion. Die Umgebung der Kathode verschiebt sich dadurch ins basische. Im sauren Milieu

wird zusätzlich die Reduktion der Protonen (2.57) ablaufen. Zur mathematischen Beschreibung dieser Vorgänge eignen sich keine Gleichgewichtsansätze, da aufgrund der hohen elektrischen Potentiale kein Gleichgewichtszustand herrscht. Da die Konzentrationänderung eines Stoffes immer mit einem Ladungstransport verbunden ist, erweist sich eine Bilanz des elektrischen Stromes als zweckmäßig. Für die einfache Oxidationsreaktion (2.52) kann folgender Ansatz für die Stromdichte verwendet werden,

$$j_{ox} = z_A F k_{ox} c_{A^-} . \quad (2.58)$$

Dies ist nicht die einzige Elektrodenreaktion, da diese auch in umgekehrter Richtung ablaufen kann. Die zugehörige Stromdichte der Reduktion lautet

$$j_{red} = -z_A F k_{red} c_A . \quad (2.59)$$

Die Erfahrung zeigt, daß die Stromdichten j_{ox} und j_{red} über die Geschwindigkeitskonstanten k_{ox} und k_{red} vom Potential der Elektrode abhängen. Hierzu existieren verschiedene Ansätze, wie z.B. die Butler–Volmer-Gleichung, bei der die Geschwindigkeitskonstante zusätzlich von der Temperatur abhängig ist. Zur weiteren Betrachtung sei auf die einschlägige Literatur (Hamann und Vielstich (1998)) verwiesen.

2.6 Energetische Aspekte

Durch das Anlegen der äußeren elektrischen Potentialdifferenz wird Energie in das System eingebracht. Dadurch wird “Joulesche–Wärme” freigesetzt und es kann zu einer Aufheizung der Flüssigkeit kommen. Besonders zur Kapillar–Elektrophorese sind in diesem Zusammenhang verschiedene experimentelle Studien durchgeführt worden. Die Arbeiten von Jorgenson und Lukacs (1981) und Liu, Davies und Morris (1994) zeigen, daß es bei einer volumenspezifischen Leistung von $\sim 0.5 \text{ kW/cm}^3$ zu einem starken Temperaturanstieg in Kapillaren kommt. Prinzipiell ist der Effekt, bei konstanter Potentialdifferenz, um so stärker, je größer der Durchmesser der Kapillare ist. Das Ansteigen der Temperatur hat Einfluss auf viele physikochemische Parameter, wie z.B. Dichte, Viskosität, Mobilität sowie auf Gleichgewichts– bzw. Dissoziationskonstanten. Aufgrund von Dichtegradienten im System ist es möglich, daß sich eine freie Konvektion ausbildet. Dies kann sich besonders bei Analyseverfahren, wie der Kapillar–Elektrophorese, negativ auswirken. Eine Abschätzung der freien Konvektion erlaubt die Grashof–Zahl Gr , welche die Auftriebskraft ins Verhältnis zur viskosen Reibung setzt. Es gilt

$$Gr = \frac{g \beta_V \Delta T d_0^3}{\nu^2} . \quad (2.60)$$

Bei einer angenommenen Temperaturdifferenz von $\Delta T = 10 \text{ K}$, einem typischen Kanaldurchmesser von $d_0 = 100 \cdot 10^{-6} \text{ m}$, einer kinematischen Viskosität von $\nu = 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$, der Fallbeschleunigung $g = 9,81 \text{ m/s}^2$ und einem typischen Volumenausdehnungskoeffizient von $\beta_V = 10^{-4} \text{ 1/K}$ ergibt sich ein Wert von $Gr \simeq 0,01$. Die Ausbildung einer bemerkenswerten freien Konvektion ist daher nicht zu erwarten.

Auch wenn der Temperaturgradient nicht groß genug zur Ausbildung freier Konvektion ist, kann es aufgrund der Temperaturabhängigkeit der Mobilität zu einer Beeinträchtigung der Analysequalität kommen. Üblicherweise ergibt sich in einem geraden Kanal durch die Elektroosmose ein pfropfenförmiges Geschwindigkeitsprofil. Unter isothermen Bedingungen ist die Mobilität der Analytspezies über die Kanalweite konstant. Die Vorgänge bei einer Variation der Temperatur über die Kanalweite werden in Abbildung 2.6 qualitativ dargestellt. Ausgehend von einer Temperatur-

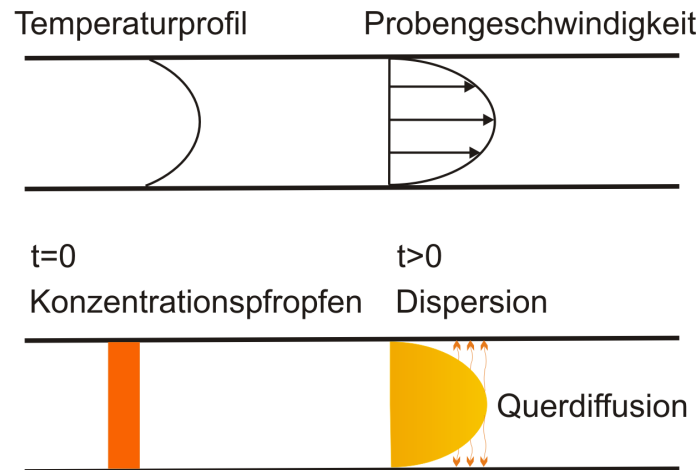


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung der Dispersion.

erhöhung in der Kanalmitte kann, aufgrund der Temperaturabhängigkeit der Mobilität, sich eine parabelförmige elektrophoretische Geschwindigkeitsverteilung einstellen. Dadurch kommt es, ähnlich zur Taylor–Dispersion, zu einer Verzerrung der Probenzone, welche durch Querdiffusion ausgeglichen wird. Bei konstanter Kanallänge und im Vergleich zu einer schmalen Probenzone verschlechtert sich dadurch die Trennschärfe des Verfahrens. Ebenso wird durch die kleinere lokale Konzentration die Auflösung herabgesetzt (Grossman und Colburn (1992)). Die Ergebnisse von Petersen, Nikolajsen, Mogensen und Kutter (2004) zeigen jedoch, daß bei Verwendung moderner planarer Mikrofluidik–Einheiten der Einfluß der Jouleschen–Wärme geringer als bei Kapillaren ist. Dies ist durch die kleineren Abmessungen der mikrostrukturierten Kanäle bedingt. Es ergibt sich ein größeres Verhältnis von Fläche und Volumen, was eine verbesserte Wärmeabfuhr aus dem System ermöglicht.

Die Temperaturerhöhung sollte im Vorfeld abgeschätzt werden. Ergeben sich Hinweise auf signifikante Temperaturänderungen muß bei der Modellierung die Energiebilanz berücksichtigt werden. Betrachtet man ein differentielles, inkompressibles Flüssigkeitsvolumen bei konstantem Druck, so ist es zweckmäßig die spezifische Enthalpie, $h = \rho c_p T$, als Bilanzgröße zu wählen. Ausgehend vom 1. Hauptsatz der Thermodynamik ergibt sich die Wärmetransportgleichung zu

$$\frac{\partial(\rho c_p T)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \vec{v} c_p T) = \nabla \cdot (k \nabla T) + \dot{s}. \quad (2.61)$$

Hierbei ist c_p die spezifische Wärmekapazität und k die Wärmeleitfähigkeit des Fluids. Der Quellterm \dot{s} setzt sich aus der Wärmetönung (Reaktionsenthalpie) ablauf-

fender chemischer Reaktionen, der viskosen Dissipation und der Jouleschen-Wärme zusammen. Die Stoffumsätze etwaiger chemischer Reaktionen zur Gleichgewichtseinstellung des Elektrolyts sind wesentlich kleiner als die vorhandenen Konzentrationen. Die Wärmetönung wird daher im Vergleich zur Jouleschen-Wärme vernachlässigt. Die viskose Dissipation ist nur bei großen Geschwindigkeitsgradienten relevant. Es kann daher angenommen werden, daß auch die Dissipation im Vergleich zur Jouleschen-Wärme vernachlässigbar ist. Diese Annahme wird auch durch die Arbeiten von Tang et al. (2004) unterstützt, die keinen Hinweis auf einen Einfluß der Dissipation liefert. Der Quellterm kann dann in guter Näherung durch das Ohmsche Gesetz

$$\dot{s} = \frac{j^2}{\sigma} \quad (2.62)$$

beschrieben werden. Hierbei setzt sich die Stromdichte aus den konvektiven, diffusiven und migrativen Anteilen, gemäß der Nernst-Planck-Gleichung (2.29), zusammen.

Kapitel 3

Simulation einer Mikro–Elektrophorese–Einheit

In diesem Kapitel werden die in Kapitel 2 gewonnenen Erkenntnisse zur numerischen Simulation einer Mikro–Elektrophorese–Einheit genutzt. Dazu wird zunächst ein Überblick über die Geometrie, die Funktionsweise und den Zweck der mikrofluidischen Einheit gegeben. Es existieren zwei Anwendungsfälle, deren Unterscheidung im Konzentrationsfeld des Elektrolyts begründet ist. Als Resultat ergeben sich daher zwei Modelle, die in ihrer Komplexität unterschiedlich sind. Im Falle des ersten Modells, im folgenden Modell I genannt, ist der Analyt im gleichen Elektrolyt gelöst mit dem auch der Kanal der Mikro–Elektrophorese–Einheit gefüllt ist. Da der Analyt immer in einer sehr viel kleineren Konzentration als der Elektrolyt vorliegt, bleibt die Elektrolytkonzentration homogen. Im Falle des zweiten Modells, im folgenden Modell II genannt, wird der Analyt in einem anderen Lösungsmittel (z.B. reines Wasser) gelöst und dann in das Probenreservoir gegeben. Dies hat eine inhomogene Elektrolytkonzentration zur Folge. Zu Beginn wird für den vereinfachten Fall eines homogenen Konzentrationsfelds eine Anpassung der Erhaltungsgleichungen an die Problemstellung vorgenommen. Im Anschluß daran werden die Anfangs– und Randbedingungen und der Ablauf der Simulation festgelegt. Als Abschluß werden exemplarisch Ergebnisse vorgestellt, diskutiert und mit Experimenten verglichen. Dieselbe Vorgehensweise eignet sich auch für den komplexeren Anwendungsfall einer inhomogenen Konzentration, wobei nicht auf einen Vergleich mit Experimenten zurückgegriffen werden kann.

3.1 Die Mikro–Elektrophorese–Einheit

Mikrofluidische Komponenten können preisgünstig aus Polymeren, wie z.B. Polystyrol (PS), Polymethylmethacrylat (PMMA) oder Cyclopolylefinpolymer (COC) in Kombination mit Heißprägen, Mikrospritzgießen oder Pulverspritzgießen hergestellt werden. Dazu müssen metallische Prägwerkzeuge mit der inversen Struktur hergestellt werden. Der im Forschungszentrum Karlsruhe entwickelte LIGA–Prozess, eine Kombination von Röntgentiefenlithographie und Galvanoformung, oder ein optisches Lithographieverfahren gekoppelt mit Elektrodeposition produziert Formwerkzeuge für kleinste Strukturen mit Abmessungen im Bereich von $1\ \mu\text{m}$. Für größere Strukturen eignen sich besser spanabhebende Verfahren, wie das Mikrofräsen. Hier hängen die erzielbaren Abmessungen von der Größe des Schneidwerkzeugs ab; möglich sind Abmessungen bis zu $20 - 50\ \mu\text{m}$ (Guber, Hecke, Herrmann, Muslija und Saile (2004)).

Die Mikro-Elektrophorese-Einheit besteht aus einem Mikrochip, Elektroden zur Steuerung des elektrischen Felds und einem Detektor. Abbildung 3.1 zeigt den Mikrochip der Mikro-Elektrophorese-Einheit, deren numerische Simulation in diesem Kapitel vorgenommen wird. Der Mikrochip ist eine Konzeption und Fertigung des



Abbildung 3.1: Bild des Mikrochips der Mikro-Elektrophorese-Einheit.

Instituts für Mikrostrukturtechnik (IMT), Forschungszentrum Karlsruhe GmbH. Er besteht aus einem $95 \times 16 \times 3 \text{ mm}$ großen PMMA-Chip. In diesen Chip wird mittels eines mikrogefrästen Prägwerkzeuges (siehe Abbildung 3.2) eine Kanalstruktur heiß eingeprägt. Nach der Prägung wird der Mikrochip mit einem Deckel aus dem

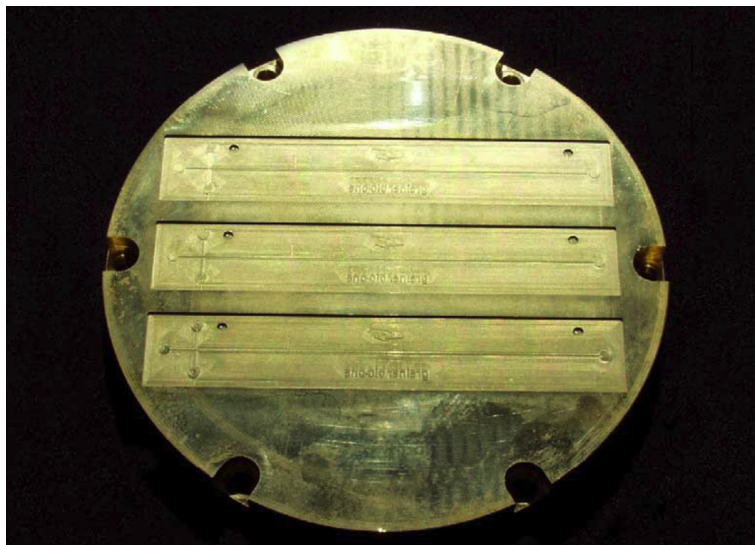


Abbildung 3.2: Bild des Messingprägwerkzeugs.

gleichen Material versehen und verbunden. Der Deckel besitzt Bohrungen um den Zugang zur Kanalstruktur zu ermöglichen. Das Verbinden von Chip und Deckel muß sehr sorgfältig geschehen, um Dichtigkeit und Formgenauigkeit zu gewährleisten. Dazu wird ein UV-unterstütztes Verbindungsverfahren angewandt. Hierbei werden die Oberflächen von Chip und Deckel einer UV-Strahlung ausgesetzt, was die Glasübergangstemperatur in einer Zone nahe der Oberfläche erniedrigt. Anschließend werden Chip und Deckel unter Wärme und Druck miteinander verbunden (Guber et al. (2004)).

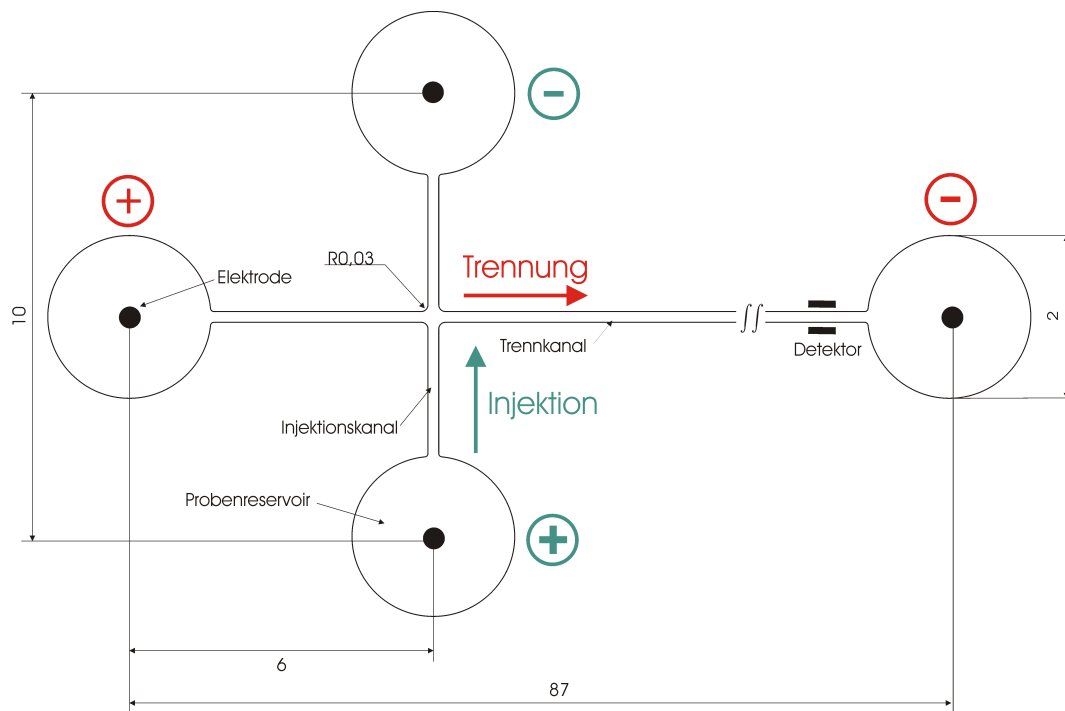


Abbildung 3.3: Skizze der simulierten Geometrie.

Abbildung 3.3 zeigt eine zweidimensionale Skizze der eingepprägten Geometrie. Die mikrofluidische Struktur besteht aus vier Flüssigkeitsreservoirs mit einem Durchmesser von 2 mm , die über ein Kanalsystem verbunden sind. Die Kanäle besitzen einen quadratischen Querschnitt von $50 \times 50\ \mu\text{m}$. Zur Nutzung des Chips in der Mikro-Elektrophorese-Einheit wird beim Betrieb in der Mitte der Reservoirs jeweils eine Elektrode implementiert. Der Durchmesser der Elektroden beträgt $0,2\text{ mm}$. Die Elektroden erzeugen verschiedene elektrische Potentialdifferenzen zwischen den Reservoirs. Weiterhin ist die Einheit mit einem Detektor ausgestattet, der es erlaubt den jeweiligen Analyt zu analysieren. Dazu eignen sich optische (z.B. Fluoreszenz-Spektroskopie) oder elektrochemische (z.B. Leitfähigkeit-) Messverfahren. Da diese Einheit der Ionenanalytik dient, ist sie mit einem Detektor zur kontaktlosen Messung der Leitfähigkeit ausgerüstet.

Zu Beginn einer Analyse wird die gesamte Kanalstruktur mit einem gepufferten MES-HIS Elektrolyt (MES: 2-Morpholinoethanesulfonsäure; HIS: Histidin) gefüllt. Dann wird der zu untersuchende Analyt, eine Mischung aus Natrium-, Kalium- und Lithiumchlorid, in das untere Probenreservoir gegeben. Zwischen den beiden vertikalen Elektroden wird eine Potentialdifferenz angelegt, welche den Analyt in den Injektionskanal treibt. Die Injektion wird solange vorgenommen, bis der Kreuzungsbereich mit dem Analyt gefüllt ist. Anschließend wird eine Potentialdifferenz zwischen den beiden horizontalen Elektroden angelegt. Dies treibt den Elektrolyt durch den Trennkanal und löst dabei einen Pfropfen des Analyts aus dem Kreuzungsbereich. Dieser Analytpfropfen wird mit der elektroosmotischen Geschwindigkeit des Elektrolyts und den überlagerten elektrophoretischen Geschwindigkeiten durch den

Trennkanal transportiert. Aufgrund der verschiedenen Mobilitäten besitzt jede Spezies eine eigene Geschwindigkeit im Trennkanal und der Analytproben trennt sich in seine einzelnen Spezies auf. Am Ende des Trennkanals wird dann die Konzentration

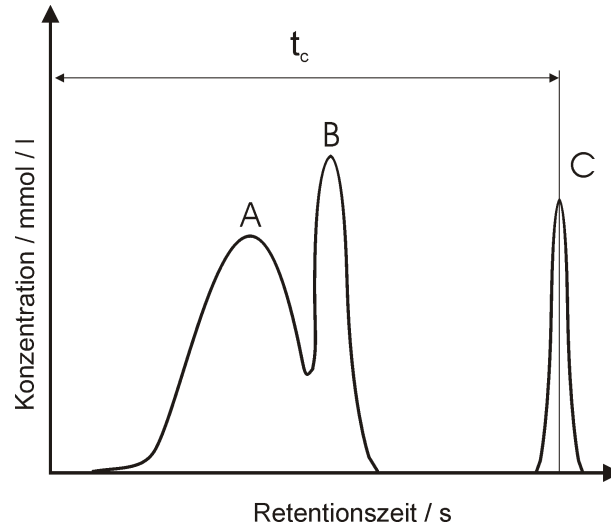


Abbildung 3.4: Schematischer Konzentrationsverlauf über die Retentionszeit.

on im Detektor über die Retentionszeit (Verweilzeit) gemessen, was in Abbildung 3.4 schematisch dargestellt ist. Die einzelnen Konzentrationsverläufe bezeichnet man in der analytischen Chemie als (Konzentrations-)Peaks. Der Begriff Peak bezieht sich dabei nicht auf das Konzentrationsmaximum, sondern auf den gesamten Konzentrationsverlauf einer Spezies. Damit ein gutes und eindeutiges Meßsignal erreicht wird, sollten die Konzentrationspeaks von reiner Zusammensetzung und nicht dispergiert sein. Der Konzentrationspeak C in Abbildung 3.4 ist ein Beispiel für eine gut getrennte Spezies. Die Dispersion des Peaks ist klein, bzw. die Retentionszeit t_c des Inhaltsstoffes ist (fast) gleich. Daher kann davon ausgegangen werden, daß nur eine Spezies im Peak vorhanden ist. Die geringe Dispersion geht mit hohen Konzentrationen (gutes Meßsignal) einher. Der Verlauf der Konzentrationspeaks A und B zeigt eine schlechte Trennung. Der Konzentrationspeak A ist dispergiert und besitzt eine Überschneidung mit dem Peak B. Durch die starke Dispersion können verschiedene Substanzen mit verschiedenen Retentionszeiten im Peak A vorhanden sein. Weiterhin kann durch die Überschneidung kein eindeutiger Rückschluss auf die Konzentrationen der Stoffe in der Probe gezogen werden.

3.2 Formulierung der Bilanzgleichungen für Modell I

Für die Simulation der mikrofluidischen Einheit benötigen wir mathematische Formulierungen, die das Problem adäquat beschreiben und ins verwendete FEM-Programm implementiert werden können. Die Simulation soll instationär und mit Rücksicht auf die Rechenzeit zweidimensional (x, y) durchgeführt werden. Dreidimensionale Effekte können jedoch so nicht erfasst werden. Im folgendem Abschnitt 3.2.1

werden daher verschiedene Arten von Sekundärströmungen gezeigt und ihre Relevanz zu dieser Arbeit geprüft. Die Variablen und Parameter des Problems besitzen stark unterschiedliche Größenordnungen, was in Bezug auf Genauigkeit und Konvergenz bei der Numerik problematisch ist. Durch eine Entdimensionierung der Gleichungssysteme werden daher alle Variablen in die Größenordnung ~ 1 gebracht. Dabei entstehen dimensionslose Parameter, an denen der Einfluß der einzelnen Terme beurteilt werden kann.

Bei der numerischen Behandlung des elektrischen Felds und der Elektroosmose ergibt sich aufgrund der Größe der elektrischen Doppelschicht eine weitere Problematik. Die Abmessung der EDL ist auch in Mikrokanälen um ein Vielfaches kleiner als die Kanalweite. Das Rechengitter muß daher in der Nähe der Wand stark verfeinert werden, um eine sinnvolle Auflösung der elektrischen Doppelschicht zu erzielen. Diese Auflösung vervielfacht Speicherbedarf und Rechenzeit, was die Größe und Art der Simulation limitiert. Ein Ausweg gelingt, wenn eine Näherungslösung gefunden wird, durch die auf eine Auflösung der elektrischen Doppelschicht verzichtet werden kann. Trotz der Vereinfachung des komplexen physikalischen Problems, muß die Näherungslösung dessen relevante Eigenschaften widerspiegeln. Dies kann durch die Anwendung von asymptotischen Methoden gewährleistet werden (van Dyke (1975)). Nach einer geeigneten Skalierung der Grundgleichungen wird es möglich, dominante Effekte zu erkennen und deren *innere* und *äußere* Einflußbereiche zu identifizieren. Die EDL ist ein solcher innerer Bereich, da nur innerhalb von ihr die elektrischen Kräfte auf das Fluid induziert werden. Im äußeren Bereich (Flüssigkeitskern) besitzen die elektrischen Kräfte keinen Einfluß. Jedes der beiden Teilgebiete kann getrennt behandelt werden. Anschließend werden beide Lösungen aneinander angepaßt. Die daraus resultierende Übergangsbedingung kann als Randbedingung für den Flüssigkeitskern genutzt werden. Eine Auflösung der EDL ist so nicht mehr notwendig. Im Folgenden wird zuerst die asymptotische Methode auf das elektrische Potential und auf die Elektroosmose angewandt.

3.2.1 Sekundärströmungen

Sekundärströmungen sind Strömungen, die der Hauptströmungsrichtung überlagert sind. Sie können in der Regel nur unter Einbeziehung aller Raumrichtungen erfasst werden. Bei einer Beschränkung auf zweidimensionale numerische Simulationen ist dies nicht möglich. Es muss daher im Vorfeld der Modellierung festgestellt werden, ob diese Vereinfachung zulässig ist. Aus diesem Grund werden in diesem Abschnitt verschiedene Formen der Sekundärströmungen vorgestellt und ihre Relevanz zu dieser Arbeit diskutiert.

Eine mögliche Ursache für das Ausbilden einer Sekundärströmung in der dritten Raumrichtung ist ein merklicher Temperaturgradient zwischen dem Boden und dem Deckel der mikrofluidischen Einheit. Gestützt auf energetische Abschätzungen in Abschnitt 2.6 und in Abschnitt 3.3.3 kann davon ausgegangen werden, daß diese Ursache hier keine Relevanz besitzt.

Besitzen die Kanalgeometrien ausgeprägte Krümmungen, dann wirken zusätzlich Zentrifugalkräfte auf die Strömung. Im Bereich der Kanalmitte herrscht aufgrund der lokalen höheren Geschwindigkeiten die größte Trägheit und das Fluid ist daher bestrebt geradeaus zu strömen. Das Fluid in den langsameren Wandbereichen (geringe Trägheit) wird leichter umgelenkt. Als Konsequenz bildet sich eine Sekundärströmung senkrecht zur Hauptströmungsrichtung aus (Oertel (2002)). Diese Sekundärströmung ist von der 1. Prandtlschen Art. Abbildung 3.5 zeigt schematisch die Verhältnisse in einem Rohrkrümmer. Die Sekundärströmung besteht aus

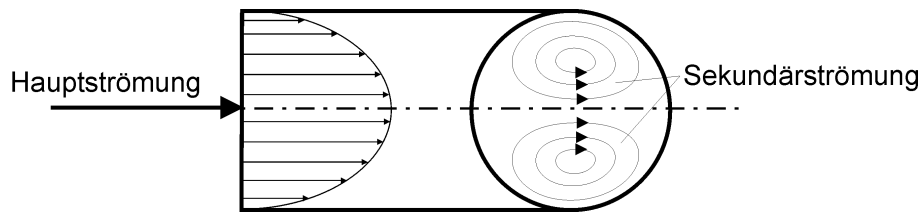


Abbildung 3.5: Sekundärströmung im gekrümmten Rohr.

paarweisen, gegensätzlich rotierenden Wirbeln, welche auch Dean-Wirbel genannt werden. Als Kriterium zur Entstehung der Dean-Wirbel kann das Verhältnis von Zentrifugalkräften und viskosen Kräften, ausgedrückt durch die Dean-Zahl, hinzugezogen werden. Es gilt

$$De = Re \sqrt{d_0/R}. \quad (3.1)$$

Hierbei ist Re die Reynolds-Zahl, d_0 die Kanalweite und R der Krümmungsradius. Yamaguchi, Takagi, Yamashita, H., Maeda, Sotowa, Kusakabe, Yamasaki und Mooska (2004) geben für eine druckgetriebene Strömung eine Dean-Zahl von $De = 20$ an, bei der sich in einem quadratischen Mikrokanal merkliche Dean-Wirbel ausbilden. Die maximalen Dean-Zahlen, die in dieser Arbeit auftreten, sind mit $De \sim 0,1$ deutlich kleiner. Aufgrund des elektroosmotischen Antriebs existiert ein überwiegend gleichmäßiges Geschwindigkeitsprofil im Kanalquerschnitt. Es ist daher zusätzlich zu erwarten, daß die Bildung von Dean-Wirbeln bei der elektroosmotischen Strömung erst bei größeren Dean-Zahlen einsetzt.

Bei der turbulenten Durchströmung gerader Kanäle kommt es zu Sekundärströmungen, wenn der Kanal einen nichtkreisförmigen Querschnitt besitzt (Oertel (2002)). In den Ecken des Querschnitts sind die Wandschubspannungen geringer als an den geraden Wänden. Daher fließt im Bereich kleiner Wandschubspannungen, Flüssigkeit aus dem Inneren in Richtung der Ecke. An den Stellen mit großer Wandschubspannung fließt Flüssigkeit ins Innere des Kanals. Solche Sekundärströmungen sind von der 2. Prandtlschen Art. Eine schematische Darstellung zeigt Abbildung 3.6A. Madhav und Malin (1997) geben an, daß bei ausgebildeter turbulenter Strömung, die maximale Geschwindigkeit der Sekundärströmung weniger als zwei Prozent der Geschwindigkeit der Hauptströmung beträgt.

Die Frage die sich nun stellt ist, inwiefern bei der druckgetriebenen laminaren Strömung im rechteckigen Kanal eine solche Sekundärströmung auftritt. Die elek-

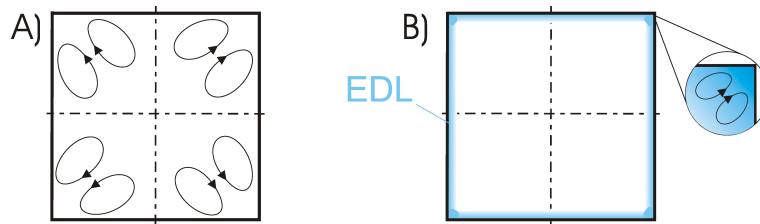


Abbildung 3.6: Sekundärströmungen im quadratischen Rohr bei druckgetriebener Strömung (A) und bei elektroosmotischer Strömung (B).

troosmotische Strömung in einem quadratischen Kanal weist aber nicht dasselbe Geschwindigkeitsprofil wie eine druckgetriebene laminare Strömung auf. Durch die elektroosmotischen Kräfte findet sich überall an den Wänden die gleiche Wand Schubspannung. Eine Ausnahme stellt lediglich die Überlagerung der elektrischen Doppelschichten in der Ecke (Abmaße $\sim 10 \times 10nm$) dar. Die Ausbildung einer Sekundärströmung kann dort nicht gänzlich ausgeschlossen werden. Abbildung 3.6B zeigt schematisch die Sekundärströmungen, welche sich unter Umständen in einem quadratischen Kanal mit elektroosmotischen Antrieb der Flüssigkeit einstellen. Es kann aber davon ausgegangen werden, daß die Geschwindigkeitsverhältnisse zwischen Haupt- und Sekundärströmung keinesfalls größer als bei der turbulenten Kanalströmung sind. Der Einfluß der Sekundärströmung ist dann sicherlich vernachlässigbar.

Abschließend kann festgehalten werden, daß keine Hinweise auf die Ausbildung von relevanten dreidimensionalen Strömungen in den behandelten mikrofluidischen Anwendungsfällen erkennbar sind. Die zweidimensionalen Simulationen geben daher die wesentliche Charakteristik der Strömung in der Symmetrieebene des Kanals wieder.

3.2.2 Mathematische Formulierung des elektrischen Potentials

Im Falle des Modells I wird von einer homogenen Anfangskonzentration des Elektrolyts in der Mikro-Elektrophorese-Einheit ausgegangen. Legt man nun eine elektrische Potentialdifferenz an, so könnte man aufgrund der Elektrophorese ein Auftrennen bzw. eine Konzentrationsverschiebung des Elektrolyts erwarten. Diese Erwartung täuscht jedoch. Kohlrausch (1897) zeigte in seinen Arbeiten, daß eine homogene elektrolytische Flüssigkeit in einem unendlichen Kanal durch Stromfluß (Elektrophorese) keine Konzentrationsverschiebung bzw. Ladungsauftrennung erfährt. Das gleiche Verhalten zeigt auch ein Elektrolyt mit einem inhomogenen Konzentrationsfeld, wenn das Mischungsverhältnis der Elektrolytbestandteile überall den gleichen Wert aufweist. Aufgrund der Relevanz der Kohlrauschen Überlegungen sind diese in Anhang B dargestellt. Das Phänomen tritt nur auf, wenn zu Beginn keine Störung der elektrischen Neutralitätsbedingung vorhanden ist. Störungen der Elektroneutralität treten an den Elektroden auf. Die Mikro-Elektrophorese-Einheit besitzt jedoch aufgrund der Reservoirs ein großes Flüssigkeitsvolumen. Während der relativ kurzen

Meßzeit wird sich durch die Elektrodenreaktionen die Konzentration des Elektrolyts nicht merklich ändern. Im Flüssigkeitskern herrscht daher hinsichtlich des Elektrolyts in guter Näherung elektrische Neutralität.

Die Elektroneutralität im Flüssigkeitskern gilt streng genommen nicht für den Analyt, da das Analyseprinzip der Elektrophorese auf einer Ladungsauffrennung beruht. Die üblichen Analytmengen liegen jedoch im Bereich von $c \simeq 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$. Dies ergibt ohne Berücksichtigung weiterer Verdünnungseffekte sehr kleine Ladungsdichten. Daher kann für den Kern der Strömung, auch bei Vorhandensein einer Analytspezies, in guter Näherung die Elektroneutralitätsbedingung angewandt werden. Bei der asymptotischen Behandlung der EDL wird dann die Debye–Hückel–Approximation zur Bestimmung der inneren Lösung genutzt. Da die Elektrolytkonzentration keiner Änderung unterworfen ist, kann das Gauß–Gesetz (2.36) zur Berechnung der elektrischen Potentialverteilung verwendet werden (vgl. Kapitel 2.4.3). Unter den gegebenen Umständen ist die Verteilung der Ladungsträger in der elektrischen Doppelschicht unbeeinflusst von der extern angelegten Potentialdifferenz. Das Potential φ wird daher als eine lineare Superposition aus dem induzierten Anteil aufgrund der Wandladung (Index i) und aus dem Anteil der extern angelegten Potentialdifferenz (Index a) angesetzt, gemäß

$$\varphi = \varphi_i + \varphi_a. \quad (3.2)$$

Die allgemeine Gleichung zur Berechnung der elektrischen Potentialverteilung ergibt sich aus der Kombination des Gauß–Gesetzes (2.36) und dem elektrischen Quellterm gemäß Gleichung (2.20). Unter der Annahme konstanter Elektrolytkonzentrationen lautet das Gauß–Gesetz in kartesischer Notation

$$\varphi_{i,xx} + \varphi_{i,yy} + \varphi_{a,xx} + \varphi_{a,yy} = \frac{-F}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} \sum_i z_i c_i. \quad (3.3)$$

Die Indizes x und y an den Potentialen symbolisieren die partiellen Ableitungen nach den Koordinatenrichtungen. Die scheinbare Wandladung q_ζ induziert den Potentialgradient an der Wand in führender Größenordnung. Die Randbedingung ergibt sich daher zu

$$x, y = 0 : \quad \varphi_y \simeq \varphi_{i,\tilde{y}} = \frac{q_\zeta}{\varepsilon_0 \varepsilon_r}. \quad (3.4)$$

Es erweist sich als sinnvoll auf ein lokales tangenciales und normales Koordinatensystem (\tilde{x}, \tilde{y}) überzugehen, dessen Ursprung an der Kanalwand liegt. Die Variablen \tilde{x} , \tilde{y} , $\tilde{\varphi}_i$, $\tilde{\varphi}_a$ und \tilde{c}_i werden dann gemäß

$$(\tilde{X}, \tilde{Y}) = \frac{(\tilde{x}, \tilde{y})}{d_0}, \quad (3.5)$$

$$\tilde{\Phi}_i = \frac{\tilde{\varphi}_i}{\zeta}, \quad (3.6)$$

$$\tilde{\Phi}_a = \frac{\tilde{\varphi}_a}{\Delta\varphi_0}, \quad (3.7)$$

$$\tilde{C}_i = \frac{\tilde{c}_i}{c_0} \quad (3.8)$$

entdimensioniert. Hierbei ist d_0 die Kanalweite, ζ das Zeta–Potential, $\Delta\varphi_0$ die extern angelegte Potentialdifferenz und c_0 eine typische Konzentration im System, beispielsweise die Molarität eines Inhaltsstoffes des Elektrolyts. Die Skalierungen der Koordinaten und Variablen gelten analog auch für das allgemeine kartesische Koordinatensystem. Durch das Fehlen des Tildesymbols wird dann der Bezug auf das globale Koordinatensystem erkennbar. Die Einführung der Skalen (3.5–3.8) liefert das dimensionslose Gauß–Gesetz

$$\zeta(\tilde{\Phi}_{i,\tilde{X}\tilde{X}} + \tilde{\Phi}_{i,\tilde{Y}\tilde{Y}}) + \Delta\varphi_0(\tilde{\Phi}_{a,\tilde{X}\tilde{X}} + \tilde{\Phi}_{a,\tilde{Y}\tilde{Y}}) = \frac{-Fc_0d_0^2}{\varepsilon_0\varepsilon_r} \sum_i z_i \tilde{C}_i, \quad (3.9)$$

mit der Randbedingung

$$\tilde{X}, \tilde{Y} = 0 : \tilde{\Phi}_{\tilde{Y}} \simeq \tilde{\Phi}_{i,\tilde{Y}} = \frac{q\zeta d_0}{\varepsilon_0\varepsilon_r\zeta} = \frac{-d_0}{l_D}. \quad (3.10)$$

Die dimensionslose Randbedingung (3.10) kann als Verhältnis der geometrischen Parameter ausgedrückt werden. Sie nimmt einen sehr großen Wert an. Dies ist ein erster Hinweis darauf, daß diese Skalierung für die EDL nicht adäquat ist, was im folgenden noch zu beachten ist. Weiterhin werden die dimensionslosen Parameter

$$\Gamma = \frac{\zeta}{\Delta\varphi_0}, \quad (3.11)$$

$$\Psi = \frac{Fc_0d_0^2}{\varepsilon_0\varepsilon_r\Delta\varphi_0}, \quad (3.12)$$

eingeführt. Das Problem wird nun in den zwei Teilgebieten getrennt behandelt. Außerhalb der elektrischen Doppelschicht gilt die elektrische Neutralitätsbedingung (2.5). Weiterhin ist der elektrische Parameter Γ klein; somit ergibt sich in führender Ordnung

$$\tilde{\Phi}_{a,\tilde{X}\tilde{X}} + \tilde{\Phi}_{a,\tilde{Y}\tilde{Y}} \simeq 0. \quad (3.13)$$

Dies ist die Laplace–Gleichung zur Berechnung des Potentials außerhalb der EDL, sie wird nur von der extern aufgeprägten Potentialdifferenz bestimmt. Die Lösung kann für komplexe Geometrien numerisch berechnet werden. Die Wand und die elektrische Doppelschicht liegen nicht im Gültigkeitsbereich der Gleichung. Daher wird eine andere Randbedingung als (3.4) benötigt. Diese wird im folgenden aus der inneren Lösung abgeleitet.

Bei der Analyse des inneren Teilgebietes ist festzustellen, daß die gewählte Skalierung der wandnormalen Koordinate \tilde{y} sicher nicht adäquat ist. Die Randbedingung (3.10) nimmt nach der Skalierung einen sehr großen Wert an. Eine Skalierung soll die Variablen jedoch in die Größenordnung von eins bringen. Die typische Dicke der EDL, die Debye Länge l_D , ist um Größenordnungen kleiner als die Kanalweite d_0 des Mikrokanals. Daher wird aus deren Verhältnis ein kleiner geometrischer Parameter ϵ definiert und eine Reskalierung in der Form

$$\epsilon = \frac{l_D}{d_0}, \quad (3.14)$$

$$\bar{Y} = \frac{\tilde{Y}}{\epsilon}, \quad (3.15)$$

durchgeführt. Dies kann als eine Streckung der wandnormalen Koordinate interpretiert werden. Die Einführung der reskalierten Koordinate \bar{Y} in Gleichung (3.9) ergibt

$$\Gamma\tilde{\Phi}_{i,\tilde{X}\tilde{X}} + \tilde{\Phi}_{a,\tilde{X}\tilde{X}} + \epsilon^{-2}(\Gamma\tilde{\Phi}_{i,\bar{Y}\bar{Y}} + \tilde{\Phi}_{a,\bar{Y}\bar{Y}}) = -\Psi \sum_i z_i \tilde{C}_i. \quad (3.16)$$

Bei einer Analyse der Größenordnungen stellt man fest, daß sich die Gleichung in führender Ordnung zu

$$\Gamma\tilde{\Phi}_{i,\bar{Y}\bar{Y}} + \tilde{\Phi}_{a,\bar{Y}\bar{Y}} \simeq -\epsilon^2 \Psi \sum_i z_i \tilde{C}_i. \quad (3.17)$$

reduziert. Die Lösung dieser Gleichung wird separat nach selbstinduziertem und aufgeprägtem Potential vorgenommen, da der Quellterm nur mit dem selbstinduzierten Potential zusammenhängt. Zur anschließenden asymptotischen Anpassung werden beide Lösungen wieder überlagert. Die zu lösenden Gleichungen sind

$$\tilde{\Phi}_{a,\bar{Y}\bar{Y}} \simeq 0, \quad (3.18)$$

$$\tilde{\Phi}_{i,\bar{Y}\bar{Y}} \simeq \frac{-\epsilon^2}{\Gamma} \Psi \sum_i z_i \tilde{C}_i. \quad (3.19)$$

Gleichung (3.18) kann zweimal in \bar{Y} integriert werden und die allgemeine Lösung ist:

$$\tilde{\Phi}_a \simeq C_1(\tilde{X})\bar{Y} + C_2(\tilde{X}). \quad (3.20)$$

Hierin dürfen die Integrationskonstanten von der wandtangentialen Koordinate \tilde{X} abhängen. Als Lösung der Gleichung (3.19) wird die Debye-Hückel-Approximation verwendet (vgl. Abschnitt 2.1.2). Unter Verwendung der reskalierten Randbedingung (3.10)

$$\tilde{\Phi}_{i,\bar{Y}}(\bar{Y} = 0) = -1 \quad (3.21)$$

und mit dem Abklingen des selbstinduzierten Potentials außerhalb der EDL, d.h. mit

$$\tilde{\Phi}_{i,\bar{Y}}(\bar{Y} \rightarrow \infty) = 0, \quad (3.22)$$

ergibt sich

$$\tilde{\Phi}_i \simeq e^{-\bar{Y}}. \quad (3.23)$$

Zur asymptotischen Anpassung der Lösungen führender Ordnung wird eine Methode nach van Dyke (1975) verwendet. Hierbei wird die äußere Lösung, also die numerische Lösung von Gleichung (3.13) im Kanal (Index K), als Funktion der gestreckten Koordinate dargestellt, gemäß

$$\tilde{\Phi}_K(\tilde{X}, \tilde{Y}) \rightarrow \tilde{\Phi}_K(\tilde{X}, \epsilon\bar{Y}). \quad (3.24)$$

Im nächsten Schritt wird der Grenzübergang $\epsilon \rightarrow 0$ betrachtet, so daß man

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0} \tilde{\Phi}_K(\tilde{X}, \epsilon\bar{Y}) = \tilde{\Phi}_K(\tilde{X}, 0) \quad (3.25)$$

erhält. Der analoge Vorgang ist für den Potentialverlauf in der EDL anzuwenden. Um die innere, also die wandnahe (Index W) Lösung zu finden, muß eine Überlagerung

der Gleichungen (3.20) und (3.23) vorgenommen werden. Bei der Überlagerung muß die unterschiedliche Skalierung des selbstinduzierten und des aufgeprägten Potentials beachtet werden. In der Lösung wird dann die gestreckte Koordinate \bar{Y} durch die Koordinate \tilde{Y} ersetzt, so daß man

$$\tilde{\Phi}_W(\tilde{X}, \tilde{Y}/\epsilon) = C_1(\tilde{X})\tilde{Y}/\epsilon + C_2(\tilde{X}) + \Gamma e^{-\tilde{Y}/\epsilon} \quad (3.26)$$

erhält. Beim analogen Grenzübergang $\epsilon \rightarrow 0$ ist ersichtlich, daß die Konstante $C_1(\tilde{X})$ zu Null gewählt werden muß, damit eine Anpassung durchführbar ist. Es ergibt sich daher für den Grenzwert

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0} \tilde{\Phi}_W(\tilde{X}, \tilde{Y}/\epsilon) = C_2(\tilde{X}). \quad (3.27)$$

Nach der van Dykeschen Anpassungsvorschrift sind die Grenzwerte der äußeren Lösung (3.25) und der inneren Lösung (3.27) gleichzusetzen, woraus wir

$$\tilde{\Phi}_K(\tilde{X}, 0) = C_2(\tilde{X}) \quad (3.28)$$

erhalten. Das Potential besitzt also am Übergang EDL–Kanal lediglich eine Abhängigkeit von der tangentialen Koordinate, wobei $C_2(\tilde{X})$ von der (numerischen) Potentialverteilung im Kanal abhängt. Es ist daher sinnvoll, die erste Ableitung

$$\tilde{\Phi}_K(\tilde{X}, 0)_{\tilde{Y}} = 0 \quad (3.29)$$

als Übergangsbedingung zu verwenden. Die physikalische Interpretation ist, daß am Übergang Kanal–EDL kein Stromfluss vorhanden ist. Dies stellt nun die gesuchte Übergangsbedingung für die Berechnung des Potentials im Kanal mittels Gleichung (3.13) dar. Die Potentialverteilung in der EDL ergibt sich unter Einbeziehung der angepaßten Konstanten zu

$$\tilde{\Phi}_W(\tilde{X}, \bar{Y}) = C_2(\tilde{X}) + \Gamma e^{-\bar{Y}}. \quad (3.30)$$

3.2.3 Mathematische Formulierung der Elektroosmose

Zur mathematischen Formulierung der Elektroosmose wird der Satz der Navier–Stokes–Gleichungen (2.18 – 2.19) verwendet. Die folgende Asymptotik ist an die Arbeit von Meisel (2004) angelehnt. Auch hier ist ein Übergang zu einem lokalen normalem/tangentialem Wand–Koordinatensystem zweckmäßig. An der Wand gilt auch bei einer elektroosmotisch induzierten Strömung die Haftbedingung. Die Gleichungen lauten in dimensionsbehafteter Form

$$\tilde{u}_{\tilde{x}} + \tilde{v}_{\tilde{y}} = 0, \quad (3.31)$$

$$\rho(\tilde{u}_t + \tilde{u}\tilde{u}_{\tilde{x}} + \tilde{v}\tilde{u}_{\tilde{y}}) = -\tilde{p}_{\tilde{x}} + \mu(\tilde{u}_{\tilde{x}\tilde{x}} + \tilde{u}_{\tilde{y}\tilde{y}}) - q(\tilde{\varphi}_{i,\tilde{x}} + \tilde{\varphi}_{a,\tilde{x}}), \quad (3.32)$$

$$\rho(\tilde{v}_t + \tilde{u}\tilde{v}_{\tilde{x}} + \tilde{v}\tilde{v}_{\tilde{y}}) = -\tilde{p}_{\tilde{y}} + \mu(\tilde{v}_{\tilde{x}\tilde{x}} + \tilde{v}_{\tilde{y}\tilde{y}}) - q(\tilde{\varphi}_{i,\tilde{y}} + \tilde{\varphi}_{a,\tilde{y}}), \quad (3.33)$$

$$\tilde{x}, \tilde{y} = 0 : \tilde{u}, \tilde{v} = 0. \quad (3.34)$$

Das elektrische Potential ist wiederum in einen extern aufgeprägten (Index a) und einen selbstinduzierten (Index i) Anteil zerlegt. Das Gleichungssystem wird mit $\tilde{X}, \tilde{Y}, \tilde{\Phi}_i, \tilde{\Phi}_a$ und den Skalen

$$(\tilde{U}, \tilde{V}) = \frac{(\tilde{u}, \tilde{v})}{u_0}, \quad (3.35)$$

$$\tilde{P} = \frac{\tilde{p}d_0}{\mu u_0}, \quad (3.36)$$

$$\tau = \frac{u_0 t}{d_0}, \quad (3.37)$$

entdimensioniert. Der Druck \tilde{p} ist viskos skaliert, was aufgrund der zu erwartenden sehr kleinen Reynolds–Zahlen sicherlich adäquat ist. Die Geschwindigkeit u_0 ist eine charakteristische Geschwindigkeit im Kanal. Die entdimensionierte Zeit τ ergibt sich aus einer Kombination von charakteristischer Geschwindigkeit u_0 und charakteristischer Länge, der Kanalweite d_0 . Die dimensionslose Form des Gleichungssystems (3.31 – 3.34) lautet demnach

$$\tilde{U}_{\tilde{X}} + \tilde{V}_{\tilde{Y}} = 0, \quad (3.38)$$

$$Re(\tilde{U}_\tau + \tilde{U}\tilde{U}_{\tilde{X}} + \tilde{V}\tilde{U}_{\tilde{Y}}) = -\tilde{P}_{\tilde{X}} + \tilde{U}_{\tilde{X}\tilde{X}} + \tilde{U}_{\tilde{Y}\tilde{Y}} - \Pi_0(\Gamma\tilde{\Phi}_{i,\tilde{X}} + \tilde{\Phi}_{a,\tilde{X}}), \quad (3.39)$$

$$Re(\tilde{V}_\tau + \tilde{U}\tilde{V}_{\tilde{X}} + \tilde{V}\tilde{V}_{\tilde{Y}}) = -\tilde{P}_{\tilde{Y}} + \tilde{V}_{\tilde{X}\tilde{X}} + \tilde{V}_{\tilde{Y}\tilde{Y}} - \Pi_0(\Gamma\tilde{\Phi}_{i,\tilde{Y}} + \tilde{\Phi}_{a,\tilde{Y}}), \quad (3.40)$$

$$\tilde{X}, \tilde{Y} = 0 : \tilde{U}, \tilde{V} = 0, \quad (3.41)$$

mit den dimensionslosen Kennzahlen

$$Re = \frac{u_0 d_0}{\nu}, \quad (3.42)$$

$$\Pi_0 = \frac{q\Delta\varphi_0 d_0}{u_0 \mu}. \quad (3.43)$$

Dies ist eine allgemeine Formulierung zur Beschreibung von elektroosmotischen Vorgängen in einem elektrolytischen System, welche die elektrischen Kräfte ohne weitere Annahmen berücksichtigt. Die Reynolds–Zahl Re spiegelt das Verhältnis von Trägheits– und Reibungskräften, und die Kennzahl Π_0 das Verhältnis von elektrischen und viskosen Kräften wider.

Aus Abschnitt 3.2.2 ist bekannt, daß der Kern der Flüssigkeit elektrisch neutral ist und lediglich in der EDL eine Ladungsverteilung gemäß Gleichung (2.13) vorliegt. Es ergibt sich daher

$$Re(\tilde{U}_\tau + \tilde{U}\tilde{U}_{\tilde{X}} + \tilde{V}\tilde{U}_{\tilde{Y}}) = -\tilde{P}_{\tilde{X}} + \tilde{U}_{\tilde{X}\tilde{X}} + \tilde{U}_{\tilde{Y}\tilde{Y}} - \Pi_1 \epsilon^{-1} e^{-\frac{\tilde{Y}}{\epsilon}} (\Gamma\tilde{\Phi}_{i,\tilde{X}} + \tilde{\Phi}_{a,\tilde{X}}), \quad (3.44)$$

$$Re(\tilde{V}_\tau + \tilde{U}\tilde{V}_{\tilde{X}} + \tilde{V}\tilde{V}_{\tilde{Y}}) = -\tilde{P}_{\tilde{Y}} + \tilde{V}_{\tilde{X}\tilde{X}} + \tilde{V}_{\tilde{Y}\tilde{Y}} - \Pi_1 \epsilon^{-1} e^{-\frac{\tilde{Y}}{\epsilon}} (\Gamma\tilde{\Phi}_{i,\tilde{Y}} + \tilde{\Phi}_{a,\tilde{Y}}), \quad (3.45)$$

mit der dimensionslosen Kennzahl

$$\Pi_1 = \frac{q_\zeta \Delta\varphi_0}{u_0 \mu}. \quad (3.46)$$

Π_1 kann ebenso als Verhältnis von elektrischen und viskosen Kräften aufgefaßt werden. Die exponentiellen Terme in den Gleichungen (3.44,3.45) zeigen wiederum eindeutig, daß es zwei identifizierbare Bereiche gibt. Innerhalb der EDL, im Bereich der Wand für $\tilde{Y} \rightarrow 0$, besitzt der exponentielle Term die Größenordnung ~ 1 . Außerhalb der EDL, im Bereich der elektrischen Neutralität für $\tilde{Y} \rightarrow 1$, verschwinden die elektrischen Kräfte. Aus diesem Grund wird die Lösung, äquivalent zum elektrischen Potential, aus einer wandnahen Strömung und einer Kanalströmung zusammengesetzt.

Außerhalb der EDL, im elektrisch neutralen Kanal, reduzieren sich die Erhaltungsgleichungen auf den üblichen Satz der Navier–Stokes–Gleichungen, gemäß

$$\tilde{U}_{\tilde{X}} + \tilde{V}_{\tilde{Y}} = 0, \quad (3.47)$$

$$Re(\tilde{U}_\tau + \tilde{U}\tilde{U}_{\tilde{X}} + \tilde{V}\tilde{U}_{\tilde{Y}}) = -\tilde{P}_{\tilde{X}} + \tilde{U}_{\tilde{X}\tilde{X}} + \tilde{U}_{\tilde{Y}\tilde{Y}}, \quad (3.48)$$

$$Re(\tilde{V}_\tau + \tilde{U}\tilde{V}_{\tilde{X}} + \tilde{V}\tilde{V}_{\tilde{Y}}) = -\tilde{P}_{\tilde{Y}} + \tilde{V}_{\tilde{X}\tilde{X}} + \tilde{V}_{\tilde{Y}\tilde{Y}}. \quad (3.49)$$

Zur Lösung der Kanalströmung lässt sich jedes (kommerzielle) CFD–Programm nutzen. Die Randbedingungen an der Wand liegen außerhalb des Gültigkeitsbereichs der Gleichungen (3.47–3.49). Es wird noch eine Übergangsbedingung benötigt, die aus der Anpassung mit der Lösung innerhalb der EDL gewonnen wird.

Innerhalb der EDL werden die elektrischen Kräfte berücksichtigt. Die wandnormale Koordinate wird dazu durch eine Reskalierung der Längenskala der Grenzschicht gemäß Gleichung (3.15) angepaßt. Damit die Kontinuitätsgleichung erfüllt ist, muß die wandnormale Geschwindigkeit ebenfalls reskaliert werden. Daher ist

$$\bar{V} = \frac{\tilde{V}}{\epsilon}. \quad (3.50)$$

Für die Potentialverläufe in der Grenzschicht wird auf die Ergebnisse des Abschnitts 3.2.2 zurückgegriffen. Für das selbstinduzierte Potential $\tilde{\Phi}_i$ gilt die Lösung aufgrund der Debye–Hückel–Approximation (3.23). Da diese Lösung nur von der reskalierten Koordinate \bar{Y} abhängt, verschwindet die Ableitung nach der Koordinate \tilde{X} . Weiterhin ist das extern aufgeprägte Potential $\tilde{\Phi}_a$ bezüglich der wandnormalen Koordinate konstant. Es ergibt sich daher das reskalierte Gleichungssystem

$$\tilde{U}_{\tilde{X}} + \bar{V}_{\bar{Y}} = 0, \quad (3.51)$$

$$Re(\tilde{U}_\tau + \tilde{U}\tilde{U}_{\tilde{X}} + \bar{V}\tilde{U}_{\bar{Y}}) = -\tilde{P}_{\tilde{X}} + \tilde{U}_{\tilde{X}\tilde{X}} + \frac{1}{\epsilon^2}\tilde{U}_{\bar{Y}\bar{Y}} - \Pi_1 \frac{1}{\epsilon} e^{-\bar{Y}} \tilde{\Phi}_{a,\tilde{X}}, \quad (3.52)$$

$$Re(\bar{V}_\tau + \tilde{U}\bar{V}_{\tilde{X}} + \bar{V}\bar{V}_{\bar{Y}}) = -\frac{1}{\epsilon^2}\tilde{P}_{\bar{Y}} + \bar{V}_{\tilde{X}\tilde{X}} + \frac{1}{\epsilon^2}\bar{V}_{\bar{Y}\bar{Y}} - \Pi_1 \frac{\Gamma}{\epsilon^3} e^{-2\bar{Y}}, \quad (3.53)$$

$$\tilde{X}, \bar{Y} = 0 : \tilde{U}, \bar{V} = 0. \quad (3.54)$$

Im Rahmen einer asymptotischen Behandlung ist von diesen Gleichungen nur die führende Ordnung zu berücksichtigen, die sich zu

$$0 = \tilde{U}_{\tilde{X}} + \bar{V}_{\bar{Y}}, \quad (3.55)$$

$$0 \simeq \tilde{U}_{\bar{Y}\bar{Y}} - \epsilon \Pi_1 e^{-\bar{Y}} \tilde{\Phi}_{a,\tilde{X}}, \quad (3.56)$$

$$0 \simeq -\tilde{P}_{\bar{Y}} + \bar{V}_{\bar{Y}\bar{Y}} - \Gamma \Pi_1 \frac{1}{\epsilon} e^{-2\bar{Y}} \quad (3.57)$$

ergibt. Hierbei ist Gleichung (3.56) das Gleichgewicht zwischen elektrischen Kräften und Reibungskräften in wandtangentialer Richtung. Gleichung (3.57) ist als das Gleichgewicht aus elektrischen Kräften, Druck- und Reibungskräften in wandnormaler Richtung zu interpretieren. Gleichung (3.56) kann nur erfüllt werden, wenn das Produkt $\epsilon \Pi_1 \sim 1$ ist, was für typische Werte auch zutrifft. Es ist deshalb sinnvoll den modifizierten Parameter

$$\bar{\Pi}_1 = \Pi_1 \epsilon = \frac{q_\zeta \Delta \varphi_0 l_D}{u_0 \mu d_0} \quad (3.58)$$

einzuführen. Durch zweimalige Integration unter Berücksichtigung der Haftbedingung (3.54) erhält man für die wandtangentiale Geschwindigkeit

$$\tilde{U}(\tilde{X}, \bar{Y}) \simeq \bar{\Pi}_1 \tilde{\Phi}_{a,\tilde{X}} (e^{-\bar{Y}} - 1) + C_1(\tilde{X}) \bar{Y}. \quad (3.59)$$

Diese Lösung kann nach der wandtangentialen Koordinate \tilde{X} abgeleitet und in die Kontinuitätsgleichung (3.55) eingesetzt werden. Unter Berücksichtigung der Haftbedingung an der Wand ergibt sich die wandnormale Geschwindigkeit zu

$$\bar{V}(\tilde{X}, \bar{Y}) \simeq -\frac{1}{2} C_1(\tilde{X})_{\tilde{X}} \bar{Y}^2 + \bar{\Pi}_1 \tilde{\Phi}_{a,\tilde{X}\tilde{X}} (e^{-\bar{Y}} + \bar{Y} - 1). \quad (3.60)$$

Die Lösung von \bar{V} kann zweimal nach \bar{Y} differenziert und in Gleichung (3.57) eingesetzt werden. Nach unbestimmter Integration in wandnormaler Richtung erhält man für den Druck in der EDL die Lösung

$$\tilde{P}(\tilde{X}, \bar{Y}) \simeq -C_1(\tilde{X})_{\tilde{X}} \bar{Y} - \bar{\Pi}_1 (\tilde{\Phi}_{a,\tilde{X}\tilde{X}} e^{-\bar{Y}} + \frac{1}{2} \epsilon^{-2} \Gamma e^{-2\bar{Y}}) + C_2(\tilde{X}). \quad (3.61)$$

Nun wird analog zu Abschnitt 3.2.2 eine asymptotische Anpassung der Lösungen führender Ordnung vorgenommen. Diese soll einerseits die Bestimmung der Konstanten $C_1(\tilde{X})$, $C_2(\tilde{X})$ ermöglichen und andererseits die Übergangsbedingungen für die Strömung im Kanal ableiten. Dazu wird die äußere Lösung, also die numerische Lösung des Gleichungssystems (3.47–3.49) (Index K), als Funktion der gestreckten Koordinate \bar{Y} dargestellt, gemäß

$$\begin{aligned} \tilde{U}_K(\tau, \tilde{X}, \tilde{Y}) &= \tilde{U}_K(\tau, \tilde{X}, \epsilon \bar{Y}), \\ \tilde{V}_K(\tau, \tilde{X}, \tilde{Y}) &= \tilde{V}_K(\tau, \tilde{X}, \epsilon \bar{Y}), \\ \tilde{P}_K(\tau, \tilde{X}, \tilde{Y}) &= \tilde{P}_K(\tau, \tilde{X}, \epsilon \bar{Y}). \end{aligned}$$

Im nächsten Schritt wird der Grenzwert $\epsilon \rightarrow 0$ gebildet, so daß man

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0} \tilde{U}_K(\tau, \tilde{X}, \epsilon \bar{Y}) = \tilde{U}_K(\tau, \tilde{X}, 0), \quad (3.62)$$

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0} \tilde{V}_K(\tau, \tilde{X}, \epsilon \bar{Y}) = \tilde{V}_K(\tau, \tilde{X}, 0), \quad (3.63)$$

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0} \tilde{P}_K(\tau, \tilde{X}, \epsilon \bar{Y}) = \tilde{P}_K(\tau, \tilde{X}, 0), \quad (3.64)$$

erhält. Das analoge Verfahren wird auf die inneren Lösungen angewandt. Dazu muß in den wandnahen Verläufen (Index W) der Geschwindigkeiten und des Druckes gemäß Gleichungen (3.59–3.61) die reskalierte Koordinate \tilde{Y} durch die ursprüngliche Koordinate \tilde{Y} ersetzt werden. Es ergibt sich

$$\tilde{U}_W(\tilde{X}, \tilde{Y}/\epsilon) = \bar{\Pi}_1 \tilde{\Phi}_{a, \tilde{X}}(e^{-\tilde{Y}/\epsilon} - 1) + C_1(\tilde{X})\tilde{Y}/\epsilon, \quad (3.65)$$

$$\bar{V}_W(\tilde{X}, \tilde{Y}/\epsilon) = -\frac{1}{2}C_1(\tilde{X})_{\tilde{X}}(\tilde{Y}/\epsilon)^2 + \bar{\Pi}_1 \tilde{\Phi}_{a, \tilde{X}\tilde{X}}(e^{-\tilde{Y}/\epsilon} + \tilde{Y}/\epsilon - 1), \quad (3.66)$$

$$\tilde{P}_W(\tilde{X}, \tilde{Y}/\epsilon) = -C_1(\tilde{X})_{\tilde{X}}\tilde{Y}/\epsilon - \bar{\Pi}_1(\tilde{\Phi}_{a, \tilde{X}\tilde{X}}e^{-\tilde{Y}/\epsilon} + \frac{1}{2}\epsilon^{-2}\Gamma e^{-2\tilde{Y}/\epsilon}) + C_2(\tilde{X}). \quad (3.67)$$

Die Ausführung des Grenzübergangs $\epsilon \rightarrow 0$ in Gleichung (3.65) liefert

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0} \tilde{U}_W(\tilde{X}, \tilde{Y}/\epsilon) = -\bar{\Pi}_1 \tilde{\Phi}_{a, \tilde{X}} + C_1(\tilde{X})\tilde{Y}/\epsilon = \infty. \quad (3.68)$$

Es ist ersichtlich, daß der in \tilde{Y} lineare Term über alle Grenzen wächst. Um eine Anpassung zu ermöglichen, muß daher die Konstante $C_1(\tilde{X})$ null sein. Unter Berücksichtigung der angepaßten Konstanten ergibt die Ausführung des Grenzübergangs in Gleichung (3.66)

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0} \bar{V}_W(\tilde{X}, \tilde{Y}/\epsilon) = \bar{\Pi}_1 \tilde{\Phi}_{a, \tilde{X}\tilde{X}}(\tilde{Y}/\epsilon - 1) = \infty. \quad (3.69)$$

Auch hier wächst der in \tilde{Y} lineare Term über alle Grenzen. Die einzige Möglichkeit die Anpassung durchzuführen, ist das Modell im Vorfeld auf nur kleine Änderungen des wandtangentialen Potentialgradienten $\tilde{\Phi}_{a, \tilde{X}}$ zu beschränken. Wenn sich der Verlauf des Potentialgradienten über die Kanallänge nur gering ändert, dann ist dessen Ableitung $\tilde{\Phi}_{a, \tilde{X}} \simeq 0$. Dies wird in Gleichung (3.67) berücksichtigt, so daß die Grenzwertbetrachtung

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0} \tilde{P}_W(\tilde{X}, \tilde{Y}/\epsilon) = -\bar{\Pi}_1 \frac{1}{2}\epsilon^{-2}\Gamma e^{-2\tilde{Y}/\epsilon} + C_2(\tilde{X}) = C_2(\tilde{X}) \quad (3.70)$$

ergibt. Der erste Term in Gleichung (3.70) konvergiert hierbei gegen null, da der exponentielle Term im Produkt schneller konvergiert als ϵ^{-2} divergiert. Letztendlich ergeben sich daher die Grenzwerte

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0} \tilde{U}_W(\tilde{X}, \tilde{Y}/\epsilon) = -\bar{\Pi}_1 \tilde{\Phi}_{a, \tilde{X}}, \quad (3.71)$$

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0} \bar{V}_W(\tilde{X}, \tilde{Y}/\epsilon) = 0, \quad (3.72)$$

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0} \tilde{P}_W(\tilde{X}, \tilde{Y}/\epsilon) = C_2(\tilde{X}). \quad (3.73)$$

Die Ausdrücke in den Gleichungen (3.62–3.64) und (3.71–3.73) sind nun gleichzusetzen, woraus die Übergangsbedingungen für die numerische Behandlung der Kanalströmung

$$\tilde{U}_K(\tau, \tilde{X}, 0) = -\bar{\Pi}_1 \tilde{\Phi}_{a, \tilde{X}}, \quad (3.74)$$

$$\tilde{V}_K(\tau, \tilde{X}, 0) = 0, \quad (3.75)$$

$$\tilde{P}_K(\tau, \tilde{X}, 0) = C_2(\tilde{X}), \quad (3.76)$$

resultieren. Eine Verifikation der gleichen Übergangsbedingungen wird von Meisel (2004) durchgeführt. Er vergleicht die Näherungslösung und die exakte Lösung einer elektroosmotischen Strömung. Es zeigt sich für das lineare Problem einer eingelaufenen Strömung eine genaue Übereinstimmung von analytischer Lösung und der Überlagerung der inneren und äußeren Lösung. Daraus lässt sich auch folgern, daß umso dünner die EDL ist, desto größer wird der Bereich, in dem die numerische Kanallösung eine gute Näherung darstellt.

3.2.4 Mathematische Formulierung des Stofftransports

In Kapitel 2.3 wird die Stofftransportgleichung (2.32) abgeleitet. Diese dient der Beschreibung des Stofftransports in einem elektrolytischen System, da außer den konvektiven und diffusiven auch die (migrativen) elektrophoretischen Transportvorgänge berücksichtigt sind. Da während der Simulationszeit von einer homogenen Konzentration des Elektrolyts ausgegangen wird, sind Transportgleichungen für dessen Inhaltsstoffe nicht notwendig. Die Transportgleichungen werden deshalb nur für die Inhaltsstoffe des Analyts formuliert. Der Analyt besteht aus einer Mischung von Salzen, und zwar Natrium-, Kalium- und Lithiumchlorid. Die Anfangskonzentration jedes Salzes beträgt $c_i = 0,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$. Aufgrund der geringen Konzentrationen und der Lage des Dissoziationsgleichgewichts, ist der Analyt vollständig dissoziiert. In der Lösung befinden sich nur Natrium-, Kalium-, Lithium- und Chlorionen. Dies bedeutet, daß nur Transportgleichungen für die Ionen, aber nicht für die Salze gelöst werden müssen. Eine Formulierung von Reaktionstermen, welche die Wechselwirkungen zwischen Salz und Ion beschreiben, ist ebenso unnötig. Die Mobilitäten und die Diffusionskonstanten der Spezies sollen konstant sein, die Werte sind Lide (1998) entnommen und werden in Tabelle 3.1 aufgeführt.

Der Stofftransport in der EDL wird vernachlässigt, da dieser im Vergleich zum Kanal nur einen verschwindenden Anteil darstellt. Ein Übergang zu einem lokalen Koordinatensystem, mit dem Ursprung in der Kanalwand, ist nicht notwendig. Die zwei-dimensionalen, dimensionsbehafteten Transportgleichungen in kartesischer Notation lauten dann

$$c_{i,t} + (u - \lambda_i \varphi_{a,x})c_{i,x} + (v - \lambda_i \varphi_{a,y})c_{i,y} = D_i(c_{i,xx} + c_{i,yy}) + \lambda_i c_i (\varphi_{a,xx} + \varphi_{a,yy}). \quad (3.77)$$

Auf der rechten Seite der Gleichungen ergibt sich ein elektrischer Diffusionsterm, also ein Term in dem die 2. Ableitung des Potentials vorhanden ist. Zieht man die Erkenntnisse aus Abschnitt 3.2.2 hinzu, dann stellt man fest, daß der Term bei Elektroneutralität verschwindet. Die Gleichungen werden mit den Skalen X, Y, C_i, τ und Φ_a entdimensioniert und ergeben sich zu

$$C_{i,\tau} + (U - \Lambda_i \Phi_{a,X})C_{i,X} + (V - \Lambda_i \Phi_{a,Y})C_{i,Y} = \frac{1}{Re Sc_i} (C_{i,XX} + C_{i,YY}). \quad (3.78)$$

Hierin sind die Kennzahlen Re ,

$$\Lambda_i = \frac{\lambda_i \Delta \varphi_0}{u_0 d_0}, \quad (3.79)$$

$$Sc_i = \frac{\nu}{D_i}, \quad (3.80)$$

beinhaltet. Die Kennzahlen Λ_i sind dimensionslose Mobilitäten und können als Verhältnis von elektrophoretischem und konvektivem Transport der Spezies i interpretiert werden. Die Schmidt-Zahlen Sc_i sind Stoffeigenschaften aus dem Verhältnis der Viskosität des Fluids und des Diffusionskoeffizienten der gelösten Spezies.

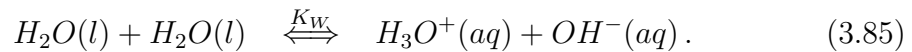
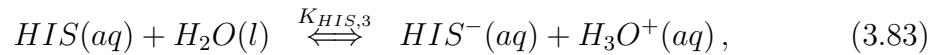
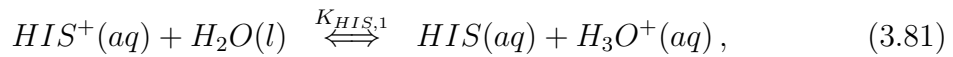
	K^+	Na^+	Li^+	Cl^-
$\lambda_i/(10^{-8}m^2/(Vs))$	7.751	5,284	4,076	-8,084
$D_i/(10^{-9}m^2/s)$	1.957	1.334	1.029	2,032

Tabelle 3.1: Mobilitäten und Diffusivitäten der Analytspezies.

3.2.5 Mathematische Formulierung der Chemie

Trotz der homogenen Konzentration des Elektrolyts müssen die chemischen Abläufe in der Mikro-Elektrophorese-Einheit bekannt sein. Bei der Herstellung des Elektrolyts sind nur die ursprünglichen Konzentrationen der Reaktionspartner bekannt, nicht aber die Gleichgewichtszusammensetzung. Daher werden die chemischen Zusammenhänge identifiziert, in ein (algebraisches) Gleichungssystem umgesetzt und die Gleichgewichtskonzentrationen errechnet. Die Konzentrationen aller Inhaltsstoffe des Elektrolyts werden dann zur Berechnung von Parametern wie der Ionenstärke oder der Debye-Länge herangezogen.

Als Elektrolyt dient ein komplexes Puffersystem aus *2-Morpholinoethansulfonsäure* (MES) und *2-Amino-3(4-imidazolyl)-propionsäure*, die auch Histidin (HIS) genannt wird. MES ($C_6H_{13}NO_4$) ist eine einprotonige Säure und wird oft als biologischer Puffer im Bereich $pH = 5,8 - 6,5$ verwendet (Falbe und Regitz (1992)). Histidin ($C_6H_9N_3O_2$) ist amphoter und kann als zweiprotonige Base und als einprotonige Säure dienen. Es ist eine biologisch wichtige Substanz, da es als Aminosäure bei der Bildung von Enzymen beteiligt ist (Ermakov, Zhukov, Capelli und Rhigetti (1995)). In Anlehnung an die Vorgehensweise in Abschnitt 2.5.1, ergeben sich für das Puffersystem folgende chemische Reaktionen



Die chemischen Reaktionsgleichungen (3.81–3.85) liefern fünf Formulierungen des Massenwirkungsgesetzes. Um das Gleichungssystem zu schliessen, werden noch die

Neutralitätsbedingung und zwei Elementenbilanzen hinzugezogen. Das Gleichungssystem, dessen Lösung das Konzentrationsfeld aller Reaktionspartner bestimmt, ergibt sich zu

$$\begin{aligned}
0 &= \frac{c_{HIS} c_{H_3O^+}}{c_{HIS^+}} - K_{HIS,1}, \\
0 &= \frac{c_{HIS^+} c_{H_3O^+}}{c_{HIS^{++}}} - K_{HIS,2}, \\
0 &= \frac{c_{HIS^-} c_{H_3O^+}}{c_{HIS}} - K_{HIS,3}, \\
0 &= \frac{c_{MES^-} c_{H_3O^+}}{c_{MES}} - K_{MES}, \\
0 &= c_{H_3O^+} + c_{OH^-} - K_W, \\
0 &= c_{H_3O^+} + c_{HIS^+} + 2c_{HIS^{++}} - c_{OH^-} - c_{HIS^-} - c_{MES^-}, \\
0 &= c_{HIS,0} - c_{HIS} - c_{HIS^+} - c_{HIS^{++}} - c_{HIS^-}, \\
0 &= c_{MES,0} - c_{MES} - c_{MES^-}.
\end{aligned}$$

Die Anfangskonzentrationen an MES und HIS sind jeweils $c_{HIS,0} = c_{MES,0} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$. Die Werte der Gleichgewichtskonstanten in den entsprechenden Einheiten mol/dm^3 bzw. $(\text{mol/dm}^3)^2$ sind aus den Arbeiten von Hirokawa und Kiso (1983) und Ermakov et al. (1995) entnommen und in Tabelle 3.2 zusammengefaßt. Die Gleichgewichtskonzentrationen des Elektrolyts in mol/dm^3 ergeben sich entsprechend Tabelle 3.3. Bei einer Standardkonzentration von $c^\ominus = 1 \text{ mol/dm}^3$ ergibt sich

$\log(K_{HIS,1}) = -6,04$	$\log(K_{HIS,2}) = -1,82$	$\log(K_W) = -14$
$\log(K_{HIS,3}) = -9,17$	$\log(K_{MES}) = -6,095$	

Tabelle 3.2: Gleichgewichtskonstanten der Elektrolytreaktionen.

$c_{HIS} = 2,577 \cdot 10^{-3}$	$c_{HIS^+} = 2,42 \cdot 10^{-3}$	$c_{HIS^{++}} = 1,37 \cdot 10^{-7}$
$c_{HIS^-} = 2,033 \cdot 10^{-6}$	$c_{MES} = 2,58 \cdot 10^{-3}$	$c_{MES^-} = 2,42 \cdot 10^{-3}$
$c_{H_3O^+} = 8,57 \cdot 10^{-7}$	$c_{OH^-} = 1,17 \cdot 10^{-8}$	

Tabelle 3.3: Gleichgewichtskonzentrationen des Elektrolyts.

mittels Gleichung (2.42) eine Ionenstärke von $I = 2,43 \cdot 10^{-3}$. Unter Verwendung von Gleichung (2.8) und der relativen Dielektrizitätszahl $\varepsilon_{H_2O} = 80$ von Wasser ergibt sich bei einer Temperatur von $T = 293 \text{ K}$ eine Debye-Länge von $l_D = 6,21 \cdot 10^{-9} \text{ m}$. Damit ist die Voraussetzung $l_D \ll d_0$ für die asymptotischen Lösungen der elektrischen Potentialverteilung und der Strömung zweifellos erfüllt.

Zur Bestimmung der scheinbaren Wandladungsdichte sind im Vorfeld Messungen durchgeführt worden, da der Zusammenhang (2.50) zum Zeitpunkt der Simulation nicht bekannt war. Anhand der Messungen wird eine mittlere elektroosmotische Geschwindigkeit bestimmt, die einen Wert von $q_\zeta = 3,2 \cdot 10^{-3} \text{ C/m}^2$ für die scheinbare Wandladungsdichte ergibt. Der Zusammenhang (2.50) liefert einen Wert, der um ca. 30% höher ist.

3.3 Numerische Simulation des Modells I

In diesem Abschnitt wird ein Überblick über das numerische Verfahren, den Simulationsablauf und die Randbedingungen gegeben. Bei den mathematischen Formulierungen zum Modell I werden isotherme Verhältnisse unterstellt. Da am Ende dieses Kapitels alle wichtigen Konzentrationen und Parameter ermittelt sind, soll eine übersichtsmäßige Berechnung der Temperaturerhöhung die Richtigkeit der Annahmen belegen.

3.3.1 Numerisches Verfahren

Eine exakte analytische Lösung für die Erhaltungsgleichungen der Masse, des Impulses, etc. ist in der Regel nicht vorhanden. Exakte Lösungen existieren nur für einfache Fälle, welche eher akademischen Charakter besitzen. Zur näherungsweisen Lösung partieller Differentialgleichungen in komplexen Geometrien eignen sich Verfahren wie die Finite-Differenzen- (FDM), die Finite-Volumen- (FVM) oder die Finite-Elemente-Methode (FEM). In der vorliegenden Arbeit wird das kommerzielle Finite-Elemente-Programm *FIDAP 8.7.2* genutzt. Bei der Finite-Elemente-Methode wird das Simulationsgebiet in kleine, einfache und endliche Teilgebiete, sprich die finiten Elemente, unterteilt. Im nächsten Schritt werden Ansatzfunktionen für die Lösung innerhalb der finiten Elemente definiert. Die Ansatzfunktionen werden dann in das Differentialgleichungssystem eingesetzt, das in einer Variationsformulierung vorliegt. Die Koeffizienten der Ansatzfunktionen werden unter Berücksichtigung der Anfangs- und Randbedingungen in einer Art und Weise bestimmt, daß ein Fehlerminimum erreicht wird. Numerische Verfahren liefern generell nur Lösungen, die näherungsweise der exakten mathematischen Lösung entsprechen. Die Abweichungen beruhen auf einer endlichen Anzahl von Diskretisierungen, was Diskretisierungs-, Rundungs- und Abbruchfehler bedingt. Es ist wichtig festzustellen, welche Verfahren im CFD-Programm verwendet werden sollten, um ein optimales Ergebnis zu erzielen. Die geeigneten Einstellungen des numerischen Verfahrens werden durch eine Verifikation der Software überprüft. Die Verifikation zur Elektrosmose ist von Meisel (2004) durchgeführt. Eine weitere Verifikation zum (elektrophoretischen) Stofftransport findet sich im Anhang dieser Arbeit.

Zur Durchführung der numerischen Simulation werden vierseitige Elemente mit Ansatzfunktionen zweiter Ordnung für die Geschwindigkeiten, das elektrische Potential und den Stofftransport verwendet. Zur Beschreibung des Druckes in einem Element dient eine lineare Ansatzfunktion. Der Verlauf des Druckes zwischen zwei Elementen ist stetig, was bedeutet, daß die Freiheitsgrade des Druckes auf den vier Eckknoten des Elementes und nicht auf den Knoten innerhalb des Elementes liegen. Als Zeitschrittverfahren wird ein implizites Trapez-Verfahren zweiter Ordnung verwendet. Dabei wird der Prädiktor-Schritt aus einer Adams-Bashforth-Formulierung erhalten, während der Korrektor-Schritt eine Trapezregel nutzt. Das resultierende nichtlineare Gleichungssystem wird vollständig gekoppelt gelöst, da diese Methode für zweidimensionale Probleme ein effizienterer Lösungsansatz als eine Entkopplung der Gleichungen darstellt (vgl. *FIDAP 8 Theory Manual* (1998)).

3.3.2 Simulationsequenz und Randbedingungen

Die Beschränkung auf eine zweidimensionale Simulation und die vermiedene Auflösung der elektrischen Doppelschicht verringern den Simulationsaufwand wesentlich. Das Simulationsgebiet und die Anzahl der Gleichungen bleiben jedoch zu umfangreich für eine allumfassende Simulation. Demzufolge wird die Simulation zeitlich in einen Injektions- und einen Trennvorgang unterteilt. Die Ergebnisse des Injektionsvorgangs dienen dabei als Anfangsbedingung für den Trennvorgang. Die zeitliche Unterteilung erlaubt eine erhebliche Reduktion des Rechengebietes des jeweiligen Vorgangs. Auf eine Einbeziehung der Elektroden in den Stofftransport kann aufgrund der großen Flüssigkeitsreservoirs verzichtet werden. Der Potentialabfall am Übergang Elektrode–Flüssigkeit wird vernachlässigt, es wird vielmehr angenommen, daß das Potential der Elektrode ungestört auf die Flüssigkeit übergeht.

Injektion

Bei der Simulation des Injektionsvorgangs wird das Simulationsgebiet auf den vertikalen Injektionskanal mit den angrenzenden Reservoirs reduziert. Die seitlichen Kanalabschnitte des Trennkanals werden ab einer Länge von $10 d_0$ vernachlässigt, da dort kein Potentialgradient und keine Strömung zu erwarten sind. Die so entstehenden Grenzen des Trennkanals werden im folgendem mit Schnittkanten bezeichnet. Das Gebiet ist in Abbildung 3.7 dargestellt und wird mit Simulationsgebiet *Injektion I* bezeichnet. In Abschnitt 3.2.2 wird erläutert, daß zur Berechnung der

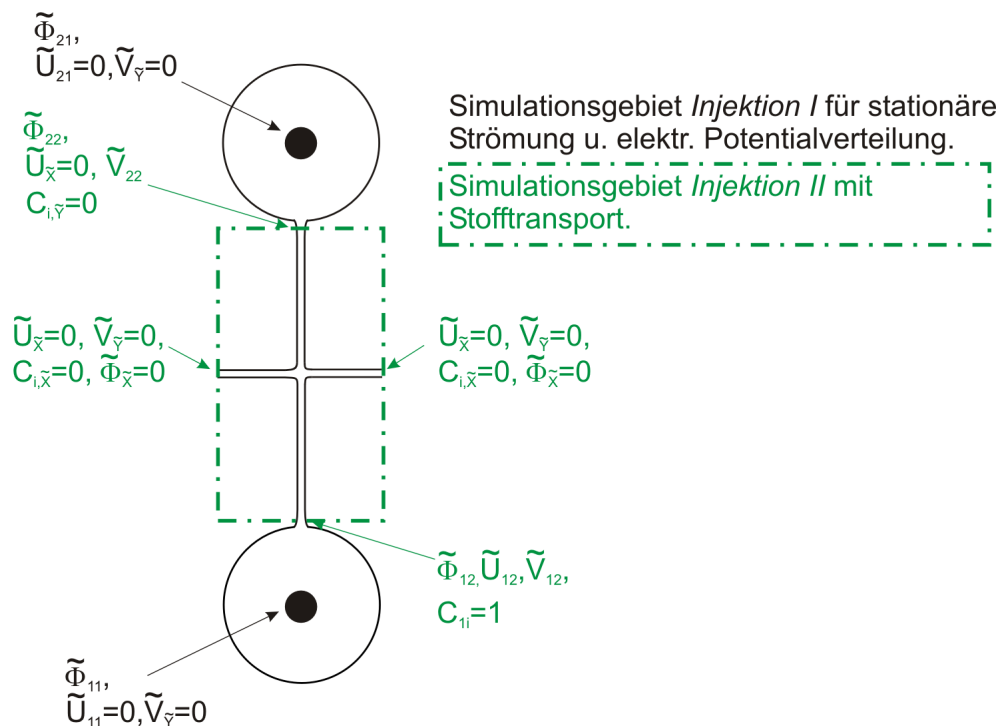


Abbildung 3.7: Darstellung des unterteilten Simulationsgebiets für den Injektionsvorgang.

Potentialverteilung eine Laplace–Gleichung genügt. Dies bedeutet, daß das Potenti-

al zwar die Strömung und den Stofftransport beeinflusst, aber der umgekehrte Fall nicht gegeben ist. Es besteht eine Einweg-Kopplung zwischen Potentialverteilung und Strömung bzw. Stofftransport. Daher wird zuerst ein auf die Strömung und das elektrische Potential angepaßtes Rechengitter erstellt und das stationäre Geschwindigkeitsfeld und die Potentialverteilung berechnet. Dazu wird eine Potentialdifferenz von $\Delta\varphi_0 = 500\text{ V}$ zwischen den beiden Elektroden angelegt. Das dimensionslose Potential an der unteren Elektrode beträgt dann $\tilde{\Phi}_{11} = 1$ und an der oberen Elektrode $\tilde{\Phi}_{21} = 0$. An allen Wänden und an den Schnittkanten der seitlichen Kanäle wird die durch die asymptotische Anpassung gewonnene elektrische Randbedingung (3.29) verwendet. Dabei bezieht sich der Ursprung des lokalen Koordinatensystems der Schnittkanten immer auf die angrenzende Kanalwand. Für die Schnittkanten lautet die entsprechende Randbedingung daher $\tilde{\Phi}_{\tilde{x}} = 0$ anstatt $\tilde{\Phi}_{\tilde{y}} = 0$. Als kinematische Randbedingungen an den Wänden dienen die Gleichungen (3.74–3.75), welche ebenfalls durch die asymptotische Anpassung abgeleitet sind. An den Schnittkanten der seitlichen Kanäle werden die kinematischen Randbedingungen einer eingelaufenen Strömung $\tilde{V}_{\tilde{y}} = \tilde{U}_{\tilde{x}} = 0$ verwendet.

In der Realität ändert die Strömung den Flüssigkeitsstand in den Reservoirs. Das kann in einem zweidimensionalen abgeschlossenen Gebiet nur durch modifizierte Randbedingungen modelliert werden. An den Elektroden ist physikalisch gesehen die Haftbedingung zu stellen. Um eine Durchströmung des Simulationsgebiets zu ermöglichen, wird jedoch in der wandnormalen Richtung die Randbedingung der eingelaufenen Strömung verwendet. Damit wird die Änderung des Reservoir-Füllstandes in der dritten Raumrichtung mittels durchlässiger Elektroden modelliert. Bestimmend für das Geschwindigkeitsfeld bleiben die Verhältnisse an den Reservoirwänden und am Übergang Reservoir-Kanal. Diese werden trotz dieses Modells richtig wiedergegeben. Daher erscheint die Vorgehensweise sinnvoll.

Mit den Ergebnissen der stationären Simulation kann das Simulationsgebiet weiter verkleinert werden. Dazu werden die Reservoirs und deren Übergänge in den Kanal abgeschnitten. Es ergibt sich ein neues Simulationsgebiet, welches in Abbildung 3.7 mit *Injektion II* bezeichnet ist. Das verkleinerte Rechengebiet kann nun auf die (feinere) Gitterweite des Stofftransportes diskretisiert werden. Prinzipiell ist es möglich, die Ergebnisse der stationären Rechnung auf das verfeinerte Gitter zu interpolieren und nur die Stofftransportgleichung zu lösen. Da dies eine aufwendige Programmierung erfordert, erscheint es einfacher, die Potentialverteilung und das Strömungsfeld auf dem feineren Gitter zu lösen.

Die elektrischen und kinematischen Randbedingungen an den Kanalwänden und an den seitlichen Schnittkanten der Kanäle werden übernommen. An der unteren Schnittkante des Injektionskanals werden das elektrische Potential $\tilde{\Phi}_{12}$ und die Geschwindigkeiten $\tilde{U}_{12}, \tilde{V}_{12}$ implementiert, die aus der stationären Rechnung zur Verfügung stehen. Die zeitlichen Anlaufvorgänge der Strömung werden also vernachlässigt. An der oberen Schnittkante des Injektionskanals wird für das elektrische Potential der aus der stationären Simulation gewonnene Wert $\tilde{\Phi}_{22}$ genutzt. Dies gilt ebenso für die wandnormale Geschwindigkeit \tilde{V}_{22} . Als Randbedingung für die wandtangente Geschwindigkeit dient die Bedingung $\tilde{U}_{\tilde{x}} = 0$. Da in diesem Simula-

tionsgebiet der Stofftransport berechnet wird, müssen für diesen Randbedingungen formuliert werden. Unter der Annahme, daß es über die Meßzeit zu keiner Verarmung und Auftrennung der Analyspezies im Reservoir kommt, kann die Anfangskonzentration aller Analyspezies $C_{1i} = 1$ als Randbedingung an der unteren Schnittkante des Injektionskanal angesetzt werden. An den Kanalwänden, den Schnittkanten der seitlichen Kanäle und der oberen Schnittkante des Injektionskanals wird für den Stofftransport die Randbedingung $C_{i,\bar{x}} = 0$ bzw. $C_{i,\bar{y}} = 0$ verwendet. Die Dauer der Injektion beträgt drei Sekunden.

Trennung

Eine dem Injektionsvorgang entsprechende Vorgehensweise wird beim Trennvorgang angewandt. Dazu wird die Struktur des Mikrokanals auf den horizontalen Trennkanal mit den angrenzenden Reservoirs reduziert. Die vertikalen Abschnitte des Injektionskanals werden ab einer Distanz von $10 d_0$ zur Kreuzung vernachlässigt. Abbildung 3.8 zeigt das Simulationsgebiet, welches mit *Trennung I* bezeichnet wird. In diesem Gebiet wird in einem ersten Schritt die Potentialverteilung und die stationäre Strömung errechnet. Dazu wird eine Potentialdifferenz von $\Delta\varphi_0 = 3000 V$, und in einer zweiten Simulation $\Delta\varphi_0 = 4000 V$, zwischen den beiden Elektroden angelegt. Das dimensionslose Potential an der linken Elektrode entspricht dann $\tilde{\Phi}_{31} = 1$; an der rechten Elektrode gilt $\tilde{\Phi}_{41} = 0$. An den Kanalwänden und den Schnittkanten sind die elektrischen und kinematischen Randbedingungen analog zum Injektionsvorgang. Im zweiten Schritt werden die Übergänge zu den Reservoirs und die Re-

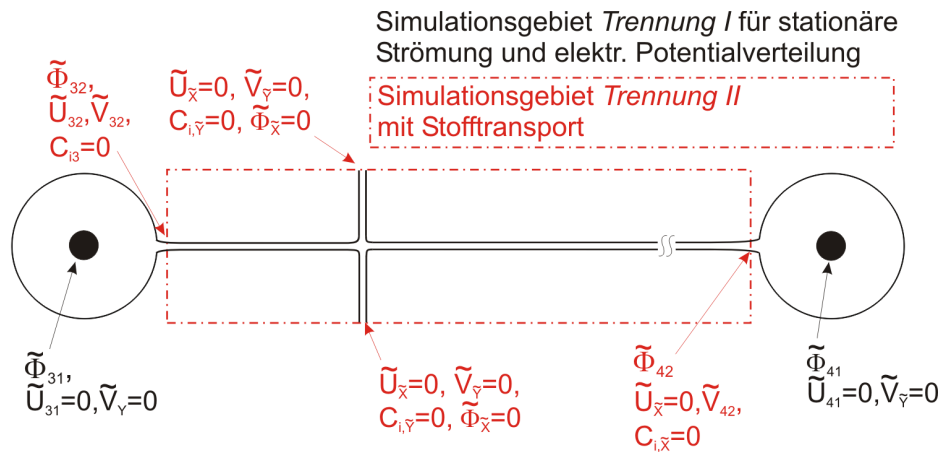


Abbildung 3.8: Darstellung des unterteilten Simulationsgebiets für den Trennvorgang.

servoirs vom Trennkanal abgeschnitten. Es entsteht das Simulationsgebiet *Trennung II*, in dem zusätzlich der Stofftransport berechnet wird. An den Schnittkanten des Trennkanals werden die aus der stationären Rechnung gewonnenen elektrischen Potentiale $\tilde{\Phi}_{32}$ und $\tilde{\Phi}_{42}$ als Randbedingung verwendet. Ebenso werden an der linken Schnittkante die errechneten Geschwindigkeiten \tilde{U}_{32} und \tilde{V}_{32} implementiert. An der rechten Schnittkante wird für die wandtangente Geschwindigkeit die Randbedingung der eingelaufenen Strömung und für die wandnormale Geschwindigkeit die stationär errechnete Geschwindigkeit \tilde{V}_{42} übernommen. Zur Simulation des Stofftransportes wird das Konzentrationsfeld des Analyts, welches sich am Ende des

Injektionsvorgangs einstellt, als Anfangsbedingung übernommen. Dazu werden die Werte des Gebiets *Injektion II* auf das Gebiet *Trennung II* interpoliert. An der linken Schnittkante des Trennkanals ist die Randbedingung für die Konzentration aller Spezies $C_{i3} = 0$. An der rechten Schnittkante des Trennkanals, den Kanalwänden und an den Schnittkanten des Injektionskanals wird wiederum $C_{i,\bar{Y}} = 0$ bzw. $C_{i,\bar{X}} = 0$ gefordert. Die Simulation wird solange durchgeführt, bis die letzte Spezies des aufgetrennten Analyts den Detektor passiert hat. Der Detektor ist in einem Abstand von $l_{Det} = 0,072\text{ m}$ von der Kreuzungsmitte positioniert.

3.3.3 Abschätzung der Temperaturerhöhung

In diesem Abschnitt wird, basierend auf einer stationären integralen Energiebilanz, eine Abschätzung der Temperaturerhöhung gegeben. Zur Vereinfachung wird das System auf den Trennkanal mit der Länge $l = 0,085\text{ m}$ reduziert. In erster Näherung ist die Änderung des Enthalpiestromes, die Summe aus der Jouleschen-Wärme und der Wärme, die über die Kanalwände abfließt. Es ergibt sich

$$\rho c_p u (T_2 - T_1) d_0^2 \simeq \dot{s} d_0^2 l - 4\alpha_w \left(\frac{T_2 + T_1}{2} - T_w \right) d_0 l. \quad (3.86)$$

Hierin ist T_1 die Temperatur des Elektrolyts am Eintritt und T_2 die Temperatur am Austritt des Kanals. T_w ist die Temperatur der Kanalwand. Zur Abschätzung des Wärmestroms über die Wand ist die Flüssigkeitstemperatur linear zwischen Ein- und Austritt gemittelt. Der Quellterm \dot{s} beruht bei Elektroneutralität überwiegend auf der Elektrophorese des Elektrolyts, gemäß

$$\dot{s} \simeq \sigma \nabla \varphi^2. \quad (3.87)$$

Zur weiteren Vereinfachung wird angenommen, daß der Potentialgradient $\nabla \varphi$ im Kanal konstant ist. Sein mittlerer Wert wird mit dem maximalen Potential $\Delta \varphi_0 = 4000\text{ V}$, welches während des Trennvorgangs angelegt wird, und dem zugehörigen Elektrodenabstand $l_E = 0,087\text{ m}$ gebildet und errechnet sich zu

$$\nabla \varphi \simeq \frac{\Delta \varphi_0}{l_E} \simeq 4,6 \cdot 10^4 \frac{\text{V}}{\text{m}}. \quad (3.88)$$

Die Leitfähigkeit σ kann aus der Leitfähigkeit der wichtigsten Inhaltsstoffe des Elektrolyts abgeschätzt werden. Die Konzentrationen der übrigen Inhaltsstoffe des Elektrolyts und des Analyts sind viel kleiner. Die Leitfähigkeit ergibt sich zu

$$\sigma \simeq F(z_{HIS+} \lambda_{HIS+} c_{HIS+} + z_{MES-} \lambda_{MES-} c_{MES-}) = 0,013\text{ S/m}. \quad (3.89)$$

Die elektrische Potentialdifferenz induziert damit einen Energieeintrag von $\dot{s} = 28\text{ W/cm}^3$. Für eine schleichende Strömung ($Re < 1$) ergibt sich nach Obot (2000) ein Zusammenhang zwischen Nusselt- und Prandtl-Zahl von

$$Nu = \frac{\alpha_w d_h}{\lambda_w} = 0,02 Pr^{0,4}. \quad (3.90)$$

Hierin ist d_h der hydraulische Durchmesser des Kanals, der bei einem quadratischen Kanal der Kanalweite d_0 entspricht. Die Prandtl-Zahl für Wasser bei $T = 293\text{ K}$ beträgt $Pr = 7,82$; die Wärmeleitfähigkeit ist $\lambda_w = 0,6\text{ W/(m K)}$. Daraus errechnet sich ein Wärmeübergangskoeffizient von $\alpha_w = 546\text{ W/(m}^2\text{ K)}$. Weiterhin soll die Annahme getroffen werden, daß die Temperatur des Mikrochips der Raumtemperatur entspricht. Unter Verwendung der Dichte von Wasser $\rho = 1000\text{ kg/m}^3$, der spezifischen Wärmekapazität $c_p = 4,2\text{ kJ/(kg K)}$, und einer mittleren Geschwindigkeit von $u = 1,5 \cdot 10^{-3}\text{ m/s}$ kann Gleichung (3.86) gelöst werden. Es ergibt sich eine Temperaturerhöhung von $\Delta T \simeq 1,5\text{ K}$ für den Elektrolyt. Diese Temperaturerhöhung beeinflußt die Stoffwerte des Systems nicht nennenswert, so daß eine isotherme Behandlung gerechtfertigt erscheint.

3.4 Simulationsergebnisse für das Modell I

In diesem Abschnitt werden ausgewählte Ergebnisse des Potentials, der Strömung und des Stofftransports vorgestellt und diskutiert. Da die Simulation in einen Injektions- und einen Trennvorgang unterteilt ist, werden die Ergebnisse ebenso präsentiert. Die Auswahl der Ergebnisse beschränkt sich auf die Simulationen mit der Potentialdifferenz $\Delta\varphi_0 = 3000\text{ V}$ und auf den Übergang des Probenreservoirs zum Injektionskanal und den Bereich der Kreuzung von Injektions- und Trennkanal. Beim Trennvorgang wird auf die Darstellung von elektrischem Potential und Strömung am Übergang Reservoir-Trennkanal verzichtet, da die gleichen Verhältnisse wie am Übergang Probenreservoir-Injektionskanal herrschen. Im Anschluß werden die zeitabhängigen Konzentrationsverläufe an der Position des Detektors diskutiert und mit experimentellen Daten verglichen.

3.4.1 Injektion

Übergang Probenreservoir-Injektionskanal

Abbildung 3.9 zeigt die Isolinien des elektrischen Potentials im Übergangsbereich des Probenreservoirs zum Injektionskanal zur Zeit der Injektion. Es können drei Bereiche unterschieden werden. Im Reservoir ist der Abstand der Isopotentiallinien zueinander erheblich, der wandtangentiale Potentialgradient ist sehr klein. Am Übergang des Reservoirs zum Injektionskanal sinkt der Abstand, dementsprechend steigt der wandtangentiale Potentialgradient an. Im geraden Teil des Injektionskanals sind die Isopotentiallinien äquidistant; der wandtangentiale Potentialgradient besitzt einen konstanten Wert. Im Hinblick auf die kinematische Randbedingung (3.74) ist zu erwarten, daß der Elektrolyt, ausgehend vom Reservoir, in den Injektionskanal beschleunigt wird. Im geraden Teil des Injektionskanals wird der Elektrolyt dagegen mit konstanter Geschwindigkeit durch den Kanal gefördert. Abbildung 3.10 zeigt die korrespondierende Strömung anhand von Stromlinien. Alle aufgrund des Potentialverlaufs diskutierten Eigenschaften des Strömungsfelds treffen zu. In Übereinstimmung mit den schwachen Potentialgradienten sind nur kleine Geschwindigkeiten an der Reservoirwand vorhanden. Geht man vom Probenreservoir in den Injekti-

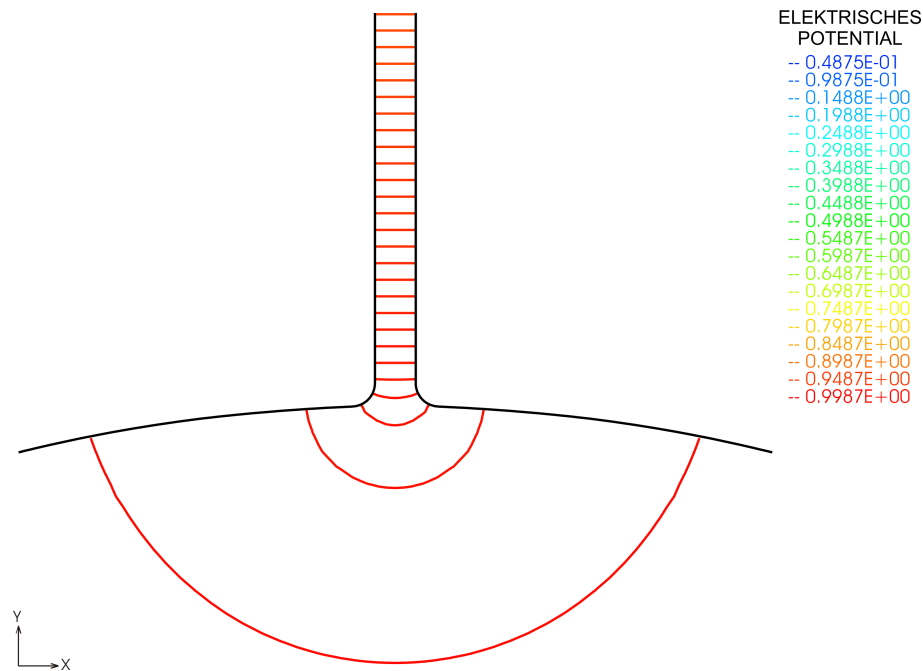


Abbildung 3.9: Elektrisches Potential am Übergang Probenreservoir-Injektionskanal während des Injektionsvorgangs.

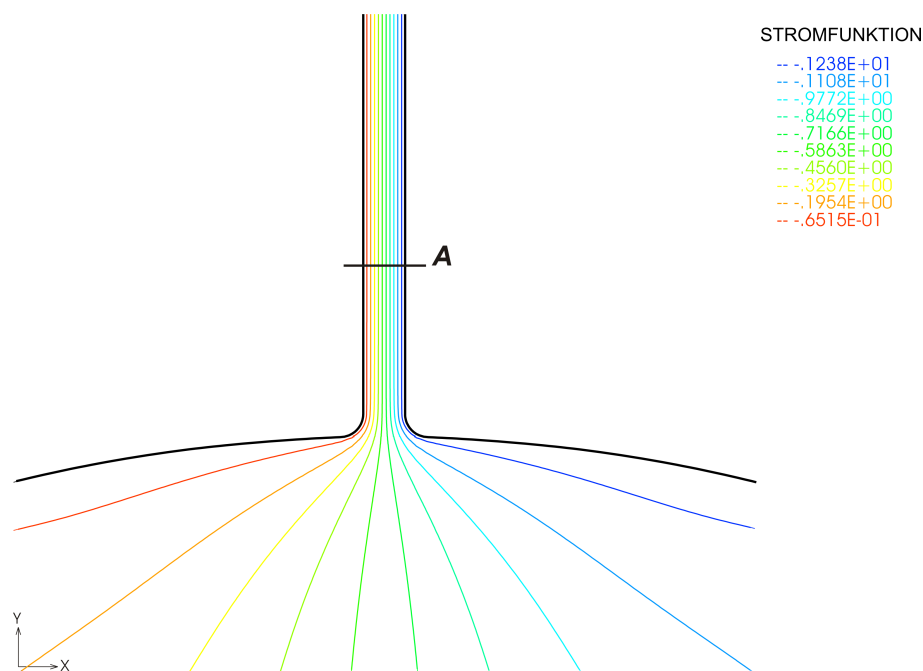


Abbildung 3.10: Stromlinien am Übergang Probenreservoir-Injektionskanal während des Injektionsvorgangs.

onskanal, vermindert sich der Abstand der Stromlinien, was einer Erhöhung der Geschwindigkeit entspricht. Im geraden Kanalabschnitt ist der Abstand der Stromlinien konstant, die Geschwindigkeit über die Kanalweite ist entsprechend gleich. Es bildet

sich ein pfropfenförmiges Geschwindigkeitsprofil aus. Als beispielhafter Geschwindigkeitsverlauf an der Position **A** des Kanals, ist in Abbildung 3.11 die wandtangente Geschwindigkeit \tilde{U} über die wandnormale Koordinate \tilde{Y} aufgetragen. Aufgrund des

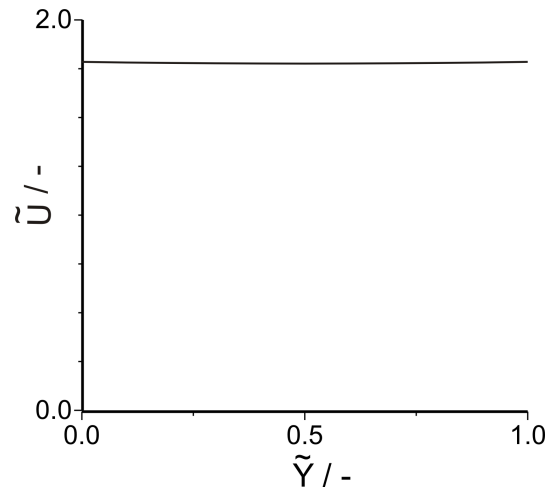


Abbildung 3.11: Wandtangente Geschwindigkeit über die Kanalweite an der Position **A** während des Injektionsvorgangs.

wandtangentialen Potentialgradienten hat sich eine Geschwindigkeit von $\tilde{U} = 1,8$ an der Kanalwand eingestellt. Mit wachsendem Wandabstand vermindert sich die Geschwindigkeit geringfügig zur Kanalmitte hin, um dann zur gegenüberliegenden Kanalwand wieder auf den gleichen Wert anzusteigen. Die Abnahme der Geschwindigkeit beruht auf viskosen Verlusten im Elektrolyt. Am Ein- und Ausgang sowie im Kreuzungsbereich des Injektionskanals kommt es zu merklichen Änderungen der Geschwindigkeit, die entsprechende Reibungskräfte verursachen. Die Reibungskräfte müssen überwunden werden, was ein genau pfropfenförmiges Strömungsprofil in den geraden Kanalabschnitten nicht zulässt.

Kreuzung

Das elektrische Potential im Kreuzungsbereich während des Injektionsvorgangs ist in Abbildung 3.12 dargestellt. Wiederum sind in den geraden Strecken des Injektionskanals die Abstände der Isopotentiallinien homogen. Demzufolge sind die Potentialgradienten konstant und es wird eine gleichmäßige elektroosmotische Strömung erwartet. Im Gegensatz dazu ist die elektrische Potentialverteilung in der Kreuzung nicht homogen. Ausgehend vom unteren Teil des Injektionskanals nimmt der Potentialgradient zur Kreuzung hin ab. Im weiteren Verlauf, also zum oberen Teil des Injektionskanals hin, steigt der Potentialgradient an und erreicht wieder einen konstanten Betrag. Der rechte und der linke Teil des Trennkanals weisen keine merklichen Potentialgradienten auf. Das Potential ist dort näherungsweise konstant. Ausgehend von der Potentialverteilung kann eine Verzögerung des Elektrolyts beim Erreichen und eine Beschleunigung beim Verlassen der Kreuzung erwartet werden. In den abseits der Kreuzung gelegenen Teilen des Trennkanals wird keine nennenswerte Strömung erwartet.

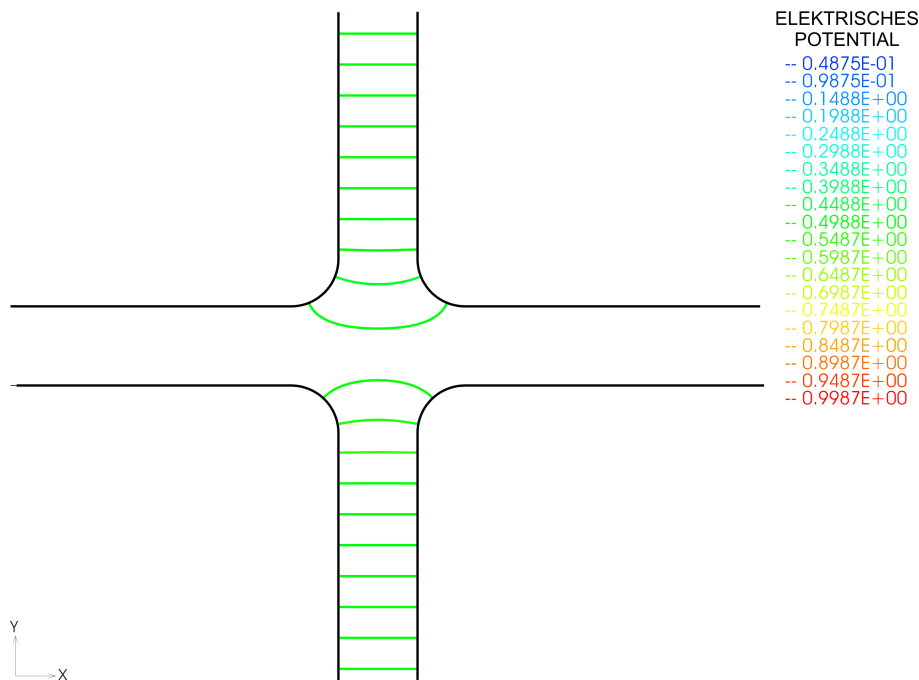


Abbildung 3.12: Elektrisches Potential in der Kreuzung von Injektions- und Trennkanal während des Injektionsvorgangs.

Abbildung 3.13 zeigt die Stromlinien innerhalb des Kreuzungsbereichs für den Injektionsvorgang. Es wird deutlich, daß die auf der Potentialverteilung basierenden Annahmen zutreffen. Der Elektrolyt strömt mit nahezu konstanter Geschwindigkeit durch die geraden Teile des Injektionskanals, was durch den konstanten Abstand der Stromlinien zueinander indiziert wird. In der Kreuzung expandiert die Strömung zu einem gewissen Grad in die seitlichen Teile des Trennkanals, um im weiteren Verlauf wieder zu kontrahieren. In einem Abstand von der Kreuzung bleibt die Flüssigkeit im Trennkanal in Ruhe.

Die elektrische Potentialverteilung verursacht den konvektiven und elektrophoretischen Transport der Analytspezies durch den Injektionskanal in den Kreuzungsbereich. Als Beispiel für einen Inhaltsstoff des Analyts soll das Konzentrationsfeld der Kaliumionen K^+ dienen. Abbildung 3.14 zeigt das entsprechende Konzentrationsfeld im Kreuzungsbereich am Ende des Injektionsvorgangs bei der dimensionslosen Zeit $\tau = 30$. Der Transportvorgang ist so weit fortgeschritten, daß der komplette untere Teil und die Kreuzung vollständig, d.h. mit maximaler Konzentration $C_{K^+} = 1$, gefüllt sind. Es ist weiterhin zu erkennen, daß Kaliumionen in die seitlichen Teile des Trennkanals gelangen. In einem Abstand zur Kreuzung ist der Trennkanal frei von Kaliumionen. Zieht man das entsprechende Potential- und Strömungsfeld hinzu, stellt man fest, daß der Eintrag durch alle Transportprozesse verursacht wird. Die Kaliumionen werden zum einen aufgrund der Expansion der Strömung konvektiv in den Trennkanal transportiert. Zum anderen resultiert aus den Potentialgradienten in der Kreuzung auch ein (schwächerer) elektrophoretischer Transport in den Trennkanal. Letztendlich sorgt auch die Diffusion für ein weiteres Vordrin-

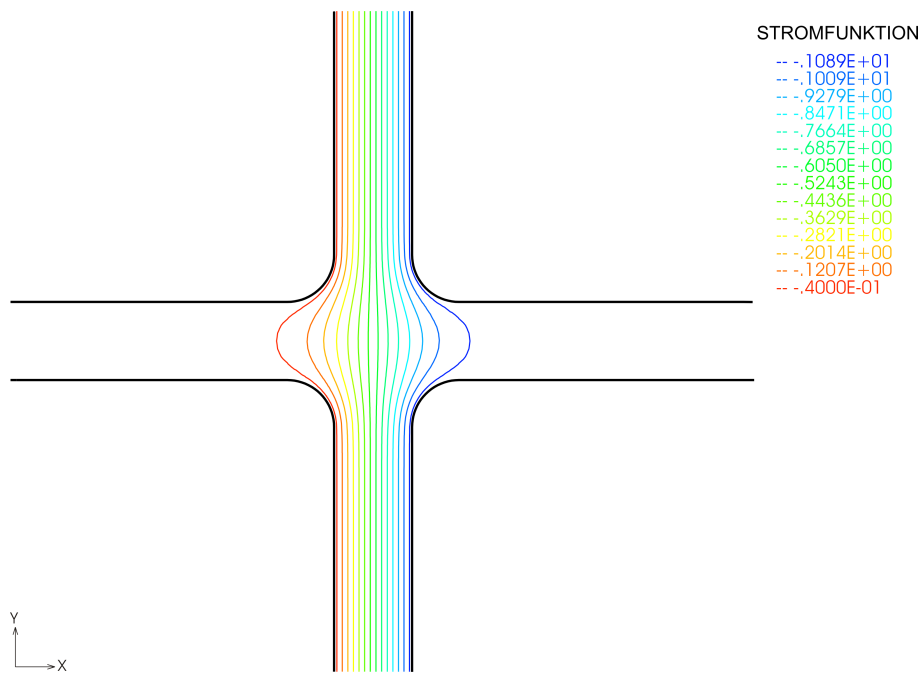


Abbildung 3.13: Stromlinien in der Kreuzung von Injektions- und Trennkanal während des Injektionsvorgangs.

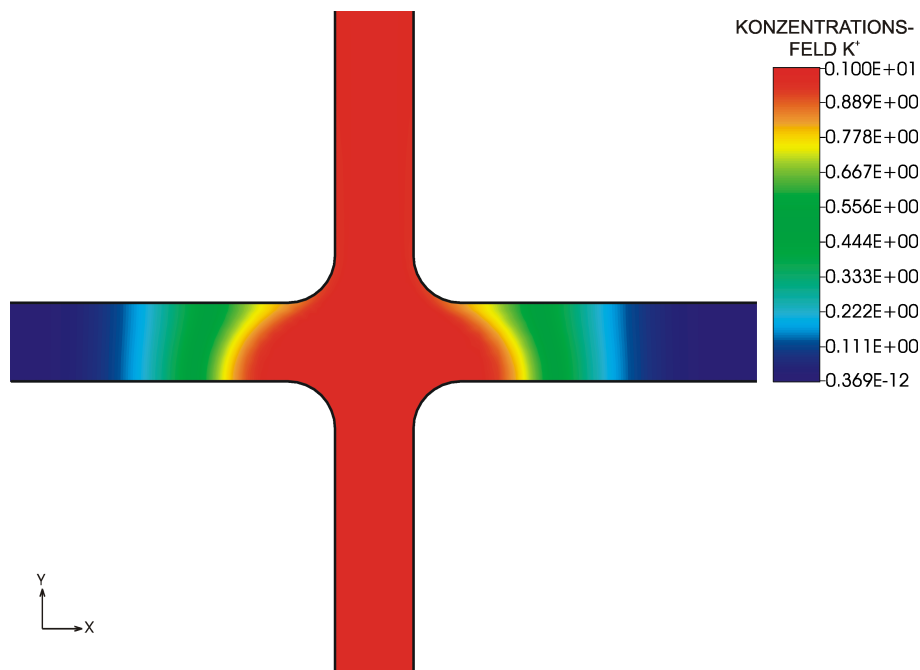


Abbildung 3.14: Konzentrationsfeld des Analyts K^+ in der Kreuzung von Injektions- und Trennkanal am Ende des Injektionsvorgangs.

gen in den Trennkanal. Die Ausbreitung der Ionen in den Trennkanal vermindert die Trennleistung der Mikro-Elektrophorese-Einheit. Als Folge können weite, flache Konzentrationspeaks am Detektor auftreten, die sich überschneiden (vgl. Abbildung 3.4). Durch einen komplexen Ablauf des Injektionsvorgangs, unter Verwendung von

vier aktiven Elektroden, kann die Ausbreitung der Analyt-Ionen in den Trennkanal minimiert werden (Lin et al. (2004b)).

3.4.2 Trennung

Kreuzung

Zur Einleitung des Trennvorgangs wird eine Potentialdifferenz zwischen den zwei horizontalen Elektroden angelegt. Abbildung 3.15 zeigt die entsprechende Potentialverteilung im Bereich der Kreuzung anhand von Isopotentiallinien. Die Ergebnisse ähneln qualitativ der Injektion, sind jedoch um 90° gedreht. Im Bereich der geraden Abschnitte des Trennkanals sind die Potentialgradienten konstant, während sie in der Kreuzung absinken bzw. ansteigen. Im angrenzenden Injektionskanal herrscht ein gleichmäßiges Potential, d.h. der Potentialgradient verschwindet. Abbildung 3.16

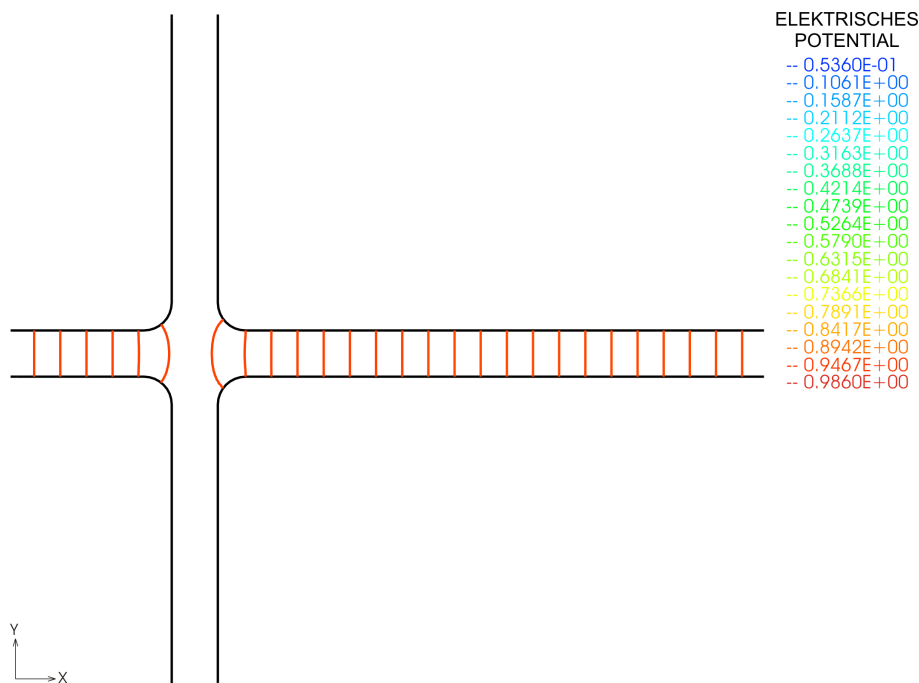


Abbildung 3.15: Elektrisches Potential in der Kreuzung von Injektions- und Trennkanal während des Trennvorgangs.

zeigt die Strömungsverhältnisse im Kreuzungsbereich anhand von Stromlinien. In den horizontalen Kanalabschnitten herrscht eine nahezu konstante Geschwindigkeit. Beim Eintreten in die Kreuzung wird der Elektrolyt verzögert, um dann während des Verlassens wieder beschleunigt zu werden. Ausgehend vom Konzentrationsfeld am Ende der Injektion (Abbildung 3.14) treiben die elektroosmotisch induzierte Strömung und die Elektrophorese einen Analytpfropfen aus der Kreuzung in den Trennkanal. Abbildung 3.17 zeigt das Konzentrationsfeld des Kaliumions zu einem frühen Zeitpunkt des Trennvorgangs ($\tau = 1$). Der Pfropfen hat zu diesem Zeitpunkt die Kreuzung fast vollständig verlassen. Im mittleren Bereich des Pfropfens ist die Konzentration am größten. Die Konzentration an den Rändern ist durch Diffusionsvorgänge verringert. Es kann weiterhin festgestellt werden, daß alle beteiligten

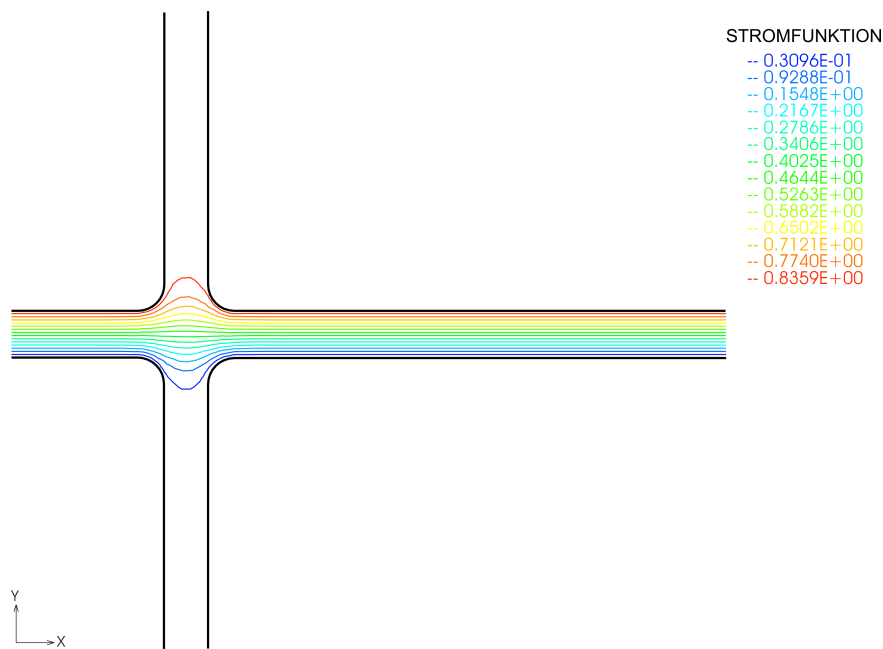


Abbildung 3.16: Stromlinien in der Kreuzung von Injektions- und Trennkanal während des Trennvorgangs.

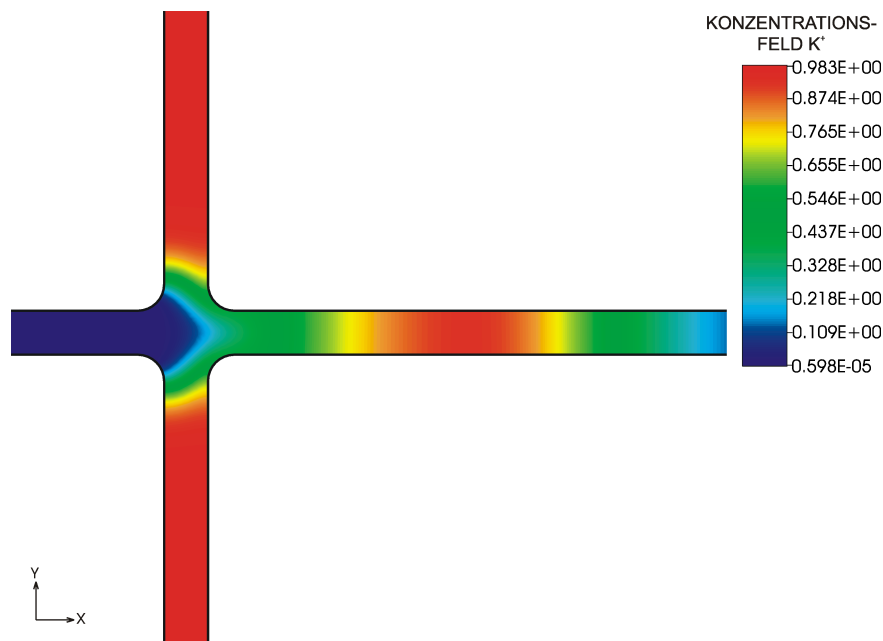


Abbildung 3.17: Konzentrationsfeld des Analyt K^+ in der Kreuzung zum Zeitpunkt $\tau = 1$ des Trennvorgangs.

Transportprozesse, also Konvektion, Diffusion und Elektrophorese, auch nach Beendigung der Injektion, Analyt vom Injektionskanal in den Kreuzungsbereich einbringen. Dies vergrößert das Volumen des Analytprofens, was sich wiederum negativ auf die Trennleistung auswirkt.

3.4.3 Validierung anhand experimenteller Ergebnisse

Zur Validierung des Modells werden den Simulationen entsprechende Experimente durchgeführt. Abbildung 3.18 zeigt den verwendeten Meßaufbau. Dieser besteht aus

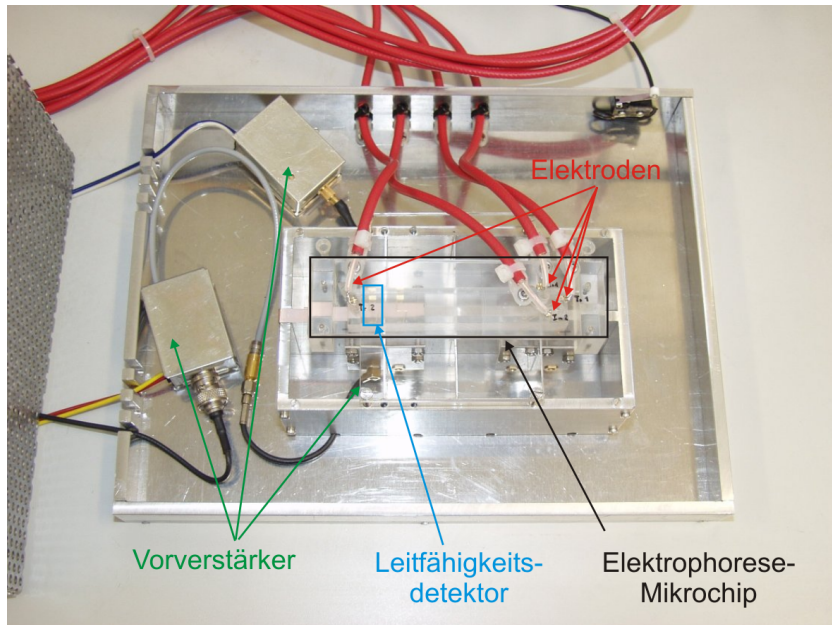


Abbildung 3.18: Bild des Meßaufbaus.

dem in Kapitel 3.1 beschriebenen Mikrochip, einem Detektor und der Steuer- und Auswerteelektronik. Als Detektor wird im Experiment ein kontaktloser Leitfähigkeitssensor genutzt. Dieser besteht aus zwei Elektroden, die am Ende des Kanals auf dem Chipdeckel platziert sind, und den zugehörigen elektronischen Bauteilen. Zwischen den Elektroden wird ein hochfrequentes elektrisches Feld erzeugt. Bei einer Änderung der Konzentrationen im Kanal zwischen den Elektroden ändert sich das elektrische Feld. Dies liefert ein Spannungssignal, welches proportional zur momentanen Leitfähigkeit ist. Da der Detektor ein endliches Meßvolumen besitzt, kann nur eine gemittelte Leitfähigkeit gemessen werden. Zur Bestimmung des Meßvolumens benötigt man den Verlauf der Feldlinien im Detektor. Die Abweichung des Meßvolumens und des Volumens, das durch die geometrischen Abmessungen des Detektors begrenzt ist, wird üblicherweise mit einer Zellkonstanten erfasst.

Die Leitfähigkeit der Flüssigkeit wird aufgrund der geringen Konzentrationen der Analytspezies maßgeblich vom Elektrolyt bestimmt, dies bedingt die Grundleitfähigkeit. Abweichungen von der Grundleitfähigkeit beruhen auf der Anwesenheit einer oder mehrerer Analytspezies im Meßvolumen. Die Umrechnung der Leitfähigkeitsdifferenz in die Konzentration einer Analytspezies gelingt nur bei vollständig getrennten Peaks (vgl. Abschnitt 3.1). Die direkte Bestimmung der Ionenart ist bei diesem Meßverfahren nicht möglich. Bei bekannten Mobilitäten der Analytspezies und bei vollständiger Trennung, ist eine Zuordnung und die Berechnung der Konzentrationen jedoch durchführbar.

Abbildung 3.19 zeigt die experimentell bestimmten und die simulierten Konzentrationsverläufe am Detektor über die Zeit des Trennvorgangs, für zwei verschiedene Potentialdifferenzen. Die aus den Experimenten gewonnenen Konzentrationsverläufe

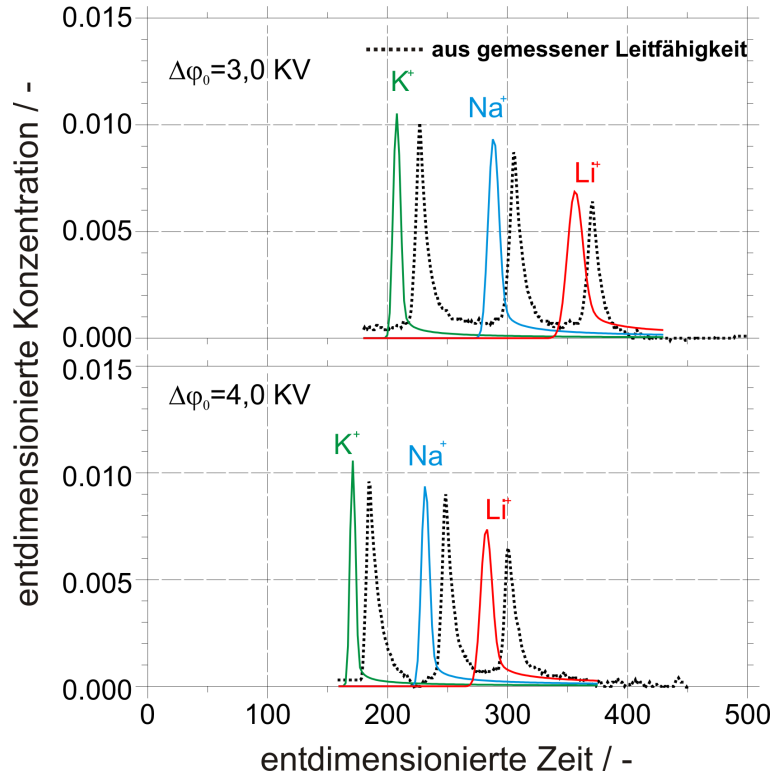


Abbildung 3.19: Simulierte und gemessene Konzentration des Analyts am Detektor über die Trennzeit, für zwei unterschiedliche Potentialdifferenzen.

werden als gestrichelte Linie gezeigt. Es sind drei klar getrennte experimentelle Konzentrationspeaks zu erkennen, so daß Art und Konzentration eindeutig den jeweiligen Analytspezies zugeordnet werden kann. Der experimentelle Konzentrationspeak mit der kürzesten Verweilzeit ist den Kaliumionen zuzuordnen, da diese die höchste Mobilität besitzen. Es folgen die Peaks der Natrium- und der Lithiumionen. Die simulierten Konzentrationsverläufe sind farbig abgebildet. Bei der höheren Potentialdifferenz ergeben sich für alle Spezies generell kürzere Verweilzeiten im Vergleich zur niedrigen Potentialdifferenz. Dies ist zu erwarten, da die höhere Potentialdifferenz höhere elektroosmotische und elektrophoretische Geschwindigkeiten verursacht. Der Vergleich von experimentellen und simulierten Verläufen zeigt eine gute Übereinstimmung. Bei beiden Potentialdifferenzen erscheinen die simulierten Konzentrationsmaxima jedoch früher als die experimentellen Konzentrationsmaxima. Die Abweichung ist kleiner als 10%, erscheint aber systematisch. Eine systematische Abweichung kann in diesem Fall nur durch die Elektroosmose erklärt werden. Jede Ungenauigkeit der physikochemischen Eigenschaften des Systems Kanalwand-Elektrolyt, in Form der Charakteristika der EDL wie q_ζ oder l_D , ändert die elektroosmotische Transportgeschwindigkeit. Die scheinbare Wandladungsdichte wird mittels des elektroosmotischen Transports eines Markers, in diesem Fall eines Wasserpropfens im Elektrolyt, experimentell bestimmt. Ungenauigkeiten können etwa durch die

Diffusion des Elektrolyts in den Wasserpfropfen entstehen. Ebenso herrscht an der Position des Wasserpfropfens eine höhere Wandladungsdichte, da weniger Gegenionen eine schwächere Abschirmung der Wandladungen verursachen. Es ist also mit höheren lokalen Geschwindigkeiten zu rechnen.

Gute Übereinstimmung zeigt sich auch zwischen den absoluten Werten der Konzentrationsverläufe. Hier sind alle errechneten Konzentrationen geringfügig höher als die experimentell bestimmten. Dies kann in der zweidimensionalen Simulation und im Mittelungsverhalten des Detektors begründet sein. Die Zellkonstante des Detektors und damit das genaue Meßvolumen sind unbekannt. Zur Abschätzung des Meßvolumens wird deshalb die Detektorlänge verwendet.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß aufgrund der guten Übereinstimmung der integralen Ergebnisse die essentiellen physikochemischen Eigenschaften des Systems Mikro–Elektrophorese–Einheit, Elektrolyt und Analyt in guter Genauigkeit im Modell abgebildet sind. Die in Kapitel 3.2 getroffenen Annahmen und Vereinfachungen genügen der Simulation der elektrokinetischen Transportprozesse. Für eine genauere Modellierung sind sicherlich dreidimensionale Simulationen einerseits, und zur Validierung lokale Messungen der Geschwindigkeits- und Konzentrationsfelder andererseits, notwendig.

3.5 Formulierung der Bilanzgleichungen für Modell II

Wie schon in den vorherigen Kapiteln erwähnt, wird bei inhomogener Konzentration der Fall eintreten, daß die physikochemischen Verhältnisse durch das Modell I nicht mehr adäquat beschrieben werden. Eine inhomogene Konzentration tritt etwa dann auf, wenn der Analyt in einer anderen Flüssigkeit als dem Elektrolyt gelöst ist. Das wird in vielen Anwendungen der Fall sein. Eine typische und gesetzlich vorgeschriebene Anwendung in der Lebensmittelanalytik ist die Bestimmung des Ionengehalts von Mineralwässern. In diesem Fall ist das Lösungsmittel Wasser. Als Elektrolyt in der Mikro–Elektrophorese–Einheit wird jedoch kein Wasser verwendet, weil die Leitfähigkeit von Wasser sehr gering ist. In diesem Kapitel wird nun Modell I so erweitert, daß das entstehende Modell II den neuen Anforderungen entspricht. Dabei bleiben die relevanten Flüssigkeiten auf verdünnte wäßrige Lösungen beschränkt. Beispielhafte numerische Simulationen werden dann für das bekannte System Elektrolyt–Analyt aus Abschnitt 3.2.5 durchgeführt.

3.5.1 Mathematische Formulierung des elektrischen Potentials und der Elektroosmose

Im Kapitel 2.4 wird diskutiert, daß bei einem Elektrolyt mit inhomogenem Konzentrationsfeld der dielektrische Ansatz zur Beschreibung des elektrischen Potentials nicht ausreicht. Die Formulierung muß modifiziert werden. Dazu wird ebenso eine

Unterteilung des Gebiets in EDL und Flüssigkeitskern vorgenommen. Die Potentialverteilung innerhalb der EDL setzt sich zusammen aus dem selbstinduzierten Potential $\tilde{\varphi}_i$, welches durch die Wandladung verursacht wird, und aus dem Potential $\tilde{\varphi}_a$, das durch die externe Potentialdifferenz verursacht wird. Das selbstinduzierte Potential ist von elektrostatischer Natur und unabhängig vom externen Potential. Innerhalb der EDL ist der Potentialgradient des externen Potentials sehr viel kleiner als der Potentialgradient, der durch die Wandladung induziert wird. Dies hat, unabhängig von einem elektrostatischen oder einem elektrodynamischen Ansatz, ein (nahezu) konstantes externes Potential in wandnormaler Koordinatenrichtung zur Folge. Daher wird innerhalb der EDL, bei gleichzeitiger Vernachlässigung der schwachen Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten von der Konzentration, Gleichung (3.30) aus Modell I zur Beschreibung des Potentials übernommen.

Zur Beschreibung des Potentials außerhalb der EDL wird die elektrodynamische Formulierung (2.40) genutzt. Im Kern der Flüssigkeit soll die Elektroneutralität gelten. Die Diffusionskoeffizienten sollen unabhängig von der Konzentrationsänderung sein. Die Gleichung ergibt sich dann in zweidimensionaler, kartesischer Notation zu

$$\sigma_{\tilde{x}}\tilde{\varphi}_{a,\tilde{x}} + \sigma_{\tilde{y}}\tilde{\varphi}_{a,\tilde{y}} + \sigma(\tilde{\varphi}_{a,\tilde{x}\tilde{x}} + \tilde{\varphi}_{a,\tilde{y}\tilde{y}}) = -F \sum_i z_i D_i (\tilde{c}_{i,\tilde{x}\tilde{x}} + \tilde{c}_{i,\tilde{y}\tilde{y}}). \quad (3.91)$$

Eine Entdimensionierung mit den skalierten Variablen $\tilde{X}, \tilde{Y}, \tilde{C}_i, \tilde{\Phi}_a$ und der dimensionslosen Leitfähigkeit

$$\tilde{\Sigma} = \frac{\tilde{\sigma}}{\sigma_0} \quad (3.92)$$

ergibt

$$\frac{\sigma_0 \Delta \varphi_0}{c_0 F \nu} (\tilde{\Sigma}_{\tilde{X}} \tilde{\Phi}_{a,\tilde{X}} + \tilde{\Sigma}_{\tilde{Y}} \tilde{\Phi}_{a,\tilde{Y}} + \tilde{\Sigma} (\tilde{\Phi}_{a,\tilde{X}\tilde{X}} + \tilde{\Phi}_{a,\tilde{Y}\tilde{Y}})) = - \sum_i \frac{z_i}{S_{C_i}} (\tilde{C}_{i,\tilde{X}\tilde{X}} + \tilde{C}_{i,\tilde{Y}\tilde{Y}}). \quad (3.93)$$

Die Skala zur Entdimensionierung der Leitfähigkeit kann zu

$$\sigma_0 = \frac{c_0 F \nu}{\Delta \varphi_0} \quad (3.94)$$

bestimmt werden. Da die Schmidt-Zahlen S_{C_i} i.d.R. große Werte annehmen, kann die rechte Seite der Gleichung vernachlässigt werden. Die Gleichung zur Beschreibung des elektrischen Potentials außerhalb der EDL ergibt sich damit in führender Ordnung zu

$$\tilde{\Sigma}_{\tilde{X}} \tilde{\Phi}_{a,\tilde{X}} + \tilde{\Sigma}_{\tilde{Y}} \tilde{\Phi}_{a,\tilde{Y}} + \tilde{\Sigma} (\tilde{\Phi}_{a,\tilde{X}\tilde{X}} + \tilde{\Phi}_{a,\tilde{Y}\tilde{Y}}) \simeq 0. \quad (3.95)$$

Als Übergangsbedingung der EDL zum unbeeinflussten Kanal ergibt sich, mit Hilfe der asymptotischen Anpassung, wiederum die Gleichung (3.29).

Unter der Voraussetzung einer verdünnten Lösung sind die Dichte und Viskosität der Flüssigkeit nahezu unabhängig von der lokalen Konzentration. Die mathematische Formulierung der Elektroosmose wird daher direkt aus Modell I übernommen. Im

Strömungskern wird das Gleichungssystem (3.47-3.49) numerisch gelöst. Als Übergangsbedingungen für die wandnormale und -tangentiale Geschwindigkeit, sowie für den Druck, dienen die Gleichungen (3.74–3.76). Im Gegensatz zu Modell I ist jedoch die wandtangentiale Geschwindigkeit von der lokalen Konzentration abhängig. Der Parameter

$$\bar{\Pi}_1 = \frac{q_\zeta l_D \Delta\varphi_0}{u_0 d_0 \mu}$$

beinhaltet als physikochemische Eigenschaften des Systems Elektrolyt-Kanalwand die Debye-Länge l_D und die scheinbare Wandladungsdichte q_ζ . Diese werden mit den Zusammenhängen (2.14) und (2.50) als Funktion des dekadischen Logarithmus der lokalen Gegenionenkonzentration pC ausgedrückt. Es ergibt sich somit die Übergangsbedingung:

$$\tilde{U}_K(\tau, \tilde{X}, 0) = \frac{(a_0 - a_1 pC) \varepsilon_r \varepsilon_0 \Delta\varphi_0}{u_0 d_0 \mu} \tilde{\Phi}_{a, \tilde{X}}. \quad (3.96)$$

3.5.2 Mathematische Formulierung des Stofftransports und der Chemie

Aufgrund der geringen Konzentrationen von Analyt und Elektrolyt wird von konstanten spezifischen Diffusionskoeffizienten und Mobilitäten ausgegangen. Für die Bestandteile des Analyts bleibt die in Abschnitt 3.2.4 verwendete Formulierung (3.78) eine treffende Beschreibung des Stofftransports. Durch die inhomogene Konzentration des Elektrolyts ist die Einbeziehung seiner Inhaltsstoffe in den Stofftransport notwendig. Hierzu werden Stofftransportgleichungen vom Typ (3.78) verwendet, jedoch müssen die ablaufenden Elektrolytreaktionen beachtet werden. Hierfür werden in die Stofftransportgleichungen der Elektrolytinhaltsstoffe Quell- bzw. Senkenterme in der Form

$$r_i = \frac{dC_{i,r}}{d\tau} \quad (3.97)$$

implementiert, um die Stoffumsätze der chemischen Reaktionen zu beschreiben. Hierbei ist $dC_{i,r}$ der nötige Stoffumsatz der Spezies i , der zu Einstellung einer Gleichgewichtszusammensetzung benötigt wird. Zur weiteren Modellierung der Reaktions-terme wird die Reaktionslaufzahl

$$d\xi = \frac{1}{\nu_i} dC_{i,r} \quad (3.98)$$

eingeführt. Die Reaktionslaufzahl besagt, daß bei Ablauf einer chemischen Reaktion (bei konstantem Volumen) die Konzentrationsänderungen der Reaktionspartner durch ihre stöchiometrischen Koeffizienten miteinander gekoppelt sind. Die Reaktionslaufzahl soll in der Stofftransportgleichung $dC_{i,r}$ ersetzen. Schließlich wird der zeitabhängige Term in der Stofftransportgleichung durch einen Rückwärts-Differenzenquotienten

$$C_{i,\tau} = \frac{C_i^j - C_i^{j-1}}{\Delta\tau} \quad (3.99)$$

diskretisiert. Hierbei indiziert j die Position auf der Zeitachse und $\Delta\tau$ ist die Zeitschrittweite. Nach einigen Umformungen erhält man für die Konzentration zum aktuellen Zeitschritt

$$C_i^j = -[(U^j - \Lambda_i \Phi_{a,X}^j)C_{i,X}^j - (V^j - \Lambda_i \Phi_{a,Y}^j)C_{i,Y}^j + \frac{1}{Re Sc_i}(C_{i,XX}^j + C_{i,YY}^j)]\Delta\tau + \nu_i \xi + C_i^{j-1}. \quad (3.100)$$

Gleichung (3.100) kann für jeden Inhaltsstoff des Elektrolyts in das Massenwirkungsgesetz (2.43) eingesetzt werden. Es ergibt sich eine nichtlineare Gleichung, gemäß

$$0 = \prod_i C_i^{\nu_i j}(\xi) - K. \quad (3.101)$$

Diese Gleichung wird in jedem Iterationsschritt durch ein Newton-Verfahren nach der Variablen ξ gelöst. Die Lösung liefert den Betrag der Quell- bzw. Senkenterme. Eine Verifikation des Verfahrens und ein Vergleich mit einem Arrhenius Ansatz sind in Anhang D aufgeführt.

Auch die numerischen Simulationen zum Modell II werden mit dem komplexen MES-HIS-Puffersystem durchgeführt. Die relevanten chemischen Vorgänge sind bei der Diskussion von Modell I vorgestellt worden. Der Elektrolyt besitzt acht Inhaltsstoffe, so daß zur vollständigen Beschreibung acht Stofftransportgleichungen gelöst werden müssen. Die Einbeziehung des Analyts ergibt weitere vier Stofftransportgleichungen. Dies bedeutet im Hinblick auf Speicherkapazität und Rechenleistung, daß nur sehr kleine Geometrien mit vertretbarem Aufwand berechnet werden können. Es besteht aber die Möglichkeit, die chemischen Vorgänge auf die essentiellen Reaktionen zu begrenzen, und dennoch die wesentlichen Eigenschaften des Systems abzubilden.

Durch eine Analyse der Gleichgewichtskonstanten läßt sich feststellen, daß die Reduktion von HIS gemäß Reaktion (3.83) keine wesentliche Änderung der Konzentrationen verursacht. Ähnliches gilt für die Autoionisierung des Wassers gemäß Reaktion (3.85), die nur in sehr geringem Maße stattfindet. Die Reduktion von HIS^{++} gemäß Reaktion (3.82) ist thermodynamisch begünstigt, das Gleichgewicht liegt also auf der Seite von HIS^+ . Der pH-Wert des Systems ist im relevanten Konzentrationsbereich gepuffert, d.h. die Konzentration der Protonen ist konstant. Übrig bleiben die Reduktion von HIS^+ gemäß Reaktion (3.81) und die Reduktion von MES gemäß Reaktion (3.84). In den Reaktionen sind noch die Protonen vorhanden, deren Konzentration jedoch bekannt ist. Zieht man die Reaktionsgleichungen (3.81) und (3.84) voneinander ab, so erhält man



mit der Gleichgewichtskonstanten

$$K_{HIS-MES} = \frac{K_{MES}}{K_{HIS,1}} = 0,881. \quad (3.103)$$

In Reaktionsgleichung (3.102) sind nur noch vier Inhaltsstoffe vorhanden. Die Konzentrationen der vernachlässigten Elektrolytbestandteile sind im Gleichgewicht um Größenordnungen kleiner als die einbezogenen. Die Eigenschaften des Elektrolyts, wie z.B. die Leitfähigkeit oder der pC -Wert, werden durch die Vereinfachung kaum beeinträchtigt. Anhand der modifizierten Gleichgewichtskonstanten ist somit sichergestellt, daß sich die Konzentrationen in sehr guter Näherung wie im vollständigen System einstellen.

3.6 Numerische Simulation des Modells II

Im vorliegendem Abschnitt werden die bei der numerischen Simulation des Modells II verwendeten Geometrien, der Simulationsablauf und die Randbedingungen vorgestellt. Die numerischen Verfahren für Modell I werden auch für Modell II beibehalten. Da die Potentialdifferenzen und Leitfähigkeiten von gleicher Größenordnung sind, wird wie bei Modell I von isothermen Verhältnissen ausgegangen.

Trotz der Vereinfachung der chemischen Verhältnisse, sind zur numerischen Simulation des Problems eine große Anzahl gekoppelter partieller Differentialgleichungen zu lösen. Dadurch ist die Größe des Simulationsgebiets beschränkt und es werden nur die Vorgänge in zwei ausgewählten Abschnitten der Mikro-Elektrophorese-Einheit berechnet. Ausgeprägte zweidimensionale Felder können an den Übergängen der Reservoirs in die Kanäle und an der Kreuzung erwartet werden. Aufgrund dessen werden der Übergang vom Probenreservoir in den Injektionskanal und die Kreuzung ausgewählt. Abbildung 3.20 zeigt das erste Simulationsgebiet mit den Anfangs- und Randbedingungen. Das erste Simulationsgebiet besteht aus einem Ausschnitt des Probenreservoirs mit einer Breite von zwanzig und einer Höhe von acht Kanaldurchmessern. Daran schließt sich ein Abschnitt des Injektionskanals mit einer Länge von 16 Kanaldurchmessern an. Das Simulationsgebiet weist unterschiedliche Anfangskonzentrationen auf. Im Reservoir ist die Konzentration aller Analytspezies $C_{i,A} = 1$. Der Analyt ist in Wasser gelöst und bedingt dadurch eine Verdünnung des Elektrolyts im Probenreservoir. Es stellt sich die Gleichgewichtsverteilung von $C_{HIS} = C_{MES} = 0,258$ und $C_{HIS+} = C_{MES-} = 0,242$ ein. Diese Konzentration soll im folgendem als *verdünnt* bezeichnet werden. Im Injektionskanal ist die Anfangskonzentration aller Analytspezies null. Die Anfangskonzentrationen der Inhaltsstoffe des *unverdünnten* Elektrolyts sind im Vergleich zum Reservoir doppelt so groß, also $C_{HIS} = C_{MES} = 0,516$ und $C_{HIS+} = C_{MES-} = 0,484$.

An den Kanalwänden werden die Randbedingungen analog zu Modell I verwendet. Eine Ausnahme bildet die Randbedingung der tangentialen Wandgeschwindigkeit; deren Konzentrationsabhängigkeit wird durch Gleichung (3.96) berücksichtigt. Aufgrund der großen Fläche des Reservoirs besitzt dieses einen kleinen elektrischen Widerstand. Daher kann in guter Näherung an den Schnittkanten des Reservoirs das Potential der Elektrode $\Phi_1 = 1$ verwendet werden. Als kinematische Randbedingungen dienen dort die Zusammenhänge der eingelaufenen Strömung. Über diese Schnittkanten soll für die Simulationsdauer verdünnter Elektrolyt und Analyt transportiert werden. Daher werden die Reservoir-Konzentrationen als Randbedingung verwendet. An der oberen Schnittkante des Injektionskanals wird das Potential mit

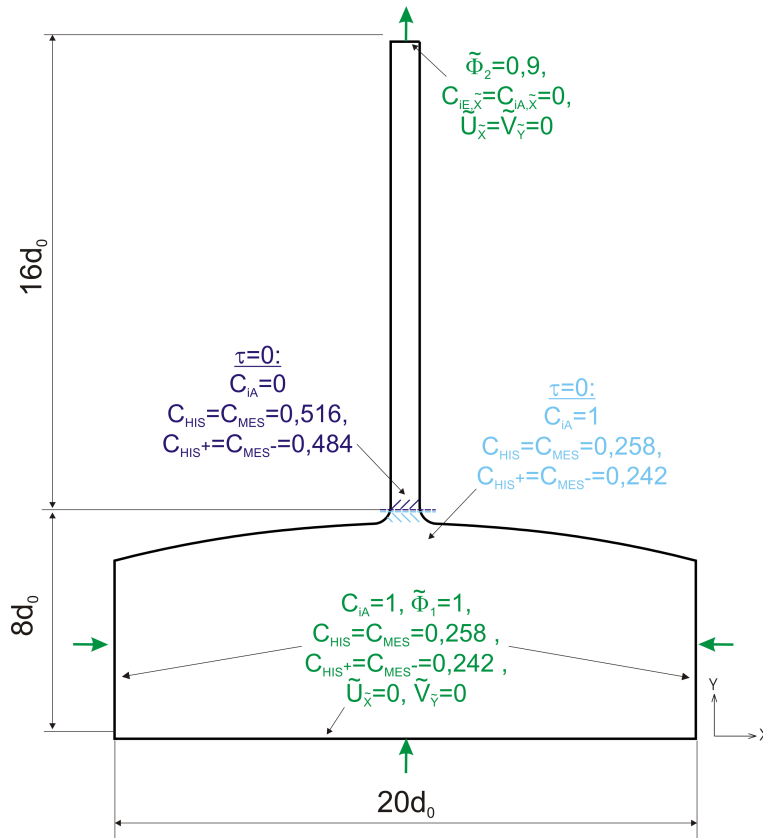


Abbildung 3.20: Simulationsgebiet Übergang Probenreservoir–Injektionskanal mit Anfangs– u. Randbedingungen.

dem Wert von $\tilde{\Phi}_2 = 0,9$ angesetzt. Dieser Wert entspricht dem Potential an dem entsprechenden Ort im Modell I. Dies ist eine Vereinfachung, da sich das Potential entsprechend der Leitfähigkeitsänderungen zeitlich ändern kann. Auch hier werden die kinematischen Randbedingungen der eingelaufenen Strömung verwendet. Für den Stofftransport aller Spezies des Elektrolyts und des Analyts an der oberen Schnittkante des Injektionskanals wird $C_{i,\tilde{X}} = 0$ verwendet.

Abbildung 3.21 zeigt das zweite Simulationsgebiet mit den Anfangs– und Randbedingungen während der Injektion. Das Rechengebiet besteht aus der Kreuzung mit angrenzendem Injektions– und Trennkanal. Die Länge des Injektionskanals beträgt das zwanzigfache der Kanalweite, die des Trennkanals das dreißigfache. Zu Beginn der Simulation ist kein Analyt im Kreuzungsbereich vorhanden und die Konzentrationen des Elektrolyts sind unverdünnt. An der unteren Schnittkante des Injektionskanals wird ein konstantes elektrisches Potential von $\tilde{\Phi}_1 = 0,6$ gesetzt. Die Konzentration des Analyts an dieser Stelle ist $C_{iA} = 1$ und der Elektrolyt wird verdünnt in den Kanal eingetragen. An den Kanalwänden werden die gleichen Randbedingungen wie im vorherigen Simulationsgebiet verwendet. An der oberen Schnittkante des Injektionskanals ist der Wert des Potentials $\tilde{\Phi}_2 = 0,5$. Dort wird, wie auch an den Schnittkanten des Trennkanals, als kinematische Randbedingung eine eingelaufene Strömung angenommen und $C_{i,\tilde{X}} = 0$ bzw. $C_{i,\tilde{Y}} = 0$ für den Stofftransport gefordert.

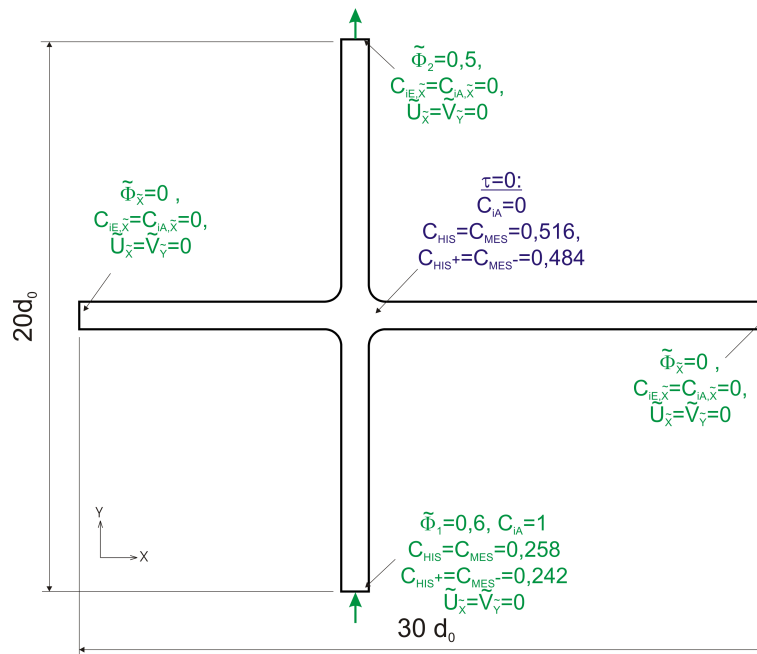


Abbildung 3.21: Simulationsgebiet Kreuzung mit Anfangs- u. Randbedingungen des Injektionsvorgangs.

Die Anfangs- und Randbedingungen in der Kreuzung während des Trennvorgangs werden in Abbildung 3.22 gezeigt. Als Anfangsbedingung für die Konzentrationen

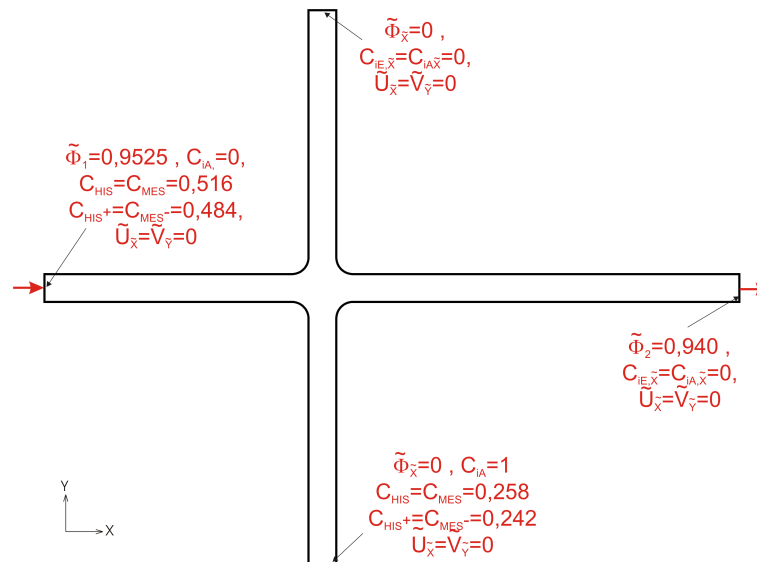


Abbildung 3.22: Simulationsgebiet Kreuzung mit Randbedingungen des Trennvorgangs.

aller Spezies dient das Konzentrationsfeld des letzten Zeitschritts der Injektion. Die Randbedingungen an den Kanalwänden bleiben unverändert. Entsprechend den Ergebnissen des Modells I, ist ein Potential von $\tilde{\Phi}_1 = 0,9525$ an der linken Schnittkante des Trennkanals gegeben. Die Konzentration des Analyts an diesem Ort ver-

schwindet, während der Elektrolyt unverdünnt ist. Weiterhin liegt eine eingelaufene Strömung vor. An der rechten Schnittkante des Trennkanals besitzt das Potential einen Wert von $\tilde{\Phi}_2 = 0,940$. Auch hier werden die Randbedingungen der eingelaufenen Strömung und $C_{i,\tilde{X}} = 0$ für den Stofftransport genutzt. An den Schnittkanten des Injektionskanals verschwinden die Ableitungen des Potentials und der Geschwindigkeiten. An der unteren Schnittkante ist die Konzentration des Elektrolyts unverdünnt, während die Konzentration aller Analytspezies eins ist. An der oberen Schnittkante gilt für den Stofftransport $C_{i,\tilde{X}} = 0$.

3.7 Simulationsergebnisse für das Modell II

In diesem Abschnitt werden ausgewählte Ergebnisse zum Konzentrationsfeld, zum elektrischen Potential und zur Strömung vorgestellt. Die Darstellung wird in einen Injektions- und einen Trennvorgang unterteilt. Das Konzentrationsfeld des Elektrolyts wird exemplarisch am Histidinon HIS^+ gezeigt. Auf Konzentrationsfelder des Analyts wird dann verzichtet, wenn gegenüber Modell I keine neuen Erkenntnisse gewonnen werden. Als vorteilhaft erweist es sich, durch eine Überlagerung von Konzentrationsfeld und Potentialverteilung bzw. Konzentrationsfeld und Strömung, deren Abhängigkeiten zu veranschaulichen.

3.7.1 Injektion

Übergang Probenreservoir-Injektionskanal

Abbildung 3.23 zeigt die Konzentration des Elektrolytbestandteils HIS^+ und die zugehörige Potentialverteilung zur Zeit $\tau = 2,5$. Im unteren Teil der Geometrie, also im Reservoir und in Teilen des Injektionskanals, besitzen die Konzentrationen die Werte des verdünnten Elektrolyts. Im oberen Teil des Injektionskanals ist die unverdünnte Konzentration vorhanden. Zu Beginn der Simulation sind beide Bereiche am Übergang des Reservoirs und des Injektionskanals durch eine scharfe Grenze getrennt. Diese Grenze wird während der Injektion durch die Strömung in den Kanal befördert. Konvektion und Diffusion vermischen die Bereiche unterschiedlicher Konzentrationen und es bildet sich ein durchmischter Bereich aus. Vergleicht man die Konzentrationsfelder aller Inhaltsstoffe des Elektrolyts, so stellt man fest, daß diese ähnlich sind. Insbesondere findet sich überall ein Anstieg der verdünnten Konzentrationen im Reservoir auf die unverdünnte Konzentration im Injektionskanal. Die (diffusiven) Grenzen zwischen beiden Bereichen liegen zu jeder Zeit, für alle Elektrolytinhaltsstoffe, an nahezu identischer Stelle. Sie bewegen sich mit der elektroosmotischen Geschwindigkeit in den Injektionskanal. Die Abweichungen der Konzentrationsfelder bleiben klein und sind durch die unterschiedlichen Diffusivitäten bedingt. Daher kann das Konzentrationsfeld eines Inhaltsstoffs als charakteristisch für die Verteilung aller Elektrolytinhaltsstoffe angesehen werden. Die verschiedenen elektrophoretischen Geschwindigkeiten der Elektrolytbestandteile beeinflussen das Konzentrationsfeld nicht. Die Elektrophorese führt zu keiner Ladungstrennung und zu keiner Konzentrationsverschiebung. Damit stimmt das Modell mit den Überle-

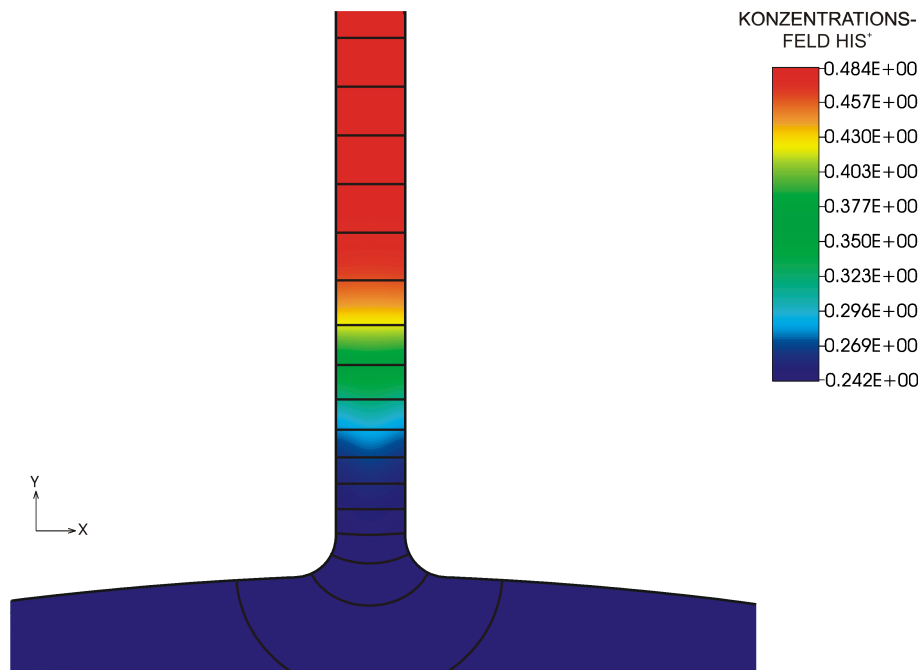


Abbildung 3.23: Konzentrationsfeld HIS^+ und Isopotentiallinien am Übergang Probenreservoir-Injektionskanal während der Injektion.

gungen von Kohlrausch (1897) überein, der die reine elektrophoretische Migration betrachtet. Er leitete ab, daß es beim Anlegen einer elektrischen Potentialdifferenz an einem unendlich langen Kanal, in dem ein verdünnter Elektrolyt mit verschiedenen Konzentrationen geschichtet ist, zu keiner Konzentrationsverschiebung kommt, wenn die Bestandteile in einem konstanten Verhältnis zueinander stehen (vgl. Anhang B).

Die dem Konzentrationsfeld entsprechende Potentialverteilung ist anhand von Isopotentiallinien ebenfalls in Abbildung 3.23 dargestellt. Relevant für den Stofftransport ist der Potentialgradient, der durch die Abstände der Potentiallinien zum Ausdruck kommt. Im Bereich des Reservoirs herrschen kleine Potentialgradienten, die im Übergang zum Injektionskanal anwachsen. Im unteren Teil des Injektionskanals ist die Leitfähigkeit durch die Verdünnung gering und der Potentialgradient daher groß. Im durchmischten Bereich fällt der Potentialgradient ab, um im unverdünnten Teil, aufgrund der größeren Leitfähigkeit, einen kleinen Wert anzunehmen.

Abbildung 3.24 zeigt die Überlagerung von HIS^+ Konzentrationsfeld und Strömungsfeld zur Zeit $\tau = 2,5$. Das Strömungsfeld ist anhand von Stromlinien dargestellt, auf eine farbliche Zuordnung des Werts der Stromfunktion wird verzichtet. Im Reservoir sind die Geschwindigkeiten der Flüssigkeit gering, was aufgrund des großen Abstands der Stromlinien erkennbar ist. Am Übergang wird die Flüssigkeit aufgrund des ansteigenden Potentialgradienten beschleunigt. Steigt die Konzentration von HIS^+ , respektive aller Elektrolytinhaltsstoffe, im Injektionskanal an, sinkt die Geschwindigkeit. Dies kann durch zwei Sachverhalte erklärt werden. Zum einen steigt mit der Konzentration die Leitfähigkeit an, was mit einem Absinken des Poten-

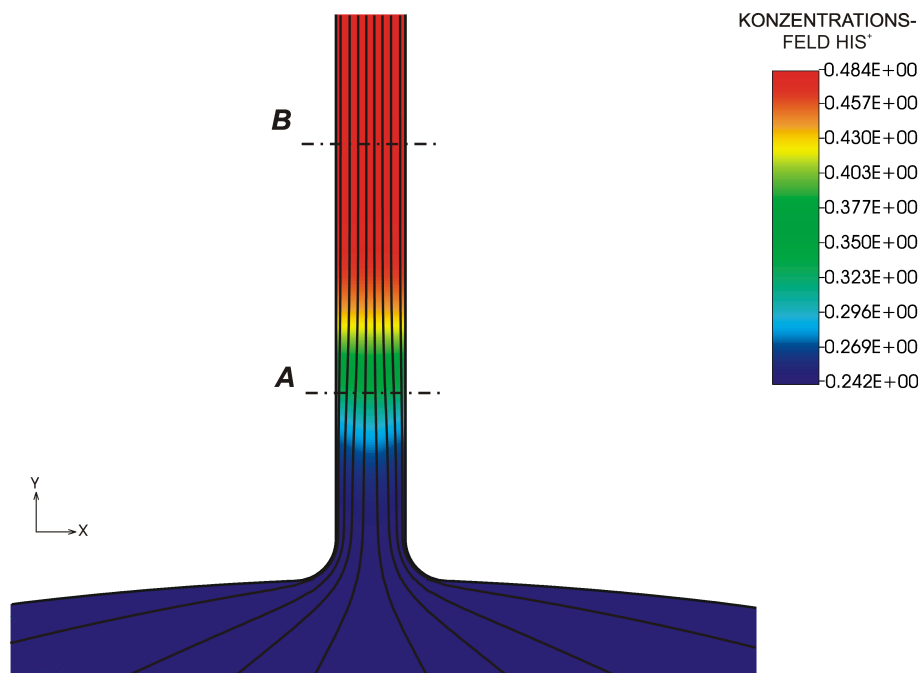


Abbildung 3.24: Konzentrationsfeld HIS^+ und Stromlinien am Übergang Probenreservoir–Injektionskanal während der Injektion.

tialgradienten einhergeht. Zum anderen schirmen die Gegenionen beim Anstieg der Konzentration die Wandladung besser ab. Beide Effekte vermindern die elektroosmotische Geschwindigkeit an der Kanalwand. Zwei entsprechende wandtangente Geschwindigkeitsprofile über der wandnormalen Koordinate zeigt Abbildung 3.25. An Position **A** ist die Konzentration der Gegenionen niedrig und der Potentialgra-

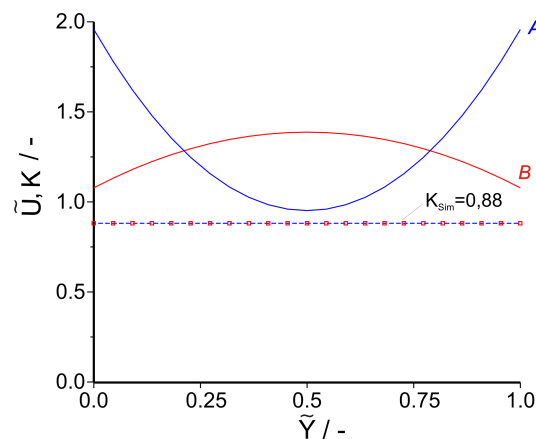


Abbildung 3.25: Wandtangente Geschwindigkeit und Gleichgewichtskonstante an den Positionen **A** und **B** während der Injektion.

dient hoch, so daß sich eine hohe elektroosmotische Geschwindigkeit an der Wand einstellt. Diese sinkt zur Kanalmitte hin ab, um dann wieder anzusteigen. An Position **B** herrscht eine höhere Konzentration und ein kleinerer Potentialgradient. Die elektroosmotische Wandgeschwindigkeit ist deutlich geringer. Aus Kontinuitäts-

gründen steigt die Geschwindigkeit zur Mitte hin an, um dann wieder auf den Wert der Wand abzusinken. Das Integral unter beiden Geschwindigkeitsprofilen, und damit der Volumenstrom, ist gleich. Aus den Konzentrationen an den Positionen **A** und **B** wird mittels des Massenwirkungsgesetzes (2.43) eine Gleichgewichtskonstante K_{Sim} errechnet, die ebenfalls in Abbildung 3.25 aufgetragen ist. Sie besitzt über die Kanalweite einen konstanten Wert und entspricht der Konstanten, die in Gleichung (3.103) bestimmt wird. Das System befindet sich demnach im chemischen Gleichgewicht. Auch die Elektroneutralität im Strömungskern ist erfüllt.

Kreuzung

Abbildung 3.26 zeigt das Konzentrationsfeld des Histidinions mit der zugehörigen Potentialverteilung am Ende der Injektion ($\tau = 10$). Der Teil des Injektionskanals

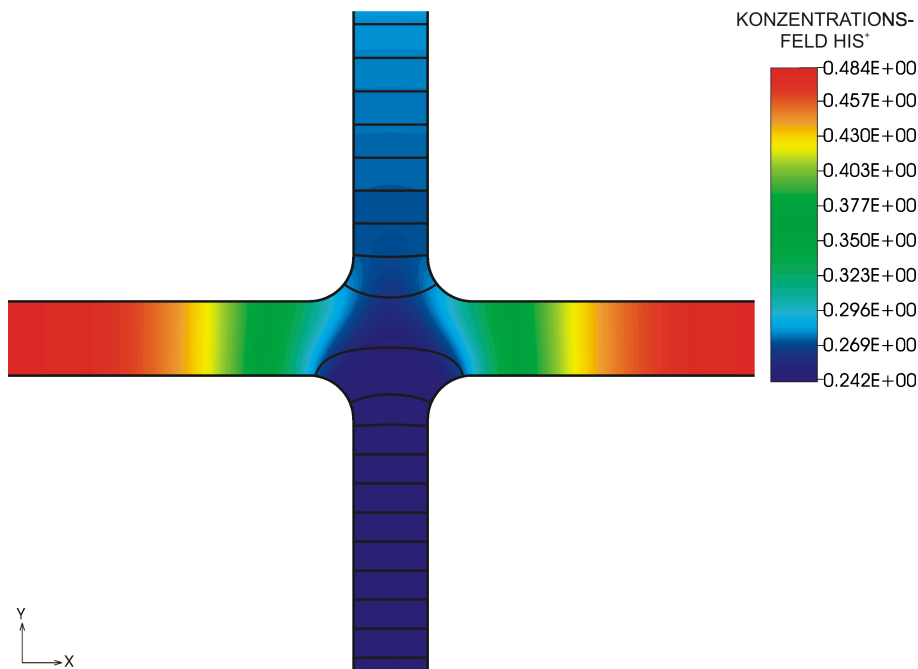


Abbildung 3.26: Konzentrationsfeld HIS^+ und Isopotentiallinien in der Kreuzung am Ende der Injektion.

unterhalb der Kreuzung hat sich auf die Konzentration des verdünnten Elektrolyts eingestellt. Der obere Teil weist noch geringfügig höhere Konzentrationen auf. Dies liegt nicht etwa daran, daß der verdünnte Elektrolyt im Injektionszeitraum den oberen Abschnitt des Injektionskanals nicht vollständig gefüllt hat, sondern an Diffusionsvorgängen. Da in den Trennkanälen die Konzentration des Elektrolyts höher ist, diffundieren die Inhaltsstoffe in den Kreuzungsbereich und werden von dort konvektiv in den oberen Kanalteil transportiert. Dadurch sinkt die Konzentration in den angrenzenden Teilen des Trennkanals. In den geraden Kanalabschnitten des Injektionskanals sind die Isopotentiallinien etwa äquidistant, aufgrund der annähernd gleichmäßigen Leitfähigkeit. Im Kreuzungsbereich vergrößert sich die Leitfähigkeit überwiegend aufgrund der geometrischen Erweiterung und dementsprechend sind die Potentialgradienten dort kleiner. In den angrenzenden Teilen des Trennkanals

ist das Potential konstant.

Das zugehörige Strömungsfeld zeigt Abbildung 3.27. Aufgrund der relativ gleichmäßi-

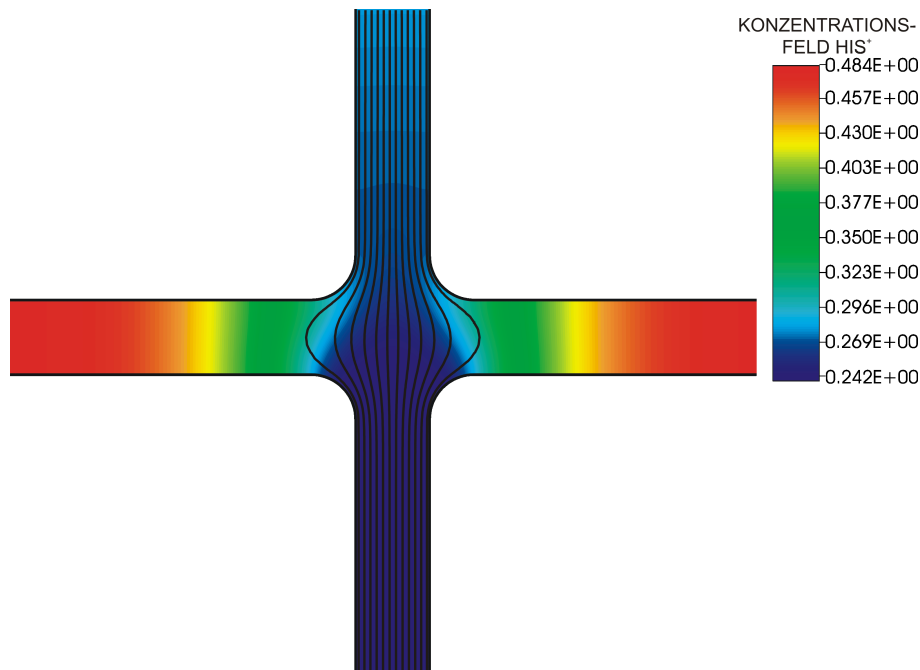


Abbildung 3.27: Konzentrationsfeld HIS^+ und Stromlinien in der Kreuzung am Ende der Injektion.

gen Konzentration der Elektrolytinhaltsstoffe ergibt sich in den geraden Abschnitten des Injektionskanals ein annähernd pfropfenförmiges Geschwindigkeitsprofil. Im Kreuzungsbereich weitet sich die Strömung auf. In den angrenzenden Teilen des Trennkanals bleibt die Flüssigkeit in Ruhe. Das entsprechende Konzentrationsfeld der Analytspezies K^+ zeigt Abbildung 3.28. Injektionskanal und Kreuzung sind vollständig mit Kaliumionen gefüllt. Im Vergleich zum HIS^+ ist die Analytspezies K^+ weiter in den Trennkanal vorgedrungen. Dies ist vor allem in der höheren Transportgeschwindigkeit der Kaliumionen begründet. Diese setzt sich aus der elektroosmotischen und der elektrophoretischen Geschwindigkeit zusammen. Der Analyt erreicht den Kreuzungsbereich deshalb früher und alle Transportprozesse (Konvektion, Elektrophorese, Diffusion) fördern ihn über einen längeren Zeitraum in den Trennkanal.

3.7.2 Trennung

Zur Initiierung des Trennvorgangs wird eine Potentialdifferenz zwischen der rechten und der linken Schnittkante des Trennkanals angelegt. Als Anfangsbedingung für die Konzentrationen aller Elektrolyt- und Analytspezies dienen die Konzentrationsfelder des letzten Zeitschritts des Injektionsvorgangs. Abbildung 3.29 zeigt das

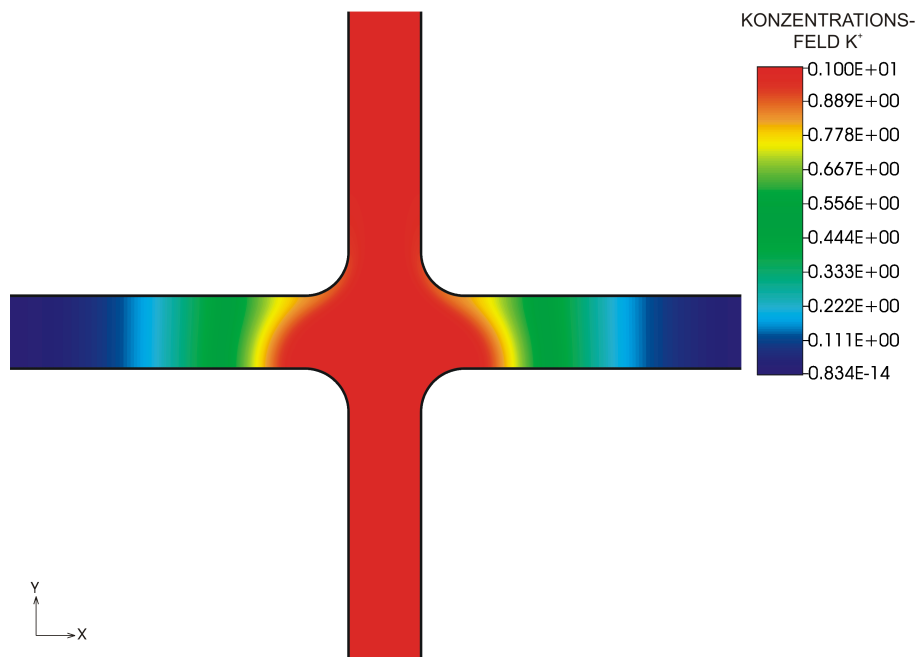


Abbildung 3.28: Konzentrationsfeld K^+ in der Kreuzung am Ende der Injektion.

Konzentrationsfeld des HIS^+ , welches qualitativ allen Inhaltsstoffen des Elektrolyts entspricht, und die resultierende Potentialverteilung zur Zeit $\tau = 2, 5$. Der verdünnte

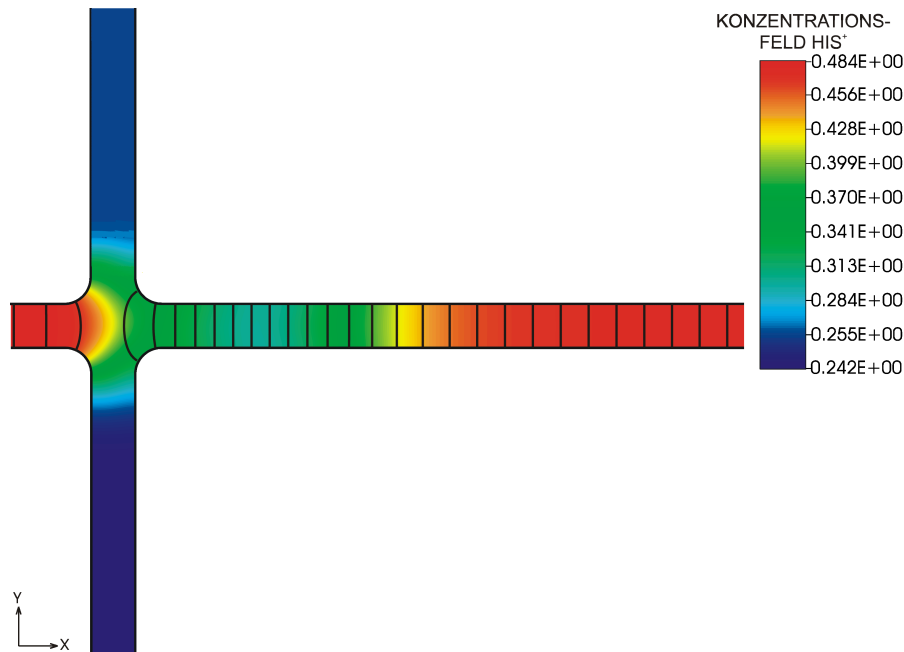


Abbildung 3.29: Konzentrationsfeld HIS^+ und Isopotentiallinien in der Kreuzung zu Beginn des Trennvorgangs.

Elektrolytpfropfen aus dem Kreuzungsbereich ist in den Trennkanaal gefördert worden. Durch Diffusion hat sich die Konzentration in der Mitte des Pfropfs erhöht. Die entsprechende Potentialverteilung zeigt keine Potentialgradienten im Injekti-

onskanal und nur geringe Potentialgradienten im Kreuzungsbereich. Im Trennkanal sind die Potentialgradienten durch die Elektrolytkonzentration bestimmt. Im Bereich niedriger Konzentrationen (schlechte Leitfähigkeit) sind sie größer als im Bereich hoher Konzentrationen (gute Leitfähigkeit).

Abbildung 3.30 zeigt die Überlagerung des Konzentrationsfelds des Histidinions und der Stromlinien zur Zeit $\tau = 2, 5$. In der Kreuzung expandieren die Stromlinien, was

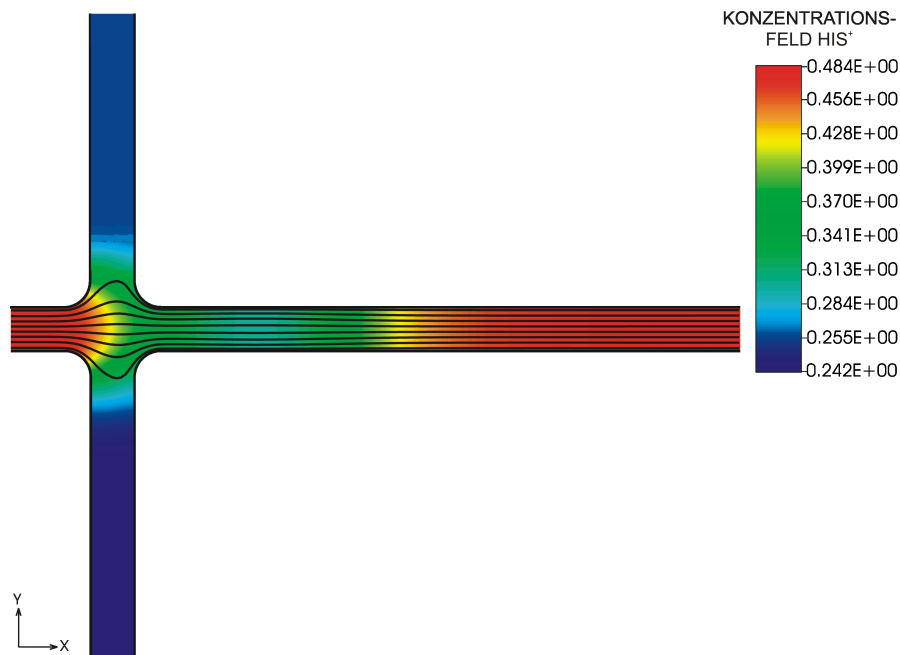


Abbildung 3.30: Konzentrationsfeld HIS^+ und Stromlinien in der Kreuzung zu Beginn des Trennvorgangs.

kleinen Geschwindigkeiten entspricht. Im Bereich geringer Elektrolytkonzentration im Trennkanal kommt es zu hohen elektroosmotischen Geschwindigkeiten aufgrund des Potentialgradienten und aufgrund der hohen scheinbaren Wandladungsdichte. Es bildet sich ein stark konkaves Geschwindigkeitsprofil (vgl. Abbildung 3.25) aus. Im Bereich hoher Konzentrationen ergeben sich geringere elektroosmotische Geschwindigkeiten, mit einem dementsprechend konvexen Geschwindigkeitsprofil.

Abbildung 3.31 zeigt das Konzentrationsfeld der Analytspezies K^+ zur Zeit $\tau = 2, 5$. Der Analytpfropfen, der sich am Ende der Injektion in der Kreuzung befand, wird unter Einfluß der elektrischen Potentialdifferenz in den Trennkanal transportiert. Trotz der Beendigung des Injektionsvorgangs wird weiterhin Analyt von den angrenzenden Teilen des Injektionskanals in den Kreuzungsbereich gefördert. Dieser Eintrag vergrößert die Analytmenge im Trennkanal und mindert die Trennleistung. Der Vorgang tritt auch bei homogener Elektrolytverteilung (Modell I) auf. Bei inhomogener Elektrolytkonzentration sind jedoch zusätzlich die Geschwindigkeitsprofile im Trennkanal nachteilig. Aufgrund der ungleichmäßigen Geschwindigkeitsprofile wird der Analyt über die Kanalweite unterschiedlich schnell transportiert. Es kommt

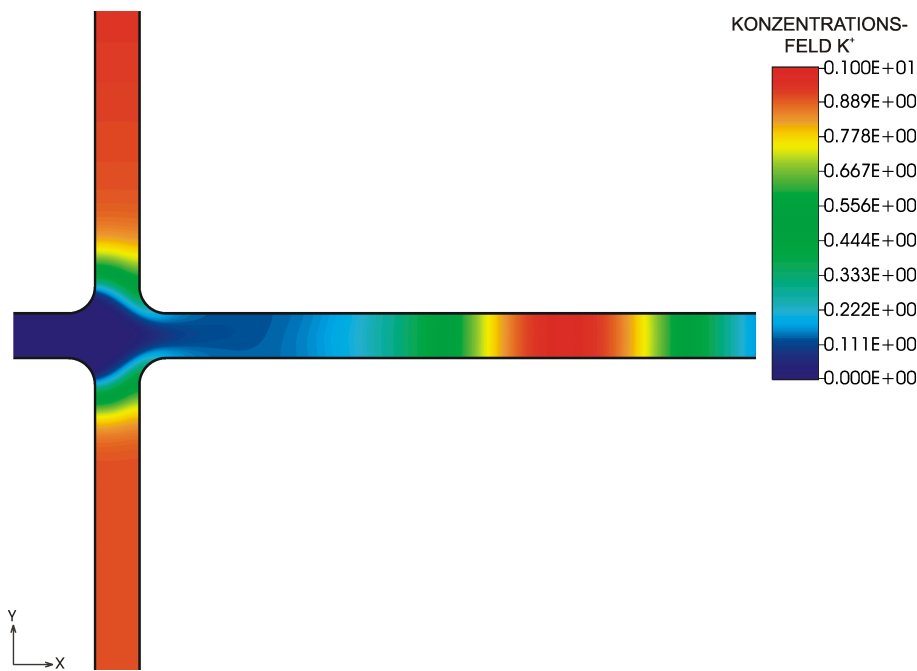


Abbildung 3.31: Konzentrationsfeld K^+ in der Kreuzung zu Beginn des Trennvorgangs.

auch in Querrichtung zu Konzentrationsgradienten, die diffusiv ausgeglichen werden. Dadurch kommt es zu einer zusätzlichen Verbreiterung (Dispersion) des Pfropfens. Aus diesem Grund ist ein inhomogenes Konzentrationsfeld des Elektrolyts in Bezug auf die Trennschärfe nachteilig.

In der Regel wird das inhomogene Konzentrationsfeld jedoch der häufigste Anwendungsfall sein. Die damit verbundenen Nachteile müssen aber nicht in Kauf genommen werden; bei systematischer Anordnung kann das inhomogene Konzentrationsfeld zum Vorteil werden. Zum einen ist die Geschwindigkeit aller Analytspezies i.d.R. größer als die Geschwindigkeit des Elektrolyts. Die Dauer der Injektion kann so gewählt werden, daß die Kreuzung mit Analyt gefüllt ist, ohne daß die Konzentrationsfront des verdünnten Elektrolyts die Kreuzung erreicht hat. Die Elektrolytkonzentration im Trennkanal bleibt dann homogen und die Geschwindigkeitsprofile pfropfenförmig. Zum anderen kann durch eine gezielte Anordnung von Elektrolyten mit verschiedener Leitfähigkeit sogar ein der Dispersion entgegen wirkender Effekt, das sogenannte "Stacking", erzielt werden. Im Trennkanal werden dazu zwei oder mehrere verschiedene Elektrolytabschnitte mit stromabwärts steigender Leitfähigkeit angeordnet. Es stellen sich entsprechend dazu Bereiche mit in sich konstanten, stromab sinkenden Potentialgradienten ein. Der vordere Teil des Analytpfropfens wird, wenn er einen neuen Elektrolytabschnitt erreicht, verzögert. Der hintere Teil des Analytpfropfens, der noch im vorherigen Abschnitt verweilt, besitzt weiter die höhere (elektrophoretische) Geschwindigkeit. So kommt es an jeder Elektrolytfront zu einer "Stauchung" des Analytpfropfens. In der chemischen Analytik ist ein Sonderfall der Kapillar-Elektrophorese bekannt, bei dem verschiedene Elektrolyte mit stromabwärts steigender Leitfähigkeit angeordnet werden. Das Verfahren wird

mit Isotachophorese bezeichnet. Die Verwendung eines Elektrolyts mit inhomogenen Konzentrationsfeldern ist dazu eine Alternative. Die Übertragung auf moderne Mikrofluidik-Einheiten erscheint vielversprechend, erfordert aber noch weitere Forschungsarbeiten. So wird einerseits durch sehr unterschiedliche Leitfähigkeiten ein starker “Stacking”-Effekt erzielt, was die Trennschärfe des Verfahrens verbessert. Andererseits zeigen die Ergebnisse dieser Arbeit, daß ungleichmäßige Geschwindigkeitsprofile zu erwarten sind, welche die Dispersion des Analytpropfens wiederum erhöhen. Hier können, auf Basis zukünftiger Simulationen, Optimierungen der Systeme erwartet werden, welche sowohl die Auswahl der Elektrolyte und deren Anordnung einbeziehen.

Kapitel 4

Simulation eines Mikromischers

Um die Anwendbarkeit der Modelle auf andere mikrofluidische Einheiten zu demonstrieren, werden in diesem Kapitel weitere numerische Simulationen zu einem Mikromischer durchgeführt. Die Vermischung zweier oder mehrerer Substanzen ist ein wichtiges Element vieler “Lab on a chip”-Anwendungen. Prinzipiell besteht der Vorgang aus zwei Teilschritten: (i) Eine Vergrößerung (Streckung) der Kontaktfläche der Substanzen, (ii) die molekulare Diffusion der Substanzen über die Kontaktfläche hinweg. Je mehr Kontaktfläche also geschaffen wird, desto besser wird die Mischgüte. In makroskopischen Prozesseinheiten wird die Vergrößerung der Kontaktfläche i.d.R. durch Rühren, durch Instabilitäten oder durch Turbulenz erreicht. Turbulenz ist aufgrund der kleinen Reynolds-Zahlen in mikrofluidischen Systemen nur schwer realisierbar. Die Nutzung elektrokinetischer Effekte ist daher vielversprechend, besonders durch das Fehlen aktiver Bauteile (Rührer o.ä.) und durch einfache Kanalgeometrien.

Auch bei dieser Anwendung werden zwei Fälle unterschieden. Im ersten Fall werden zwei in Wasser gelöste, nichtleitfähige Stoffe miteinander vermischt. Zur Berechnung dieses Problems eignen sich die mathematischen Formulierungen des Kapitels 3.2, darum wird dieser Fall mit Mischer I bezeichnet. Im zweiten Fall werden zwei leitfähige Stoffe miteinander vermischt, wozu die Formulierungen aus Kapitel 3.5 genutzt werden. Der Fall wird analog mit Mischer II bezeichnet.

4.1 Der Mikromischer

Abbildung 4.1 zeigt die Geometrie und die Funktionsweise des Mikromischers, dessen Geometrie einem Y entspricht. Hierzu sind zwei gerade Kanäle in einem Winkel von 130° zueinander angeordnet. Diese werden im folgendem als Eingangskanäle bezeichnet. Am Schnittpunkt der Eingangskanäle schließt sich ein weiterer gerader Kanal an, der als Ausgangskanal bezeichnet wird. Die Kanalweite der Eingangskanäle beträgt jeweils $d_0 = 50 \cdot 10^{-6} \text{ m}$ und die Länge beträgt $10 d_0$. Der Eingang des oberen Eingangskanals wird mit *Eingang 1*, der des unteren mit *Eingang 2* bezeichnet. Der Ausgangskanal besitzt die Kanalweite von $0,85 d_0$ und eine Länge von $20 d_0$. Das Ende des Ausgangskanals wird im weiteren mit *Ausgang* bezeichnet. Vor den Eingängen bzw. hinter dem Ausgang, also außerhalb des Rechengebiets, sollen große Reservoirs mit implementierten Elektroden vorhanden sein. Zur Vereinfachung wird angenommen, daß das Potential der Elektroden sich ohne Verluste auf die Eingänge bzw. den Ausgang überträgt. Die Potentiale an den Eingangselektroden sind von der Zeit abhängig, ihr trapezförmiger Verlauf ist in Abbildung 4.2 dargestellt. Es sind durch die Potentialverläufe prinzipiell zwei Zustände gegeben. Zu einem Zeitpunkt beträgt das Potential am Eingang 1 $\Phi_{E1} = 1$ und das Potential am Eingang 2

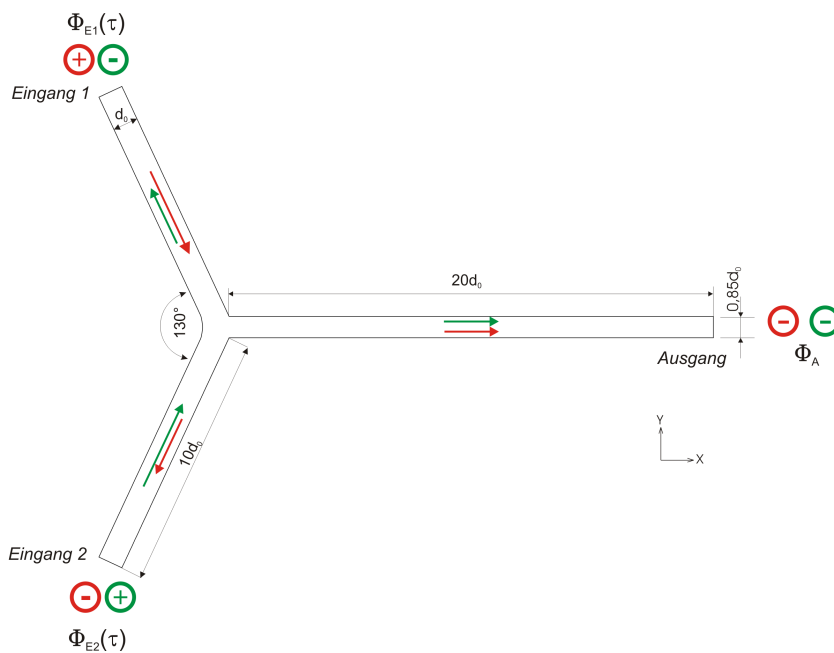


Abbildung 4.1: Geometrie und Funktionsweise des Mikromischers für die Simulation.

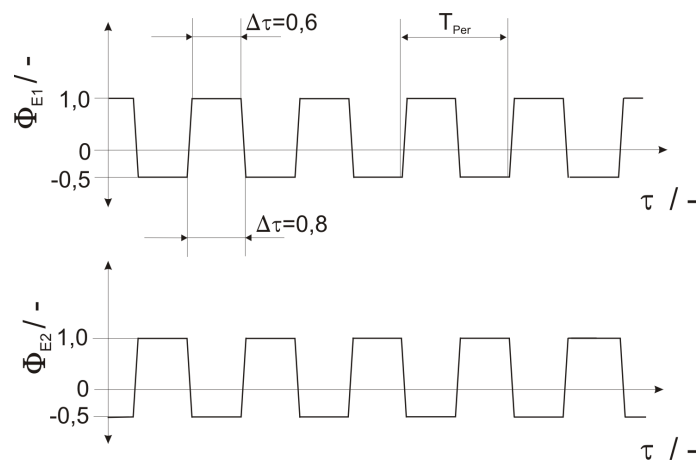


Abbildung 4.2: Potentialverläufe an den Eingangselektroden.

$\Phi_{E2} = -0,5$. Das Potential am Ausgang ist $\Phi_A = -0,2$ und wird über die Zeit nicht verändert. Nach einer Zeit von $\Delta\tau = 0,6$ wechseln die Potentiale, so daß am Eingang 1 das geringere Potential $\Phi_{E1} = -0,5$ und am Eingang 2 das höhere Potential $\Phi_{E2} = 1$ anliegt. Der Wechsel der Potentiale erfolgt linear und dauert $\Delta\tau = 0,1$. Die dimensionslose Schwingungsdauer beträgt dann $T_{Per} = 1,4$ und die dimensionslose Frequenz $F = 0,714$. Aufgrund der wechselnden Potentiale an den Eingängen wird in beiden Eingangskanälen eine periodische elektroosmotische Strömung erreicht, so daß —periodisch wechselnd— die Substanzen in den Eingangskanälen zum Ausgang gefördert werden. Dadurch wird die Kontaktfläche der Substanzen vergrößert. Durch das Anlegen eines konstanten Potentials am Ausgang wird im Ausgangskanal ein kontinuierlicher Austrag an gemischter Flüssigkeit erzielt.

4.2 Numerische Simulation des Mischers I

Im ersten Anwendungsfall wird das Mischen zweier beliebiger, in Wasser gelöster, nicht leitfähiger Substanzen A und B simuliert. Da die Substanzen in geringer Konzentration vorliegen, werden die lokalen Eigenschaften des Lösungsmittels kaum beeinflusst. Elektrisches Potential und Strömung bzw. Stofftransport sind voneinander entkoppelt. Zur Berechnung des elektrischen Potentials kann Gleichung (3.13) herangezogen werden. Zur Entdimensionierung des Potentials wird eine Potentialdifferenz von $\Delta\varphi_0 = 100\text{ V}$ benutzt. Zwischen den Elektroden an Eingang 1 und Eingang 2 liegt also eine Spannung von 150 V an. Zwischen Ein- und Ausgang beträgt die Spannung 120 V bzw. 30 V . Die Potentialgradienten sind von gleicher Größenordnung, wie die Potentialgradienten, die in Kapitel 3.3.3 zur überschlagsmäßigen Berechnung der Temperaturerhöhung benutzt werden. Daher kann von isothermen Verhältnissen ausgegangen werden.

Die Elektrosmose kann durch die in Kapitel 3.2.3 hergeleiteten Zusammenhänge beschrieben werden, also mit dem Satz von Navier–Stokes–Gleichungen (3.47–3.49) und den zugehörigen Übergangsbedingungen (3.74–3.76). Zur Entdimensionierung der Geschwindigkeit wird die Skala $u_0 = 5 \cdot 10^{-3}\text{ m/s}$ gewählt. Mit der charakteristischen Kanalweite d_0 und der kinematischen Viskosität $\nu = 1 \cdot 10^{-6}\text{ m}^2/\text{s}$ ergibt sich eine typische Reynolds–Zahl von $Re = 0,25$. Die Strömung befindet sich also in einem laminaren Zustand.

Die Substanzen sind vollständig im Wasser gelöst und keine chemische Reaktionen finden zwischen ihnen statt. Als Ladungsträger sind nur H_3O^+ - und OH^- -Ionen in konstanten Konzentrationen vorhanden, die durch das Autoionisationsgleichgewicht (2.49) beschrieben werden. Eine Einbeziehung von Transportgleichungen für die Ionen erübrigt sich deshalb. Die scheinbare Wandladungsdichte wird mittels der Gleichungen (2.50) und (2.14) zu $q_\zeta = 6,52 \cdot 10^{-5}\text{ C/m}^2$ bestimmt. Zur Beschreibung des Stofftransports der Substanzen A und B kann Gleichung (3.78) genutzt werden, wobei der elektrophoretische Transportterm aufgrund der fehlenden elektrischen Ladungen der Substanzen A,B verschwindet. Die Diffusionskonstanten und die Schmidt–Zahlen sind in Tabelle 4.1 gegeben. Die Skala zur Entdimensionierung der Konzentrationen beider Substanzen wird zu $c_0 = 10^{-2}\text{ mol/dm}^3$ gewählt. Alle numerischen Verfahren aus der Simulation der Mikro–Elektrophorese–Einheit werden beibehalten.

	A	B
$D_i/(10^{-9}\text{ m}^2/\text{s})$	1.334	1.957
$Sc_i/-$	$\simeq 750$	$\simeq 510$

Tabelle 4.1: Diffusionskoeffizienten und Schmidt–Zahlen der Substanzen A und B.

4.2.1 Anfangs- und Randbedingungen

Vor Durchführung der numerischen Simulation müssen die Anfangs- und Randbedingungen festgelegt werden. Diese sind in Abbildung 4.3 dargestellt. Als Anfangs-

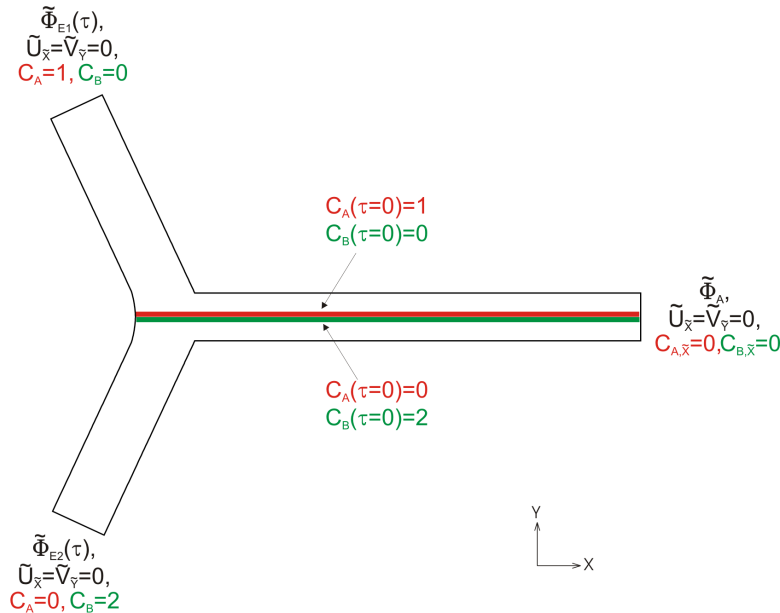


Abbildung 4.3: Anfangs- und Randbedingungen für die Simulation des Mischers I.

bedingung wird ein heterogenes Konzentrationsfeld der Stoffe A und B vorgegeben. Ausgehend von Eingang 1 bis zur Kanalmitte des Ausgangskanals sind die Anfangskonzentrationen $C_A(\tau = 0) = 1$ und $C_B(\tau = 0) = 0$. Der restliche (untere) Teil des Simulationsgebiets besitzt die Anfangskonzentrationen $C_A(\tau = 0) = 0$ und $C_B(\tau = 0) = 2$. Die Flüssigkeit ist zu Beginn in Ruhe und es sind keine elektrischen Potentialgradienten vorhanden.

Als Randbedingung am Eingang 1 wird für das elektrische Potential der in Abbildung 4.2 gezeigte Potentialverlauf $\Phi_{E1}(\tau)$ verwendet. Die Strömung an Eingang 1 soll eingelaufen sein, die kinematischen Randbedingungen sind daher $\tilde{U}_x = \tilde{V}_y = 0$. Die kinematischen Randbedingungen stehen im Widerspruch zu den elektrischen Annahmen. Es wird angenommen, daß sich direkt an die Eingänge und an den Ausgang, also den Schnittkanten, große Flüssigkeitsreservoirs mit den Elektroden anschließen. Das Elektrodenpotential überträgt sich ohne nennenswerte Verluste auf die Schnittkanten des Simulationsgebiets. Bei einer solchen Konfiguration kann die Strömung nicht eingelaufen sein. Der Test verschiedener kinematischer Randbedingungen an diesen Schnittkanten zeigt, daß nur wenig Auswirkung auf das Vermischungsgebiet zu beobachten ist. Insofern ist die Annahme einer eingelaufenen Strömung eine vernünftige Näherung. Für die Konzentrationen am Eingang 1 wird $C_A = 1$ und $C_B = 0$ verwendet. Am Eingang 2 wird der zeitabhängige Potentialverlauf $\Phi_{E2}(\tau)$ verwendet, die Strömung soll ebenfalls eingelaufen sein. Die Randbedingungen für den Stofftransport, $C_A = 0$ und $C_B = 2$, garantieren den Zufluß von reiner Substanz B durch Eingang 2. Am Ausgang ist das zeitlich konstante Potential $\Phi_A = -0,2$ und eine eingelaufene Strömung wird als kinematische Randbedingung genutzt. Für

den Stofftransport beider Substanzen wird die Bedingung $C_{A,\tilde{x}} = C_{B,\tilde{x}} = 0$ verwendet. Die Randbedingung für das elektrische Potential an den Kanalwänden liefert Gleichung (3.29). Für die wandtangente und wandnormale Geschwindigkeit werden die Gleichungen (3.74–3.75) als Randbedingung verwendet. Die Substanzen A und B besitzen keinen Einfluß auf die elektroosmotische Geschwindigkeit an der Kanalwand, da sie nicht ionisiert sind. Um sicherzustellen, daß Substanz A und B nicht über die Kanalwände transportiert werden, wird jeweils $C_{i,\tilde{y}} = 0$ gefordert, was einen diffusiven Stofftransport normal zur Kanalwand unterbindet. Konvektive Transportprozesse über die Kanalwand finden aufgrund der Randbedingung (3.75) nicht statt.

4.2.2 Simulationsergebnisse

Exemplarisch für die Simulation des Mischers I werden in diesem Abschnitt Ergebnisse zu zwei verschiedenen Zeiten gezeigt. Zum einen zur Zeit $\tau = 14,3$, bei der das höhere Potential am Eingang 1 anliegt. Zum anderen bei $\tau = 15$, wenn das höhere Potential am Eingang 2 anliegt. Abbildung 4.4 zeigt die elektrische Potentialverteilung zur Zeit $\tau = 14,3$ anhand von Isopotentiallinien. Ausgehend von Eingang 1 ist

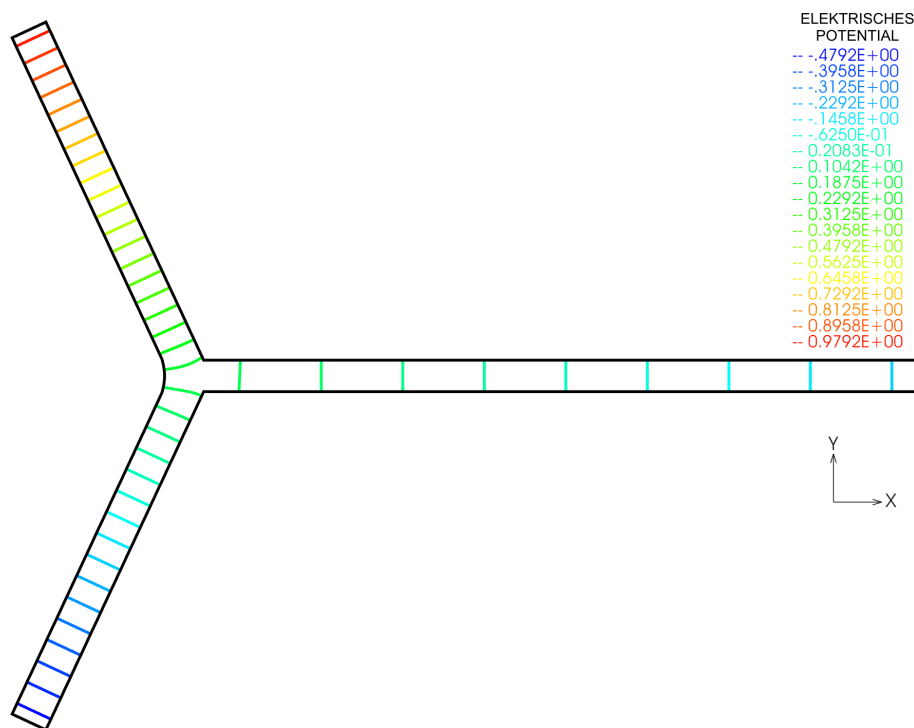


Abbildung 4.4: Elektrische Potentialverteilung im Mischer zur Zeit $\tau = 14,3$.

im oberen Eingangskanal ein konstanter Potentialgradient festzustellen. Im Bereich der Kreuzung sinkt der Betrag des Potentialgradienten etwas ab. Folgt man dem weiteren Verlauf in Richtung Eingang 2, steigt der Potentialgradient wieder auf einen konstanten Betrag an. Der Potentialgradient im unteren Eingangskanal ist jedoch um 20% geringer als der Potentialgradient im oberen Eingangskanal. Der Potential-

gradient im Ausgangskanal ist ebenfalls konstant, sein Betrag ist wesentlich kleiner als in den Eingangskanälen.

Die entsprechende Strömung zeigt Abbildung 4.5 anhand der Stromlinien. Aufgrund

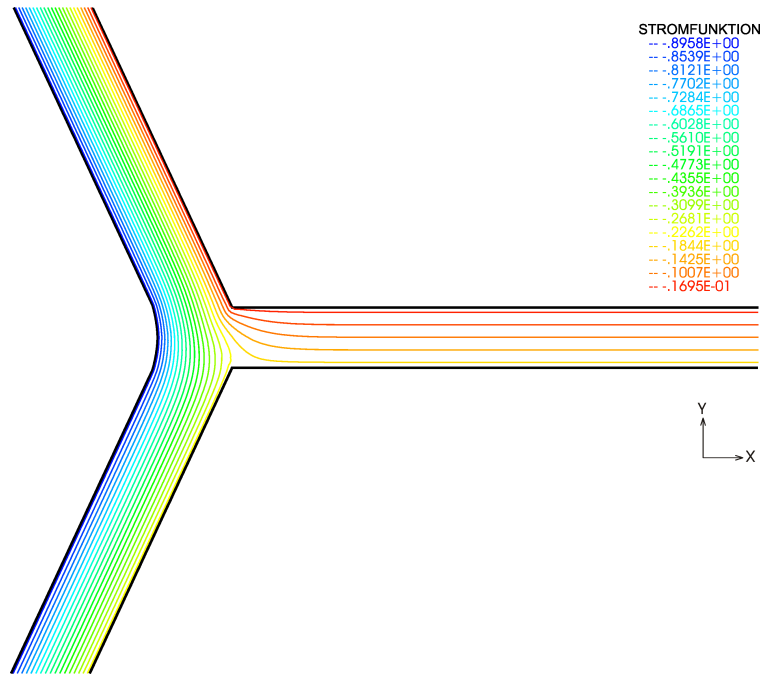


Abbildung 4.5: Stromlinien im Mischer zur Zeit $\tau = 14,3$.

der Stromlinien lässt sich feststellen, daß der größte Teil des Volumenstroms vom oberen Eingang 1 zum unteren Eingang 2 strömt. Der Anteil, der durch den Ausgang fließt, beträgt etwa 25%. Dies bestätigen auch die Geschwindigkeitsprofile in den Eingangskanälen und im Ausgangskanal. Abbildung 4.6 zeigt die wandtangente Geschwindigkeit in der Mitte der Eingangskanäle und in der Mitte des Ausgangskanals. Das Geschwindigkeitsprofil im oberen Eingangskanal \tilde{U}_{zu1} zeigt aufgrund des höchsten Potentialgradienten die größte elektroosmotische Geschwindigkeit an der Kanalwand von $\tilde{U}_{zu1} \simeq 2,2$. Diese sinkt über die Kanalweite etwas ab, um anschließend wieder auf den ursprünglichen Wert an der Wand anzusteigen. Das Geschwindigkeitsprofil im unteren Eingangskanal \tilde{U}_{zu2} zeigt prinzipiell den gleichen Verlauf, der Betrag ist jedoch generell um ca. 20% geringer. Im Gegensatz dazu hat die Geschwindigkeit \tilde{U}_{ab} im Ausgangskanal einen nahezu konstanten Wert von ca. $\tilde{U}_{ab} \simeq 0,5$. Dieser Wert ändert sich, trotz des zeitlichen Verlaufs der elektrischen Potentiale an den Eingängen, nur sehr wenig. Der Mischer erzeugt, entgegen seiner diskontinuierlichen Betriebsweise, einen kontinuierlichen Austrag an Gemisch.

Das Konzentrationsfeld zur Zeit $\tau = 14,3$ der Substanz A zeigt Abbildung 4.7. Im oberen Eingangskanal ist nur Flüssigkeit mit der größtmöglichen Konzentration an Substanz A vorhanden. Im unteren Eingangskanal ist nur Flüssigkeit vorhanden, die kein A enthält. Durch die periodische Strömung in den Eingangskanälen wird in der Kreuzung die Kontaktfläche beider Flüssigkeiten kontinuierlich ausgelenkt. Die

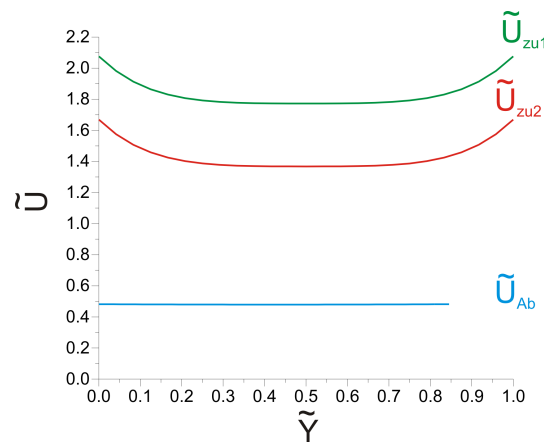


Abbildung 4.6: Geschwindigkeiten in den Eingangskanälen und im Ausgangskanal zur Zeit $\tau = 14,3$.

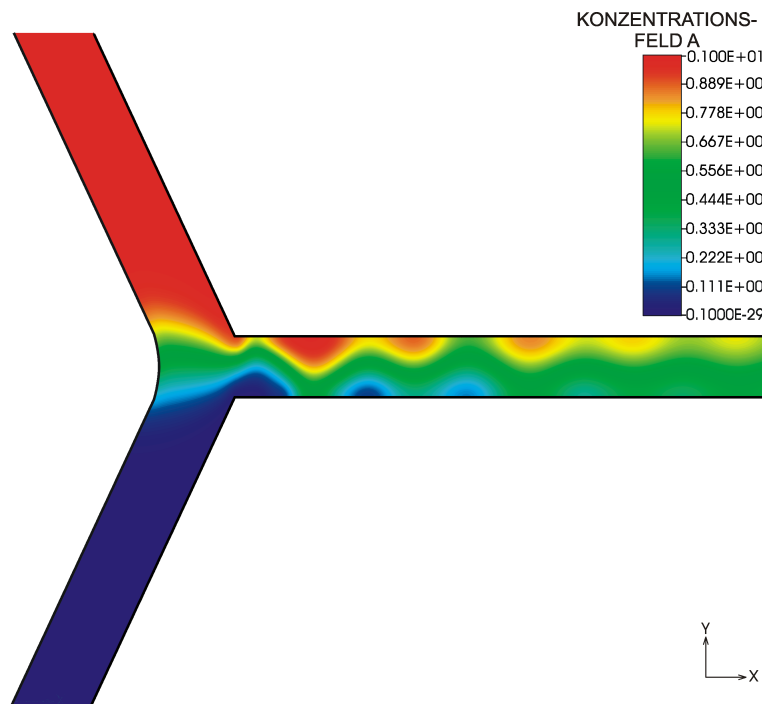


Abbildung 4.7: Konzentrationsfeld der Substanz A zur Zeit $\tau = 14,3$.

ausgelenkte Kontaktfläche wird dann durch den Ausgangskanal transportiert. Die periodische Auslenkung bildet Einschlüsse von Flüssigkeit mit der Konzentration $C_A = 1$ an der oberen Kanalwand, an der unteren Kanalwand sind versetzt Einschlüsse von Flüssigkeit mit $C_A = 0$ zu finden. Die Einschlüsse bauen sich während des Transports zum Ausgang durch Diffusion ab. Nach einer Länge von $10 d_0$ ist schon eine akzeptable Vermischung festzustellen. In Abbildung 4.8 sind die Konzentrationen der Substanzen A und B und die jeweilige Mischgüte M über der wandnormalen Koordinate \tilde{Y} aufgetragen. Die Mischgüte ist ein Kennwert, der die Qualität

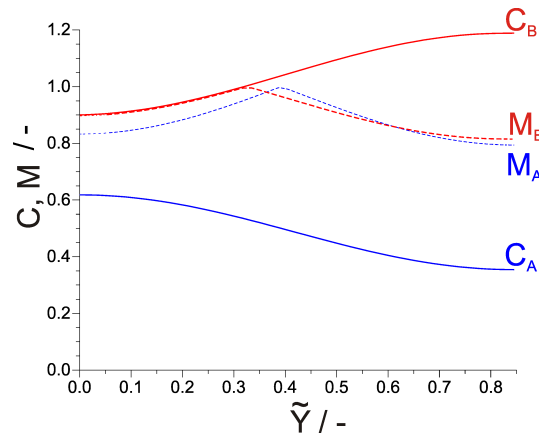


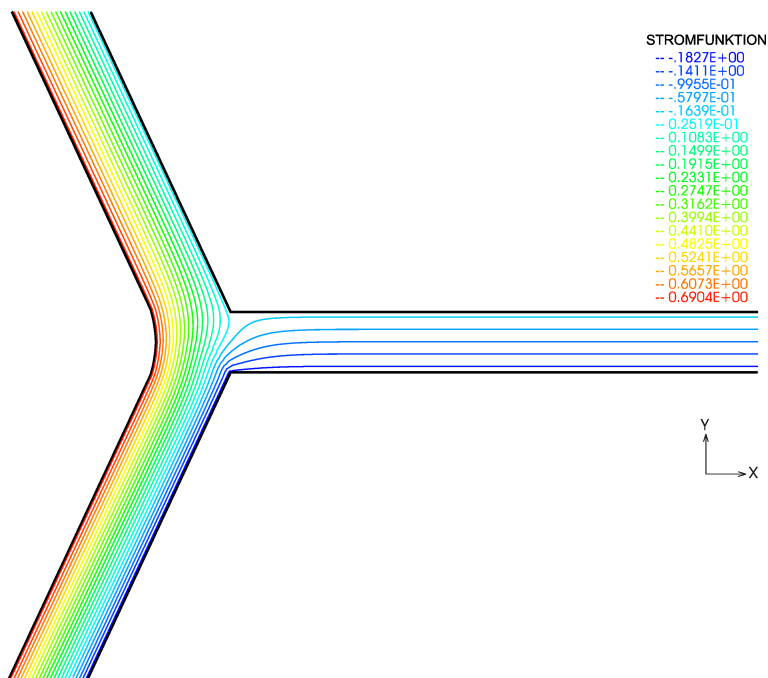
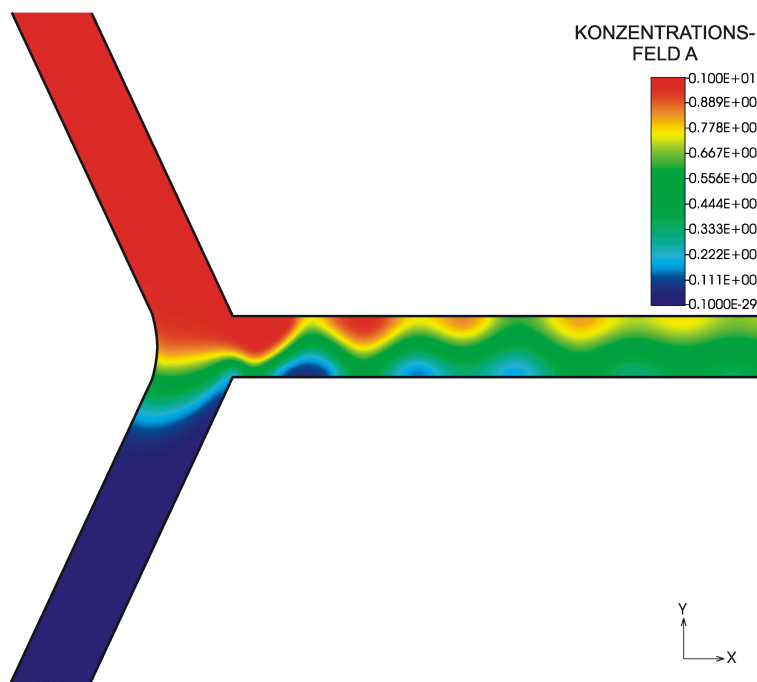
Abbildung 4.8: Konzentration und Mischgüte über die Kanalweite im Ausgangskanal, $10 d_0$ von der Kreuzung, zur Zeit $\tau = 14,3$.

einer Vermischung widerspiegelt. Er ist definiert als

$$M_i = 1 - \frac{\sqrt{(C_i - \bar{C}_i)^2}}{\bar{C}_i}. \quad (4.1)$$

Hierbei ist C_i die lokale Konzentration der Substanz i und \bar{C}_i die Konzentration, die sich bei einer perfekten Vermischung einstellt. Eine Mischgüte von $M_i = 1$ entspricht einer perfekten Vermischung und $M_i = 0$ einem komplett unvermischtem Zustand. Die Konzentration C_A liegt in einem Bereich von 0,6 an der oberen Kanalwand und 0,35 an der unteren Kanalwand. Die Mischgüte M_A liegt zwischen 0,8 an den Wänden und 0,99 in der Kanalmitte. Die Konzentration C_B steigt von dem Wert 0,9 an der oberen Kanalwand bis 1,18 an der unteren Kanalwand an. Die Mischgüte M_B ist meist etwas besser als die Mischgüte M_A . Dies ist in der höheren Diffusivität der Substanz B begründet.

Zum Zeitpunkt $\tau = 15$ liegt das höhere Potential am Eingang 2 an. Die Potentialverteilung entspricht, der an der X-Achse gespiegelten Potentialverteilung des Zeitschritts $\tau = 14,3$. Auf eine Darstellung wird daher verzichtet. Die Stromlinien zeigt Abbildung 4.9. Die gespiegelte Potentialverteilung hat eine entsprechende Spiegelung der Strömung zur Folge. Der Volumenstrom fließt nun vom Eingang 2 in Richtung der Kreuzung, wo ein kleiner Teil in den Ausgangskanal abzweigt. Der größere Anteil fließt in Richtung Eingang 1. Die Verteilung der Volumenströme entspricht den Anteilen des Zeitschritts $\tau = 14,3$. Das Konzentrationsfeld der Substanz A zur Zeit $\tau = 15$ zeigt Abbildung 4.10. Die Kontaktfläche hat sich seit der Zeit $\tau = 14,3$ in Richtung des unteren Eingangskanals ausgelenkt. Dadurch entsteht ein weiterer Einschluß von Flüssigkeit mit $C_A = 0$ an der unteren Kanalwand. Dieser ist bereits ein Stück in den Ausgangskanal transportiert worden. Da die Strömung in den Eingangskanälen zwischen den ausgewählten Zeitpunkten ihre Richtung geändert hat, wird an der oberen Kanalwand ein weiterer Einschluß an Flüssigkeit mit $C_A = 1$ entstehen.

Abbildung 4.9: Stromlinien im Mischer zur Zeit $\tau = 15$.Abbildung 4.10: Konzentrationsfeld der Substanz A zur Zeit $\tau = 15$.

Das Berechnungsbeispiel zeigt, daß ein Vermischen in Mikrobauteilen trotz sehr kleiner Reynolds-Zahlen durchführbar ist. Das Ausnutzen elektrokinetischer Effekte, in diesem Anwendungsfall nur der Elektroosmose, erlaubt die Gestaltung von Mikromischern einfacher Gestaltung und unkomplizierter Prozessführung. Durch die gezielte Anordnung von drei Elektroden kann ein kontinuierlicher Austrag an vermisch-

ter Flüssigkeit gewährleistet werden. Diese Art eines elektrokinetischen Mischers eignet sich für alle wässrigen Lösungen, da i.d.R. durch die Autoionisation des Wassers genügend Ionen zur Ausbildung einer EDL vorhanden sind. Eine Beschränkung auf leitfähige Lösungen (Elektrolyte), oder besser gesagt, das Vorhandensein zusätzlicher Ionen (dissoziierte Verbindungen) ist nicht nötig. Natürlich kann ein solcher Mischer in Bezug auf die Amplitude, die Frequenz, die Geometrie weiter optimiert werden. Das ist jedoch nicht Thema dieser Arbeit.

Die besonders in diesem Kapitel errechneten Konzentrationen und Mischgüten sind mit einer gewissen Skepsis zu betrachten. Durch die Diskretisierung der Stofftransportgleichungen treten Zusatzterme höherer Ordnung auf. Diese Zusatzterme sorgen für eine zusätzliche numerische (künstliche) Diffusion. Die wirklichen Mischgüten sind daher kleiner als die berechneten. Um die numerische Diffusion zu vermeiden, ist ein großer Aufwand zu betreiben. Meisel (2004) ersetzt zum Beispiel die gelösten Substanzen durch masselose Partikel und verfolgt deren Kontaktfläche beim Mischen. Bei diesem Verfahren existiert jedoch praktisch keine Diffusion, so daß die Vermischung unterbewertet ist. In Rahmen dieser Arbeit sollen keine weiteren Überlegungen zur numerischen Diffusion getroffen werden, sie ist seit Aufkommen der numerischen Verfahren Gegenstand vieler Forschungsarbeiten.

4.3 Numerische Simulation des Mischers II

Im zweiten Anwendungsfall werden zwei leitfähige Substanzen (Elektrolyte) miteinander vermischt. Als beispielhafte Substanzen dienen wässrige Lösungen von Natriumchlorid ($NaCl$) und Kaliumchlorid (KCl). In wässriger Lösung sind die Salze zu Natrium- (Na^+), Kalium- (K^+) und Chlorionen (Cl^-) dissoziiert. Das elektrische Potential ist in diesem Fall aufgrund der unterschiedlichen Leitfähigkeiten (Mobilitäten) von den lokalen Konzentrationen abhängig. Die Potentialverteilung und das Strömungsfeld bzw. der Stofftransport sind deshalb miteinander gekoppelt. Zur Berechnung des Potentials wird der elektrodynamische Ansatz (3.95) verwendet. Bei der Entdimensionierung des Potentials wird, wie im Falle des Mischers I, eine Potentialdifferenz von $\Delta\varphi_0 = 100\text{ V}$ genutzt. Daher wird auch bei dieser Simulation von isothermen Verhältnissen ausgegangen.

Die Berechnung der Elektroosmose wird analog zum Modell des Mischers I vorgenommen. Jedoch ist die wandtangente Geschwindigkeit über den Zusammenhang (3.96) von der lokalen Konzentration der Gegenionen (Kationen) abhängig. Die Skala für die Entdimensionierung der Geschwindigkeit ist $u_0 = 5 \cdot 10^{-3}\text{ m/s}$. Daraus ergibt sich eine typische Kanal-Reynolds-Zahl von $Re = 0,25$ im Eingangskanal.

Die Salze sind vollständig im Wasser dissoziiert und es finden keine chemische Reaktionen zwischen ihnen statt. Ein Einbeziehen der Salze in den Stofftransport ist deswegen nicht nötig. Als Transportgleichung für die Ionen wird Gleichung (3.78) verwendet. Die entsprechenden Diffusionskonstanten und Mobilitäten können Ta-

belle 3.1 entnommen werden. Die dimensionslosen Kennzahlen sind in Tabelle 4.2 aufgeführt. Die Konzentrationskala zur Entdimensionierung aller Ionenarten soll

	Na^+	K^+	Cl^-
Sc_i	$\simeq 750$	$\simeq 510$	$\simeq 490$
Λ_i	$\simeq 21$	$\simeq 31$	$\simeq -32$

Tabelle 4.2: Schmidt-Zahlen und dimensionslose Mobilitäten der Ionen Na^+ , K^+ und Cl^- .

$c_0 = 10^{-2} mol/dm^3$ sein. Die numerischen Verfahren bei der Simulation der Mikro-Elektrophorese-Einheit werden bis auf eine Ausnahme beibehalten. Da die Ergebnisse mit den ursprünglichen Einstellungen nicht konvergieren, wird bei den Stofftransportgleichungen ein "UPWIND"-Verfahren zur Diskretisierung des Konvektionsterms angewendet. Zu den Details des "UPWIND"-Verfahrens bei einer FEM-Formulierung sei auf *FIDAP 8 Theory Manual (1998)* verwiesen. Das Verfahren sorgt einerseits für eine bessere Konvergenz, andererseits wird zusätzlich die numerische Diffusion vergrößert. Aus diesem Grund geben die Ergebnisse in diesem Kapitel zwar die physikalischen Phänomene korrekt wieder, die diffusiven Effekte werden jedoch überschätzt.

4.3.1 Anfangs- und Randbedingungen

Abbildung 4.11 zeigt die Anfangs- und Randbedingungen, die zur Simulation des Mischers II verwendet werden. Zu Beginn der Simulation sind der obere Eingangskanal und die obere Hälfte der Kreuzung und des Ausgangskanals vollständig mit der $NaCl$ -Lösung gefüllt. Die entsprechenden Konzentrationen sind $C_{Na^+}(\tau = 0) = C_{Cl^-}(\tau = 0) = 1$. Die untere Hälfte der Geometrie ist mit der KCl -Lösung gefüllt, die Konzentrationen sind $C_{K^+}(\tau = 0) = C_{Cl^-}(\tau = 0) = 2$. Bei einer solchen Konfiguration ist am Anfang die elektrische Neutralität des Flüssigkeitskerns gegeben. Die Konzentrationen an den Eingängen und am Ausgang werden entsprechend der Anfangsbedingungen gesetzt. Am oberen Eingang 1 strömt eine reine $NaCl$ -Lösung in das Rechengebiet, die Konzentrationen sind daher $C_{Na^+} = C_{Cl^-} = 1$ und $C_{K^+} = 0$. Am unteren Eingang 2 strömt eine reine KCl -Lösung ein, die Randbedingungen sind $C_{K^+} = C_{Cl^-} = 2$ und $C_{Na^+} = 0$. Am Ausgang wird für alle Stoffe $C_{i,\tilde{x}} = 0$ verwendet. Die restlichen Randbedingungen entsprechen den Randbedingungen, die in der Simulation des Mischers I verwendet werden. Eine Ausnahme bildet die wandtangentiale Geschwindigkeit, die in diesem Fall von der Konzentration der Gegenionen gemäß Gleichung (3.96) abhängig ist.

4.3.2 Simulationsergebnisse

Im Unterschied zur vorherigen Darstellung, werden in diesem Abschnitt als erstes die Konzentrationsergebnisse diskutiert. Aufgrund der daraus gewonnenen Erkenntnisse ist die Diskussion von Potentialverteilung und Strömungsfeld unnötig. Abbildung 4.12 zeigt das Konzentrationsfeld der Spezies Na^+ in der Kreuzung zur Zeit $\tau = 3, 6$.

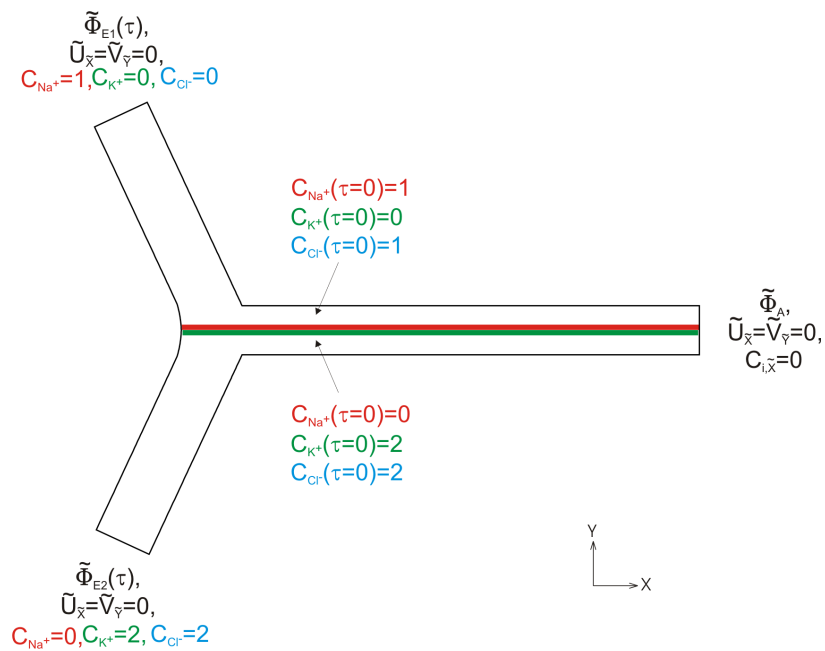
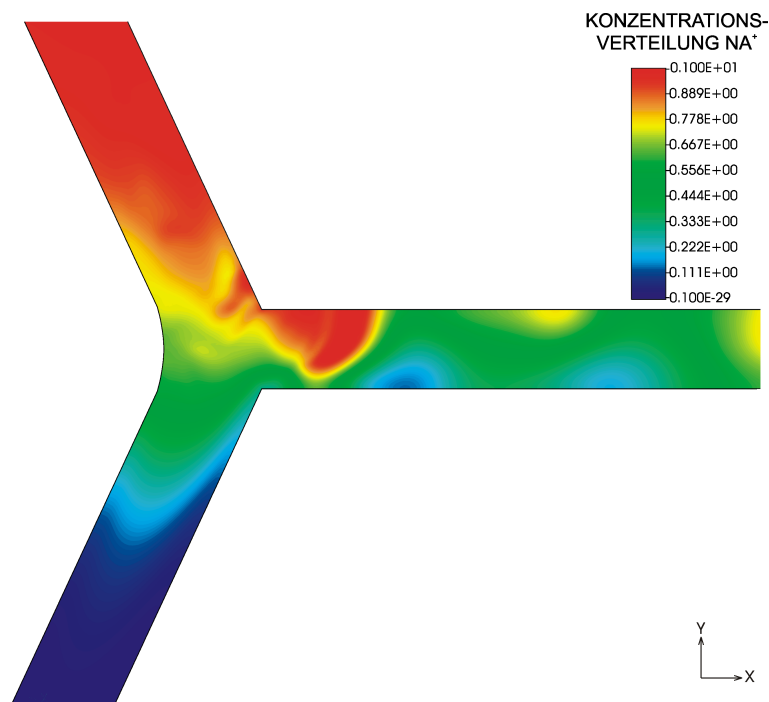


Abbildung 4.11: Anfangs- und Randbedingungen für die Simulation des Mischers II.

Im Gegensatz zu den Simulationen des Mischers I, ist im Kreuzungsbereich eine zer-

Abbildung 4.12: Konzentrationsfeld von Na^+ zur Zeit $\tau = 3, 6$.

faserte Form der Kontaktfläche festzustellen. Es besteht die Möglichkeit, daß hier eine von Lin et al. (2004b) gefundene Instabilität auftritt. Diese tritt auf, wenn ein Potentialgradient orthogonal zur Kontaktfläche angeordnet ist, was im Kreuzungsbereich in guter Näherung der Fall ist. In der Arbeit von Lin et al. (2004b)

wird ein anderes Modell benutzt, so daß ein direkter Vergleich nicht ohne weiteres möglich ist. Im Ausgangskanal bauen sich die Konzentrationsgradienten, aufgrund der hohen Diffusion, rasch ab. Um die Annahme der Elektroneutralität zu prüfen, werden in Abbildung 4.13 die Konzentrationen aller Spezies an einer ausgewählten Position im Ausgangskanal aufgetragen. Die Position ist in Abbildung 4.12 mit A markiert. Multipliziert man die lokale Konzentration einer Ionenart mit der zugehörigen Valenzzahl und summiert man über alle Ionenarten, d.h. $\sum_i z_i C_i$, so erhält man einen Wert der proportional zur Ladungsdichte ist (vgl. Gleichung 2.2). Für elektrische Neutralität ist der Wert null, für das Stoffsystem $NaCl, KCl$ kann der Bereich (theoretisch) zu $-2 \leq \sum_i z_i C_i \leq 3$ angenommen werden. Aus der Auftra-

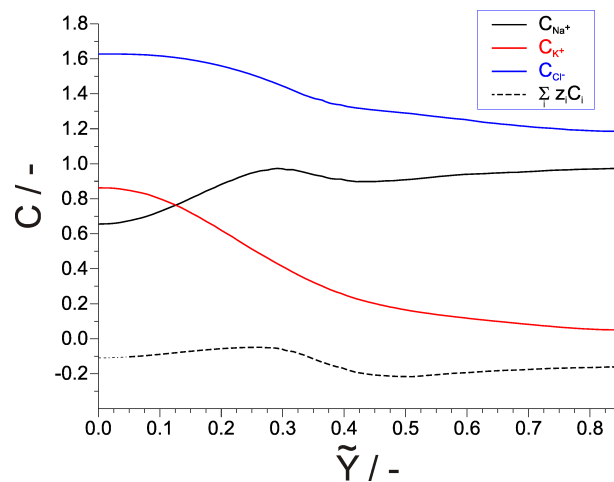


Abbildung 4.13: Konzentrationsprofile an der Stelle A zur Zeit $\tau = 3, 6$.

gung von $\sum_i z_i C_i$ ist erkennbar, daß die Annahme der Elektroneutralität in diesem Querschnitt nicht gut erfüllt wird.

Bei der Erstellung der Modelle I und II wird einmal von einem elektrostatischen und einmal von einem elektrodynamischen Ansatz ausgegangen. In beiden Modellen ist jedoch die Annahme eines elektroneutralen Zustands außerhalb der EDL explizit beinhaltet. Auch bei der Modellierung der Elektroosmose wird davon ausgegangen, daß der Kern der Strömung elektrisch neutral ist. Störungen der elektrischen Neutralität induzieren zusätzliche Kräfte in die Flüssigkeit, die von den Modellen nicht erfasst werden. Daher werden die Grenzen des Modells II beim Vermischen von elektrolytischen Flüssigkeiten offensichtlich überschritten. Auf die Darstellung weiterer Ergebnisse wird verzichtet.

Die Nichterfüllung der Annahme der elektrischen Neutralität ist auf das Vermischen von leitfähigen Substanzen in einem Mischer beschränkt. Bei den Simulationen der Mikro-Elektrophorese-Einheit mit Modell II tritt dieses Phänomen nicht auf, die Elektroneutralität in der Kernströmung ist dort zu jedem Zeitpunkt und an jedem Ort erfüllt. Gegebenenfalls kann das Modell II durch Einbeziehung des Coulomb-Terms in die Navier-Stokes-Gleichungen verbessert werden, jedoch müssen die Auswirkungen auf die elektrische Potentialverteilung neu überdacht werden.

Kapitel 5

Zusammenfassung und Ausblick

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, einen Beitrag zur Modellierung von elektrokinetischen Effekten zu leisten. Mittels elektrokinetischer Effekte lassen sich in mikrofluidischen Einheiten vielfältige Aufgaben, wie Pumpen und Mischen von Flüssigkeiten, aber auch Analysen (partiell) geladener Teilchen durchführen. Sind die komplexen physikalischen Zusammenhänge erkannt und in mathematischen Gleichungen formuliert, können die Auslegung und die Optimierung solcher Einheiten mittels geeigneter numerischer Verfahren erfolgen. Der Bau von Vorstufen der mikrofluidischen Einheiten und langwierige Laborversuche werden reduziert.

Zu Beginn der Arbeit wird die relevante Literatur ausgewertet. Drei verschiedene Disziplinen, die Strömungsmechanik, die Elektrostatik und die Elektrodynamik und die Chemie, müssen bei der Erstellung der Modelle einbezogen werden. Die Literaturrecherche ergibt, daß zu jeder einzelnen Disziplin Arbeiten vorhanden sind, wobei der Aspekt des elektrischen Problems unterrepräsentiert ist. Eine umfassende Berücksichtigung aller Disziplinen ist nicht vorhanden. Diese ist zur adäquaten Abbildung der gekoppelten Systeme jedoch unerlässlich. Daher werden zuerst die grundlegenden Zusammenhänge für jede einzelne Disziplin erarbeitet. Dabei bildet die Theorie der elektrischen Doppelschicht (EDL) einen Bereich, der eine Überschneidung zu allen Disziplinen besitzt. Die Eigenschaften der EDL werden von den (physiko-)chemischen Verhältnissen des Systems bestimmt. In der Strömungsmechanik ist sie verantwortlich für die Ausbildung der Elektroosmose, bewirkt jedoch auch über die Mobilität einen Einfluß auf die Elektrophorese. In der Elektrostatik und der Elektrodynamik beeinflusst die EDL die Potentialverteilung.

Bei der Modellierung des elektrischen Potentials stellt sich die Frage, wann einer elektrostatischen und wann einer elektrodynamischen Formulierung der Vorzug zu geben ist. Eine heuristische Vorgehensweise zeigt, daß die Beantwortung dieser Frage von der Elektroneutralitätsbedingung und dem Konzentrationsfeld abhängt. Eine Betrachtung der Chemie ergibt, daß eine Aufteilung in die Chemie des Elektrolyts, der inaktiven Grenzflächen und der aktiven Grenzflächen sinnvoll ist. Die Elektrolytchemie kann durch Gleichgewichtsreaktionen adäquat beschrieben werden. Für die Chemie der inaktiven Grenzflächen lassen sich im Rahmen dieser Arbeit keine allgemeingültigen Modelle finden. Daher wird auf empirische Abhängigkeiten zurückgegriffen, die in der Literatur vorhanden sind.

Die so gewonnenen Erkenntnisse werden zur numerischen Simulation einer Mikro-Elektrophorese-Einheit genutzt. In einem ersten Anwendungsfall wird davon ausgegangen, daß die Elektrolytkonzentration konstant ist und daß der Kern der Strömung elektrisch neutral ist. Das führt zu einer Entkopplung des strömungsmechanischen, des elektrischen und des chemischen Problems. Das elektrische Potential wird mit

einer elektrostatischen Formulierung beschrieben. Für das Potential in der EDL wird eine analytische Näherungslösung gefunden, die auf den Termen führender Ordnung basiert. Mit Hilfe einer asymptotischen Methode gelingt es Übergangsbedingungen an der Grenze zwischen der EDL und dem Flüssigkeitskern zu finden. Die Übergangsbedingungen werden für die numerische Simulation des Gebiets außerhalb der EDL verwendet. Eine numerische Behandlung der EDL ist nicht mehr erforderlich und der rechentechnische Aufwand reduziert sich beträchtlich. Diese Vorgehensweise wird auch auf die Elektroosmose angewandt. Dies führt zu kinematischen Übergangsbedingungen, die bei der numerischen Simulation der Kernströmung genutzt werden. Mit den so gewonnenen Formulierungen (Modell I) wird mittels eines FEM-Programms die Analyse einer Ionenmischung in einer Mikro-Elektrophorese-Einheit berechnet. Die Ergebnisse werden mit integralen experimentellen Ergebnisse verglichen, wobei eine gute Übereinstimmung erkennbar ist.

Im zweiten Anwendungsfall zur Mikro-Elektrophorese-Einheit wird von der elektrischen Neutralitätsbedingung und einer inhomogenen Konzentration des Elektrolyts ausgegangen. Das entkoppelte Modell I genügt den Anforderungen nicht und wird zu einem vollständig gekoppelten Modell II erweitert. Im Falle konstanter Konzentrationen geht Modell II in Modell I über. Zur Berechnung des elektrischen Potentials wird von einem elektrodynamischen Ansatz ausgegangen. Die strömungsmechanischen Erhaltungsgleichungen werden von Modell I übernommen, die Übergangsbedingungen werden aber von der lokalen Konzentration des Elektrolyts abhängig. Stofftransportgleichungen sind im Modell II nicht nur für den Analyt, sondern auch für die Inhaltsstoffe des Elektrolyts zu berücksichtigen. Zur Berechnung der chemischen Reaktionen wird ein numerisches Verfahren eingeführt, das auf einem Gleichgewichtsansatz (Massenwirkungsgesetz) beruht. Kommerzielle CFD-Programmen beinhalten i.d.R. nur einen (reaktionskinetischen) Arrhenius-Ansatz zur Berechnung von chemischen Vorgängen. Untersuchungen zeigen, daß der Gleichgewichtsansatz dem Arrhenius-Ansatz in Bezug auf Genauigkeit und dem Konvergenzverhalten überlegen ist. Weiterhin sind in der Literatur Gleichgewichtskonstanten und thermodynamische Daten zur deren Berechnung einfacher zu finden als reaktionskinetische Daten. Wenn es von Interesse ist, die chemischen Vorgänge explizit zeitlich aufzulösen, oder wenn die Zeitskala der Chemie in der Größenordnung der Zeitskala der Strömung ist, kann das Verfahren nicht angewandt werden. Es werden wiederum Simulationen zur Ionenanalytik durchgeführt. Aufgrund der Komplexität und der großen Anzahl der gekoppelten Gleichungen bleibt die Größe der Simulationsgebiete beschränkt. Dennoch können aus den numerischen Ergebnissen wichtige Aussagen zur Gestaltung und zum Betrieb von Mikro-Elektrophorese-Einheiten abgeleitet werden.

Um die Anwendbarkeit der Modelle auf andere mikrofluidische Bauteile zu demonstrieren, werden zusätzliche Simulationen zu einem elektrokinetischen Mikromischer durchgeführt. Im ersten Anwendungsfall (Mischer I) werden zwei in Wasser gelöste, nicht leitfähige Substanzen miteinander vermischt. Dazu werden die Formulierungen des Modells I verwendet. Die Ergebnisse zeigen, daß durch elektrokinetische Effekte,

trotz sehr kleiner Reynolds-Zahlen, gute Mischgüten erzielt werden. Im zweiten Anwendungsfall (Mischer II) wird die Vermischung zweier Elektrolyte berechnet. Zur numerischen Simulation wird das Modell II verwendet. Auch in Modell II wird explizit von der Elektroneutralität der Kernströmung ausgegangen. Die Ergebnisse der Simulation zeigen jedoch, daß die Annahme der Elektroneutralität verletzt wird. Damit sind die Grenzen des Modells überschritten.

Hier bietet sich ein Ansatz für weitere Forschungsarbeiten. Es sollten Kriterien erstellt werden, wann es zu einer Verletzung der Elektroneutralität kommt und wie solche Systeme modelliert werden. Bei Verwendung der konventionellen Stofftransportgleichung erfolgt der Ladungsausgleich, also der Übergang vom elektrisch nicht-neutralen zum elektrisch neutralen Zustand, durch diffusive Transportvorgänge. Zwischen den geladenen Teilchen herrschen jedoch elektrostatische Anziehungs- und Abstoßungskräfte. In diesem Zusammenhang stellt sich die Frage, ob die elektrostatischen intermolekularen Kräfte ebenfalls zum Ladungsausgleich beitragen. Ist es daher nötig und möglich, in die Stofftransportgleichung einen zusätzlichen Term einzuführen, der die Auswirkung der elektrostatischen Wechselwirkungen berücksichtigt? Zur Beantwortung dieser Fragen erscheint es sinnvoll zu molekulardynamischen oder statistischen Simulationen überzugehen. Die intermolekularen Wechselwirkungen sind hier einfacher zu formulieren und die Ergebnisse der Simulationen sollten Hinweise zur Modifizierung der Kontinuumsmodelle geben. Die in dieser Arbeit erstellten Modelle lassen aber auch Raum für zukünftige Arbeiten. Zum einen können weitere Anwendungen, wie z.B. die Fokussierung ausgewählter Substanzen auf Sensoren, oder die Optimierung bereits untersuchter Vorgänge, berechnet werden. Eine Untersuchung der Stofftransportgleichung sollte Aufschluß über mögliche Instabilitäten geben, die zur Realisierung von Mischern genutzt werden können. Auch die Ausweitung auf verdünnte elektrochemische Systeme, wie z.B. die Elektrolyse, erscheint möglich. Die Simulationen müssen dazu unter Einbeziehung der Elektroden erfolgen. Zum anderen sollten die Wechselwirkungen an der Grenzfläche Kanalwand und Elektrolyt theoretisch erfasst werden, um möglichst allgemeingültige Modellansätze zu gewinnen. Ein weiterer Aspekt ist die Simulation von Strömungen mit biologischen Zellen. Mit einer Modifikation der Mobilität sollten die Modelle dazu nutzbar sein. Da die Rechenleistung moderner Computer immer mehr ansteigt, können auch dreidimensionale Simulationen in Zukunft mit einem wirtschaftlichen Aufwand durchgeführt werden. Die Ergebnisse werden Aufschluß über etwaige dreidimensionale Effekte geben. Letztendlich ist natürlich eine weitere Validierung der Modelle durch Messung von lokalen Zustandsgrößen erforderlich.

Literatur

- Andreev, V., Dubrovsky, S. und Stepanov, Y.: 1997, Mathematical modeling of capillary electrophoresis in rectangular channels, *J. Microcolumn Separations* **9**, 443–450.
- Andreev, V. und Lisin, E.: 1993, On the mathematical model of capillary electrophoresis, *Chromatogr.* **37**, 202–210.
- Atkins, P.: 1996, *Physikalische Chemie*, Wiley–VCH, Weinheim.
- Barz, D. und Ehrhard, P.: 2005, Simulation of flow and mass transport in a meander microchannel subject to electroosmotic pumping, *J. Microscale Thermophysical Engineering*, *accepted*.
- Bianchi, F., Ferrigno, R. und Girault, H.: 2000, Finite element simulation of an electroosmotic-driven flow division at a T-junction of microscale dimensions, *Anal. Chem.* **72**, 1987–1993.
- Bier, M., Palusinski, A., Mosher, R. und Saville, D.: 1983, Electrophoresis: Mathematical modeling and computer simulation, *Science* **219**, 1281–1287.
- Bruin, G.: 2000, Recent developments in electrokinetically driven analysis on microfabricated chips, *Electrophoresis* **21**, 3931–3951.
- Burgreen, D. und Nakache, F.: 1964, Electrokinetic flow in ultrafine capillary slits, *J. Phys. Chem.* **68**, 1084–1091.
- Chapman, D.: 1913, A contribution to the theory of electrocapillarity, *Philos. Mag.* **25**, 475–481.
- Conslík, A., McFerran, J., Zheng, Z. und Hansford, D.: 2002, Mass transfer and flow in electrically charged micro- and nanochannels, *Anal. Chem.* **74**, 2139–2150.
- Crambach, A., Dunn, M. und Snyder, R.: 1998, *Theory of electrophoretic Transport and Separations*, Verlag Chemie, Weinheim.
- Cummings, E., Griffiths, R., Nilson, R. und Paul, P.: 2000, Conditions for similitude between the fluid velocity and electric field in electroosmotic flow, *Anal. Chem.* **72**, 2526–2532.
- Debye, P. und Hückel, E.: 1923, Zur Theorie der Elektrolyte. I. Gefrierpunktserniedrigung und verwandte Erscheinungen, *Physikalische Zeitschrift* **24**, 185–206.
- Deshpande, M., Ghaddar, C., Gilbert, J., St. John, P., Woudenberg, T., Connel, C., Molho, J., Herr, A., Mungal, G. und Kenny, T.: 1998, Numerical framework for the modeling of elektrokinetic flows, *SPIE Proceedings Vol. 3515*, Santa Clara, USA, pp. 217–227.
- Ehrnström, R.: 2002, Miniaturization and integration: Challenges and breakthroughs in microfluidics, *Lab chip* **2**, 26–30.
- Elvers, B., Hawkins, S. und Russey, W.: 1995, *Ullmann's Encyclopedia of industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim.

- Erickson, D. und Li, D.: 2001, Streaming potential and streaming current methods for characterizing heterogeneous solid surfaces, *J. Colloid & Interface Sci.* **237**, 283–289.
- Erickson, D. und Li, D.: 2002, Microchannel flow with patchwise and periodic surface heterogeneity, *Langmuir* **18**, 8949–8959.
- Ermakov, S., Jacobson, S. und Ramsey, J.: 1998, Computer simulations of electrokinetic transport in microfabricated channel structures, *Anal. Chem.* **70**, 4494–4504.
- Ermakov, S., Jacobson, S. und Ramsey, J.: 2000, Computer simulations of electrokinetic injection techniques in microfluidic devices, *Anal. Chem.* **72**, 3512–3517.
- Ermakov, S., Zhukov, M., Capelli, L. und Rhigetti, P.: 1995, Artifactual peak splitting in capillary electrophoresis., *Anal. Chem.* **67**, 2957–2965.
- Fahien, R.: 1983, *Fundamentals of Transport Phenomena*, McGraw-Hill, New York.
- Falbe, J. und Regitz, M. (eds.): 1992, *Römpp Chemie Lexikon*, Georg Thieme, Stuttgart.
- FIDAP 8 Theory Manual*: 1998, Fluent Inc., Lebanon.
- Freundlich, H.: 1909, *Kapillarchemie*, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig.
- Friedl, W., Reijenga, J. und Kenndler, E.: 1995, Ionic strength and charge number correction for mobilities of multivalent organic anions in capillary electrophoresis, *J. Chromatogr. A* **709**, 163–270.
- Fukushi, K., Takeda, S., Chayama, K. und Wakida, S.: 1999, Application of capillary electrophoresis to the analysis of inorganic ions in environmental samples, *J. Chromatogr. A* **834**, 349–362.
- Gauter, R. und Seider, W.: 1980, Computation of phase and chemical equilibrium, *AIChE J.* **25**, 991–999.
- Gerlach, A. und Guber, A.: 2002, Labfuture, *Sonderpublikation der Zeitschrift "LaborPraxis"* pp. 95–102.
- Gerthsen, C.: 1995, *Physik*, Springer, Berlin, Heidelberg, New York.
- Gobie, W. und Ivoy, C.: 1990, Thermal model of capillary electrophoresis and a method for counteracting thermal band broadening, *J. Chromatogr.* **516**, 191–210.
- Gouy, G.: 1910, Sur la constitution de la charge électrique à la surface d'un électrolyte, *J. Phys. Radium* **9**, 457–467.
- Grossman, P. und Colburn, J.: 1992, *Capillary Electrophoresis: Theory and Practice*, Academic Press, San Diego.
- Guber, A., Hecke, M., Herrmann, D., Muslija, A. und Saile, V.: 2004, Microfluidic lab-on-a-chip-systems based on polymers-fabrication and application, *Chemical Engineering Journal* **101**, 447–453.
- Hamann, C. und Vielstich, W.: 1998, *Elektrochemie*, Wiley-VCH, Weinheim.

- Han, J. und Craighead, H.: 2000, Separation of long DNA molecules in a microfabricated entropic trap array, *Science* **288**, 1026–1029.
- Helmholtz, H. v.: 1879, Studien über electrische Grenzschichten, *Ann. Phys. und Chem.* **7**, 337–382.
- Herr, A., Molho, J. und Santiago, J.: 2000, Electroosmotic capillary flow with non-uniform zeta potential, *Anal. Chem.* **72**, 1053–1057.
- Hirokawa, T. und Kiso, Y.: 1983, Complex-forming equilibria in isotachopheresis. 3. Estimation of optimum separation conditions of several organic acids by means of computer simulations, *J. Chromatogr.* **257**, 197–210.
- Hittorf, J.: 1853, Über die Wanderungen der Ionen während der Electrolyse, *Pogg. Ann.* **89**, 177.
- Hu, L., Harrison, J. und Masliyah, J.: 1999, Numerical model of electrokinetic flow for capillary electrophoresis, *J. Colloid & Interface Sci.* **215**, 300–312.
- Hu, Y., Werner, C. und Li, D.: 2003, Electrokinetic transport in rough microchannels, *Anal. Chem.* **75**, 5747–5758.
- Hunter, R.: 1981, *Zeta Potential in Colloid Science: Principles and Applications*, Academic Press.
- Jakeway, S., de Mello, A. und Russel, E.: 2000, Miniaturized total analysis systems for biological analysis, *Fresenius J. Anal. Chem.* **366**, 525–539.
- Janssens-Maenhout, G. und Schulenberg, T.: 2003, An alternative description of the interfacial energy of a liquid in contact with a solid, *J. Colloid & Interface Sci.* **257**, 141–153.
- Jorgenson, J. und Lukacs, K.: 1981, Zone electrophoresis in open-tubular glass capillaries, *Anal. Chem.* **53**, 1298–1302.
- Kang, Y. und Yang, C. Huang, X.: 2002, Dynamic aspects of electroosmotic flow in a cylindrical microcapillary, *Int. J. Eng. Sci.* **40**, 2203–2221.
- Kaniansky, D., Masár, M., Marák, J. und Bodor, R.: 1999, Capillary electrophoresis of inorganic anions, *J. Chromatogr. A* **834**, 133–178.
- Kirby, B. und Hasselbrink jr., E.: 2004a, Zeta potential of microfluidic substrates: 1. Theory, experimental techniques and effects on separations, *Electrophoresis* **25**, 187–202.
- Kirby, B. und Hasselbrink jr., E.: 2004b, Zeta-potential of microfluidic substrates: 2. Data for polymers, *Electrophoresis* **25**, 203–213.
- Kohlrausch, F.: 1897, Über Concentrations-Verschiebungen durch Electrolyse von Lösungen und Lösungsgemischen, *Ann. Phys.* **62**, 209.
- Körtum, G.: 1972, *Lehrbuch der Elektrochemie*, Verlag Chemie, Weinheim.
- Lide, D. E.: 1998, *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press Inc., Boca Raton, London.
- Lin, H., Storey, B., Oddy, M., Chuan-Hua, C. und Santiago, J.: 2004a, Instability of electrokinetic flows with conductivity gradients, *Phys. Fluids* **16**, 1922–1935.

- Lin, Y.-C., Wu, W.-M. und Fan, C.-S.: 2004b, Design and simulation of sample pinching utilizing microelectrodes in capillary electrophoresis microchips, *Lab Chip* **4**, 60–64.
- Liu, K., Davies, K. und Morris, M.: 1994, Raman spectroscopic measurement of spatial and temporal temperature gradients in operating electrophoresis capillary, *Anal. Chem.* **66**, 3744–3750.
- Madhav, M. und Malin, M.: 1997, Numerical simulation of fully developed duct flows, *Appl. Math. Modelling* **21**, 503–507.
- Manz, A., Harrison, D., Zhonghui, F., Luedi, H. und Widmer, H.: 1992, Capillary electrophoresis and sample injection systems integrated on a planar glass chip, *Anal. Chem.* **64**, 1926–1932.
- Meisel, I.: 2004, Modellierung und Bewertung von Strömung und Transport in einem elektrisch erregten Mikromischer, *Technical Report FZKA 7029*, Forschungszentrum Karlsruhe.
- Meisel, I. und Ehrhard, P.: 2005, Electrically-excited (electroosmotic) flows in microchannels for mixing applications, *Eur. J. Mech. B/Fluids*, in press.
- Mosher, R., Saville, D. und Thormann, W.: 1992, *The Dynamics of Electrophoresis*, Verlag Chemie, Weinheim.
- Newman, J.: 1991, *Electrochemical Systems*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, N.J.
- Obot, N.: 2000, Towards a better understanding of friction and heat/mass transfer in microchannels – a literature review, in G. Celata (ed.), *Proc. Heat Transfer and Transport Phenomena in Microscale*, Banff, Canada, 15.–20. Oktober 2000, Begell House Publ., New York, pp. 72–80.
- Oddy, M., Santiago, J. und Mikkelsen, J.: 2001, Electrokinetic instability micromixing, *Anal. Chem.* **73**, 5822–5832.
- Oertel, H.: 2002, *Prandtl - Führer durch die Strömungslehre*, Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig.
- Patankar, N. und Hu, H.: 1998, Numerical simulation of electroosmotic flow, *Anal. Chem.* **70**, 1870–1881.
- Petersen, N., Nikolajsen, R., Mogensen, K. und Kutter, J.: 2004, Effect of Joule heating on efficiency and performance of micro-chip-based and capillary-based electrophoretic separations systems: A closer look, *Electrophoresis* **25**, 253–269.
- Pfohl, T. und Herminghaus, S.: 2003, Mikrofluidik mit komplexen Flüssigkeiten, *Physik Journal* **2**, 35–40.
- Probstein, R.: 1994, *Physicochemical Hydrodynamics*, John Wiley & Sons.
- Qincke, G.: 1861, *Pogg. Ann.* **113**, 382–394.
- Reuss, F.: 1809, Sur un nouvel effet de l'électricité galvanique, *Mémoires de la société impériale des naturalistes de Moscou* **2**, 327–337.

- Rice, C. und Whitehead, R.: 1965, Electrokinetic flow in a narrow capillary, *J. Phys. Chem.* **11**, 4017–4024.
- Santiago, J.: 2001, Electroosmotic flows in microchannels with finite inertial and pressure forces, *Anal. Chem.* **73**, 2353–2365.
- Saville, D. und Palusinski, O.: 1986, Theory of electrophoretic separations, *AIChE J.* **32**, 207–214.
- Scales, P., Grieser, F. und Healy, T.: 1992, Electrokinetics of the silica-solution interface: a flat plate streaming potential study, *Langmuir* **8**, 965–974.
- Schafer-Nielsen, C.: 1995, A computer model for time based simulation of electrophoresis systems with freely defined initial and boundary conditions, *Electrophoresis* **16**, 1369–1376.
- Schmidt, V.: 2003, *Elektrochemische Verfahrenstechnik*, Wiley-VCH, Weinheim.
- Schwer, C., Gâs, B., Lottspeich, F. und Kenndler, E.: 1993, Computer simulation and experimental evaluation of on-column sample preconcentration in capillary zone electrophoresis by discontinuous buffer systems, *Anal. Chem.* **65**, 2108–2115.
- Shaw, D.: 1980, *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*, Butterworths, London.
- Sigvartsen, T., Songstad, J., Gestblom, B. und Norelan, E.: 1991, Dielectric properties of solutions of tetra-iso-pentylammonium nitrate in dioxane-water mixtures., *J. Solution Chem.* **20**, 565–582.
- Smoluchowski, M. v.: 1903, *Krak. Anz.* pp. 182–200.
- Stephan, K. und Mayinger, F.: 1988, *Thermodynamik, Grundlagen und technische Anwendung. Band 2: Mehrstoffsysteme und chemische Reaktionen*, Springer, Berlin, Heidelberg, New York.
- Stern, O.: 1924, Zur Theorie der elektrolytischen Doppelschicht, *Z. Elektrochemie* **30**, 508–516.
- Tang, G., Yang, C., Chai, J. und Gong, H.: 2004, Joule heating effect on electroosmotic flow and mass species transport in a microcapillary, *Int. J. Heat Mass Transfer* **47**, 215–227.
- van Dyke, M.: 1975, *Perturbation Methods in Fluid Mechanics*, The Parabolic Press, Stanford.
- Wang, P. und Anderko, A.: 2001, Computation of dielectric constants of solvent mixtures and electrolyte solutions, *Fluid Phase Equilibria* **186**, 103–122.
- Yamaguchi, Y., Takagi, F., Yamashita, K., H., N., Maeda, H., Sotowa, K., Kusakabe, K., Yamasaki, Y. und Morooska, S.: 2004, 3-d Simulation and visualization of laminar flow in a microchannel with hair-pin curves, *AIChE J.* **50**, 1530–1535.
- Zeng, S., Chen, C., Mikkelsen, J. und Santiago, J.: 2001, Fabrication and characterization of electroosmotic micropumps, *Sensors Actuators B* **79**, 107–114.

Anhang A

Liste häufig verwendeter Symbole und Abkürzungen

Konstanten

c^\ominus	Molarität im Standardzustand	1 mol/dm^3
e	Elementarladung	$1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
F	Faraday-Konstante	96485 C/mol
g	Fallbeschleunigung	$9,81 \text{ m/s}^2$
k_B	Boltzmann-Konstante	$1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$
N_A	Avogadro-Zahl	$6,022 \cdot 10^{23} \text{ 1/mol}$
R	universelle Gaskonstante	$8,314 \text{ J/(molK)}$
ϵ_0	Dielektrizitätskonstante des Vakuums	$8,854 \cdot 10^{-12} \text{ C/(Vm)}$

Indizes

\square^j	bezogen auf den Zeitschritt j
\square_K	bezogen auf den Kanal
\square_W	bezogen auf die Wand
$\square_{x,y}$	partielle Ableitung nach der Ortskoordinate x, y
\square_t	partielle Ableitung nach der Zeit t
$\dot{\square}$	partielle Ableitung nach der Zeit t
$\vec{\square}$	Vektor
$\tilde{\square}$	bezogen auf lokales wandtangentiales /-normales Koordinatensystem
$\bar{\square}$	mit ϵ reskalierte Variable

griechische Formelzeichen

α_w	Wärmeübergangskoeffizient	$W/(m^2K)$
$\beta_{h,i}$	Koeffizient des Elements h in der Verbindung i	–
β_v	Volumenausdehnungskoeffizient	$1/K$
$\epsilon_{\text{Elektrolyt}}$	relative Dielektrizitätszahl Elektrolyt	–
ϵ_{H_2O}	relative Dielektrizitätszahl Wasser	–
ϵ_{Lsg}	relative Dielektrizitätszahl Lösungsmittel	–
ϵ_r	relative Dielektrizitätszahl Dielektrikum	–
ζ	Zeta-Potential	V
φ	Potential	V
φ_a	Potential aufgrund der externen Potentialdifferenz	V
φ_i	Potential aufgrund der Wandladung	V
φ_O	Oberflächenpotential	V
φ_{Stern}	Sternpotential	V
φ_{00}	Gleichgewichtspotential im Standardzustand	V
$\Delta\varphi_0$	extern angelegte Potentialdifferenz	V
Φ_a	dimensionsloses Potential aufgrund der externen Potentialdifferenz	V
Φ_i	dimensionsloses Potential aufgrund der Wandladung	V
Φ_A	dimensionsloses Potential am Ausgang des Mischers	V

Φ_E	dimensionsloses Potential am Eingang des Mischers	V
κ	Abschirmkonstante	$1/m$
λ	Mobilität	$m^2/(Vs)$
λ_w	Wärmeleitfähigkeit	$W/(mK)$
λ_0	Mobilität in ideal verdünnter Lösung	$m^2/(Vs)$
μ	dynamische Viskosität	$Pa\cdot s$
ν	kinematische Viskosität	m^2/s
ν_i	stöchiometrischer Koeffizient	–
ξ	Reaktionslaufzahl	mol/dm^3
σ	spez. elektrische Leitfähigkeit	S/m
σ_B	spez. elektrische Leitfähigkeit bei der Temperatur T_B	S/m
σ_0	Skalierungsgröße der spez. Leitfähigkeit	S/m
Σ	dimensionslose spez. elektrische Leitfähigkeit	–
τ	dimensionslose Zeit	–
$\Delta\tau$	dimensionslose Zeitschrittweite	–
ρ	Dichte	kg/m^3
∇	Gradient-Operator	–
$\nabla\cdot$	Divergenz-Operator	–
Δ	Laplace-Operator / Differenz	–
lateinische Formelzeichen		
a_i	Aktivität der Spezies i	mol/dm^3
c_{Gi}	molare Konzentration des Gegenions i	mol/dm^3
c_i	molare Konzentration der Spezies i	mol/dm^3
c_p	spezifische Wärmekapazität	$J/(kgK)$
\overline{C}_i	dimensionslose Konzentration der Spezies i	–
\overline{C}_i	dimensionslose, perfekt gemischte Konzentration der Spezies i	–
dV	differentiell kleines Volumen	m^3
d_h	hydraulischer Durchmesser	m
d_0	Kanalweite	m
D_i	Diffusionskoeffizient der Spezies i	m^2/s
\vec{D}	dielektrische Verschiebung	C/m^2
\vec{E}	elektrische Feldstärke	V/m
$\vec{E}_{i,\vec{y}}$	selbstinduzierte normale elektr. Feldstärke i. d. EDL	V/m
f	Proportionalitätskonstante	kg/s
F	dimensionslose Frequenz	–
\vec{F}_{el}	Coulomb-Kraft	N
$\Delta_R G^\ominus$	freie Standard-Reaktionsenthalpie	kJ/mol
h	spezifische Enthalpie	kJ/m^3
I	Ionenstärke gebildet mit der Molarität	–
I_x	Ionenstärke gebildet mit dem Molenbruch	–
\vec{j}	elektrische Stromdichte	A/m^2
j_{ox}	Oxidationsstromdichte	A/m^2
j_{red}	Reduktionsstromdichte	A/m^2
k	Wärmeleitfähigkeit	$W/(mK)$
k_{ox}	Geschwindigkeitskonstante Oxidationsreaktion	m/s
k_{red}	Geschwindigkeitskonstante Reduktionsreaktion	m/s
K	Gleichgewichtskonstante	$(mol/dm^3)^{\sum_i \nu_i}$

l	Kanallänge	m
l_D	Debye-Länge	m
l_E	Elektrodenabstand	m
n_i	Ionendichte der Spezies i	$1/dm^3$
$n_{i\infty}$	Ionendichte der Spezies i im Flüssigkeitskern	$1/dm^3$
M_i	Mischgüte der Spezies i	–
p	Druck	Pa
p_0	Skalierungsgröße des Drucks	Pa
P	dimensionsloser Druck	–
pC	neg. dekadischer Logarithmus der Gegenionenkonzentration	–
q	Ladungsdichte	C/m^3
q_w	Wandladungsdichte	C/m^2
q_ζ	scheinbare Wandladungsdichte	C/m^2
Q_{eff}	effektive Ladung eines abgeschirmten Ladungsträgers	C
Q_p	Ladung eines Ladungsträgers	C
r	elektrischer / chemischer Quellterm	$A/m^3 / mol/m^3s$
R_p	Partikelradius	m
\dot{s}	energetischer Quellterm	W/m^3
t	Zeit	s
t_{EDL}	charakt. Zeitskala für die Diffusion in der EDL	s
t_{EF}	charakt. Zeitskala für das elektrische Feld	s
t_{EOF}	charakt. Zeitskala für die Elektroosmose	s
t_{EP}	charakt. Zeitskala für die Elektrophorese	s
t_U	charakt. Zeitskala für die Umströmung eines Partikels	s
t_0	Skalierungsgröße der Zeit	s
T	Temperatur	K
T_B	Bezugstemperatur	K
T_{Per}	dimensionlose Schwingungsdauer	–
T_W	Temperatur an der Kanalwand	K
T_1	Temperatur am Kanaleingang	K
T_2	Temperatur am Kanalausgang	K
u, v	wandtangente / –normale Geschwindigkeit	m/s
u_0	Skalierungsgröße der Geschwindigkeit	m/s
U, V	dimensionslose wandtangente / –normale Geschwindigkeit	–
\vec{v}	Geschwindigkeit	m/s
v_{EOF}	Geschwindigkeit der Elektroosmose	m/s
x, y	Koordinatenrichtung	m
X, Y	dimensionslose Koordinatenrichtung	–
x_i	Molenbruch der Spezies i	–
z_i	Ladungszahl (Valenzzahl) der Spezies i	–

dimensionslose Parameter

ϵ	$= \frac{l_D}{d_0}$	kleiner geometrischer Parameter
Γ	$= \frac{\zeta}{\Delta\varphi_0}$	elektrischer Parameter
Ψ	$= \frac{Fc_0d_0^2}{\epsilon_0\epsilon_r\varphi_0}$	elektrischer Parameter
Λ_i	$= \frac{\lambda_i\Delta\varphi_0}{u_0d_0}$	Verhältnis aus elektrophoretischem zu konvektivem Stofftransport
Π_0	$= \frac{qd_0\Delta\varphi_0}{u_0\mu}$	Verhältnis aus elektrischen zu viskosen Kräften
Π_1	$= \frac{q\zeta\Delta\varphi_0}{u_0\mu}$	Verhältnis aus elektrischen zu viskosen Kräften
$\bar{\Pi}_1$	$= \Pi_1\epsilon$	reskaliertes Verhältnis aus elektrischen zu viskosen Kräften
De	$= Re\sqrt{d_0/R}$	Dean-Zahl
Gr	$= \frac{\beta g\Delta T d_0^3}{\nu^2}$	Grashof-Zahl
Nu	$= \frac{\alpha_w d_h}{\lambda_w}$	Nusselt-Zahl
Pr	$= \frac{\nu\rho c_p}{\lambda_w}$	Prandtl-Zahl
Re	$= \frac{u_0 d_0}{\nu}$	Reynolds-Zahl
Sc_i	$= \frac{\nu}{D_i}$	Schmidt-Zahl

Anhang B

Validierung anhand der Arbeiten von Kohlrausch

In diesem Anhang werden Auszüge der Arbeiten von Kohlrausch (1897) zur Konzentrationsverschiebung im Innern von Lösungen unter Einfluß einer elektrischen Potentialdifferenz wiedergeben. Ein zunächst paradox anmutendes Ergebnis der Kohlrauschen Arbeiten ist: *In einem Gemisch von verdünnten Elektrolyten ändert ein Strom die lokalen Konzentrationen nicht, wenn alle Bestandteile in einem konstanten Verhältnis zueinander stehen.* Dieses Phänomen zeigt sich bei den Simulationen der Mikro-Elektrophorese-Einheit mit dem Modell II. Die Konzentrationsfelder sind für jeden Elektrolytinhaltsstoff ähnlich. Die diffuse Grenze (Konzentrationsfront) zwischen verdünnter und unverdünnter Konzentration ist für alle Elektrolytinhaltsstoffe, zu jeder Zeit, an nahezu identischer Stelle. Ist keine Elektrosmose vorhanden, dann verharren die Konzentrationsfronten trotz angelegter Potentialdifferenz. Bei Vorhandensein von Elektrosmose bewegen sich die Konzentrationsfronten mit deren Geschwindigkeit. Der Strom (die Elektrophorese) beeinflusst die lokalen Konzentrationen nicht. Durch die Übereinstimmung zwischen den Kohlrauschen Überlegungen und den Ergebnissen der Simulation ergibt sich eine Validierung des Modells II.

Im folgendem wird eine Herleitung des Phänomens anhand der Verhältnisse in Abbildung B.1 durchgeführt. In einem Kanal befindet sich eine Mischung zweier un-

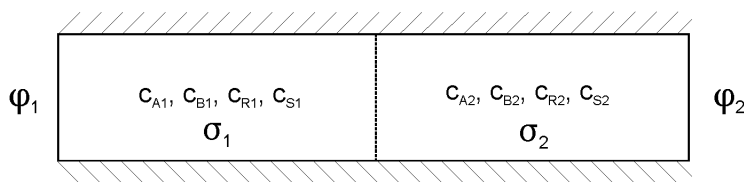


Abbildung B.1: Schichtung zweier Elektrolyte mit unterschiedlichen Konzentrationen.

terschiedlicher Elektrolyte in wäßriger Lösung. Die Elektroden sind in unendlicher Entfernung zum betrachteten Ort angeordnet. Der eine Elektrolyt besteht aus dem Kation A und dem Anion R, der andere Elektrolyt aus dem Kation B und dem Anion S. Im linken Teil des Kanals ist die Konzentration der Ionen $c_{A1}, c_{B1}, c_{R1}, c_{S1}$ und es ergibt sich die Leitfähigkeit σ_1 . Im rechten Teil sind die mit einem beliebigen Faktor n verdünnten Konzentrationen $c_{A2}, c_{B2}, c_{R2}, c_{S2}$. Die resultierende Leitfähigkeit wird mit σ_2 bezeichnet. In der Mitte des Kanals treffen die verschiedenen Konzentrationen aufeinander. Diffusion und Strömung (Elektrosmose) sollen ausgeschlossen

werden. Die Stofftransportgleichung (2.32) reduziert sich zu

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = \nabla \cdot (\lambda_i c_i \nabla \varphi). \quad (\text{B.1})$$

Der elektrophoretische Transport einer Ionenart i kann als Partialstromdichte

$$\vec{j}_i = -F z_i \lambda_i c_i \nabla \varphi \quad (\text{B.2})$$

aufgefasst werden. Die Gesamtstromdichte setzt sich aus der Summe der Partialströme zusammen, gemäß

$$\vec{j} = \sum_i \vec{j}_i = -F \sum_i z_i \lambda_i c_i \nabla \varphi = -\sigma \nabla \varphi. \quad (\text{B.3})$$

Der Potentialgradient lässt sich daher als

$$\nabla \varphi = \frac{-\vec{j}}{\sigma} \quad (\text{B.4})$$

ausdrücken. Setzt man den Zusammenhang (B.4) in Gleichung (B.1) unter Berücksichtigung der Ladungserhaltung ($\nabla \cdot \vec{j} = 0$) ein, so erhält man eine Beziehung zwischen zeitlicher Konzentrationsänderung, Stromdichte und Leitfähigkeit gemäß

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\vec{j} \nabla \cdot \left(\frac{\lambda_i c_i}{\sigma} \right). \quad (\text{B.5})$$

Diese Erkenntnis wird auf das Beispiel in Abbildung B.1 angewandt. Die Mobilitäten λ_i der Spezies sind aufgrund der Beschränkung auf wässrige Lösungen konstant. Die Mobilität kann in Gleichung (B.5) vor den Divergenz-Operator gezogen werden. Weiterhin verhalten sich die Leitfähigkeiten im linken und im rechten Kanalteil entsprechend dem Verdünnungsfaktor n , d.h.

$$\frac{c_{A1}}{c_{A2}} = \frac{c_{B1}}{c_{B2}} = \dots = \frac{c_{i1}}{c_{i2}} = \frac{\sigma_1}{\sigma_2} = n. \quad (\text{B.6})$$

Konsequenterweise ist daher das Verhältnis der Konzentration der Spezies i zur Leitfähigkeit an einem Ort konstant. Es gilt

$$\frac{c_{i1}}{\sigma_1} = \frac{c_{i2}}{\sigma_2} = \text{Konst.} \quad (\text{B.7})$$

Wird der Sachverhalt (B.7) in Gleichung (B.5) berücksichtigt, so ergibt sich

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\vec{j} \lambda_i \nabla \cdot \text{Konst.} = 0. \quad (\text{B.8})$$

Damit ist bewiesen, daß die elektrophoretischen Transportprozesse keinen Einfluß auf die lokalen Konzentrationen besitzen, wenn die Inhaltsstoffe in einem festen Verhältnis zueinander gemischt sind.

Gleichzeitig kann auch das Auftrennen eines Analyts erklärt werden. Bei Anwesenheit eines Analytöpfropfens im Kanal ist das Verhältnis Analytkonzentration zu Leitfähigkeit nicht an jedem Ort konstant. Die Analytspezies (bzw. ihre Konzentrationsfronten) bewegen sich dann mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten im elektrischen Feld und der Analytöpfropfen trennt sich auf.

Die Überlegungen lassen sich auf einen Elektrolyt mit homogener Konzentration übertragen, was den Merkmalen des Modells I entspricht. Der Elektrolyt besteht dann aus einem Ionenpaar A und R. Die Konzentrationsänderung des Kations A ergibt sich laut Gleichung (B.5) zu

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} = -\vec{j} \nabla \cdot \left(\frac{\lambda_A c_A}{z_A \lambda_A c_A + z_R \lambda_R c_R} \right). \quad (\text{B.9})$$

Im Fall monovalenter Ionen ist $c_A = c_R$. Bei unterschiedlich valenten Ionen sind die Valenzzahlen die Multiplikatoren, welche die Konzentrationen über die Dissoziationsreaktionen verbinden, z.B. $c_A/|z_R| = c_R$. Mit den Zusammenhängen können die Konzentrationen gekürzt werden und es ergibt sich

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} = -\vec{j} \nabla \cdot \left(\frac{\lambda_A}{\lambda_A + |\lambda_R|} \right). \quad (\text{B.10})$$

Das Verhältnis der Mobilitäten wird Hittdorfsche Überföhrungszahl genannt und ist in verdünnten Lösungen konstant. Die Elektrophorese ändert unter den genannten Voraussetzungen auch die Konzentrationen in einem homogenen Elektrolyt nicht. Damit ist bewiesen, daß die Vernachlässigung des Stofftransports für die Inhaltsstoffe des Elektrolyts bei der Simulation des Modells I gerechtfertigt ist.

Anhang C

Softwareverifikation

An dieser Stelle wird eine Verifikation des CFD-Programms, im Hinblick auf die elektrokinetischen Transportprozesse, vorgenommen. Ziel ist es, die numerischen Verfahren im verwendeten Programm *FIDAP 8.7.2* so anzupassen, daß Ergebnisse mit einer größtmöglichen Genauigkeit berechnet werden. Dazu werden numerische Ergebnisse mit einer analytischen Lösung der eindimensionalen Stofftransportgleichung verglichen. Im eindimensionalen Fall reduziert sich Gleichung (3.78) zu

$$C_\tau - (\bar{\Pi}_1 + \Lambda)\Phi_{a,X}C_X = \frac{1}{Re Sc}C_{XX}. \quad (C.1)$$

Aufgrund der Reduzierung auf eine Dimension wird die elektroosmotische Geschwindigkeit durch die Randbedingung (3.74) ersetzt. Nach Fahien (1983) findet sich bei Verwendung der Anfangs- und Randbedingungen

$$\tau = 0 : C = \frac{M}{A}\delta(X), \quad (C.2)$$

$$\tau > 0, X = 0 : C_X = 0, \quad (C.3)$$

$$\tau > 0, X = \infty : C = 0, \quad (C.4)$$

eine analytische Lösung mittels einer Fourier-Transformation. Die Anfangsbedingung (C.2) sagt aus, daß die Anfangskonzentration der Spezies durch das Produkt der spezifischen Stoffmenge M mit einer Dirac-Delta-Funktion $\delta(X)$, bezogen auf die Probeninjektionsfläche des Kanals A , beschrieben wird. Randbedingung (C.3) besagt, daß aufgrund der gleichmäßigen Diffusionsgeschwindigkeit nach beiden Seiten, der Peak während des Transports symmetrisch bleibt. Als zweite Randbedingung (C.4) wird die Konzentration in unendlicher Entfernung zum Ursprung genutzt. Unter der Voraussetzung eines konstanten Potentialgradienten ergibt sich die analytische Lösung

$$C(X, \tau) = \frac{M}{A\sqrt{\frac{4\pi}{ReSc}\tau}} \exp \left\{ -\frac{(X - (\bar{\Pi}_1 + \Lambda)\Phi_{a,X}\tau)^2}{\frac{4}{ReSc}\tau} \right\}. \quad (C.5)$$

Zur numerischen Berechnung wird der Satz von Navier-Stokes-Gleichungen (3.47–3.49) mit den Randbedingungen (3.74–3.76) und die Stofftransportgleichung (3.78) verwendet. Die Berechnung des elektrischen Potentials erfolgt mit der Laplace-Gleichung (3.13). Die numerische Simulation wird in einem rechteckigen Kanal durchgeführt, der durch geeignete Randbedingungen auf eine Dimension reduziert wird. Der Übergang zum wandtangentialen/-normalen Koordinatensystem ist unnötig. Abbildung C.1 zeigt das Simulationsgebiet mit den Anfangs- und Randbedingungen. Das Simulationsgebiet besteht aus einem Kanal mit der Weite d_0 und einer Länge von $15 d_0$. Der Anfang des Kanals liegt im Abstand von $5 d_0$, das Ende im

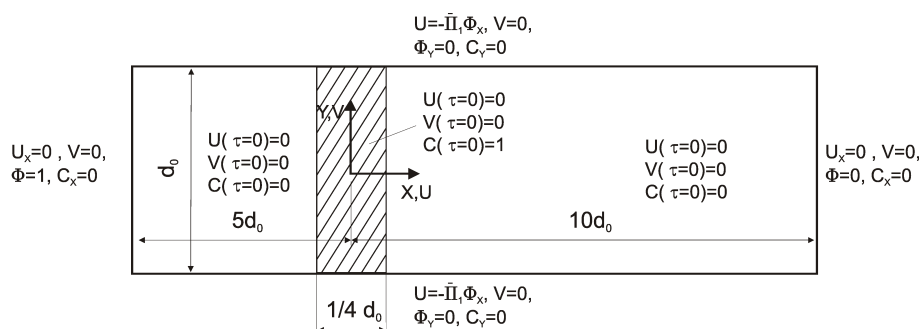


Abbildung C.1: Simulationsgebiet mit Anfangs- und Randbedingungen.

Abstand von $10d_0$ zum Koordinatenursprung. Die Probeninjektionsfläche am Anfang der Simulation hat eine Ausdehnung von $d_0/4$ um den Koordinatenursprung. An den Wänden gilt für das elektrische Potential $\Phi_Y = 0$ und für den Stofftransport $C_Y = 0$. Als Randbedingung für die tangentielle Geschwindigkeit dient Gleichung (3.74). Die normale Geschwindigkeit ist im ganzen Gebiet $V = 0$. Am Eingang beträgt der Wert des Potentials $\Phi = 1$, am Ausgang $\Phi = 0$. Am Ein- und Ausgang wird für die wandtangentielle Geschwindigkeit die kinematische Randbedingung der eingelaufenen Strömung verwendet. Für den Stofftransport wird $C_X = 0$ genutzt.

Durch verschiedene Rechnungen soll die Abhängigkeit der numerischen Ergebnisse von den Parametern Gitterweite ΔX , Zeitschrittweite $\Delta \tau$ und der Art der Diskretisierung des Zeitschritts gezeigt werden. Die Ergebnisse werden mit der analytischen Lösung verglichen. Bei allen Simulationen werden vierseitige Elemente mit Ansatzfunktionen zweiter Ordnung verwendet. Der Druck in einem Element wird durch eine lineare Funktion beschrieben. Es werden bei der Diskretisierung des Zeitschritts zwei implizite Verfahren verwendet. Zum einen ein Verfahren 1. Ordnung (Euler-Rückwärts-Verfahren) und zum anderen ein Verfahren 2. Ordnung (Trapez-Verfahren). Die Verfahren sind im *FIDAP 8 Theory Manual (1998)* beschrieben. Die Gitterweite unterliegt zwei Variationen. In einem Fall ist die Länge eines Elements $\Delta X = 0,1$ und im anderen Fall beträgt sie $\Delta X = 0,05$. Die Zeitschrittweite besitzt ebenfalls zwei Werte und zwar $\Delta \tau = 0,1$ und $\Delta \tau = 0,01$. Mit diesen Parametern wird, unter Berücksichtigung der elektroosmotischen und der elektrophoretischen Geschwindigkeit, die sogenannte Courant-Friedrichs-Levy-Zahl (CFL-Zahl) gebildet, gemäß

$$CFL = \frac{U \Delta \tau}{\Delta X} = \frac{-(\bar{\Pi} + \Lambda) \Phi_{a,x} \Delta \tau}{\Delta X}. \quad (\text{C.6})$$

Es werden Simulationen mit $CFL = 2$; 1 ; und $0,2$ durchgeführt.

Abbildung C.2 zeigt die Ergebnisse der Simulation zur Zeit $\tau = 3$ und mit Diskretisierung des Zeitschritts nach dem Euler-Rückwärts-Verfahren. Bei den Simulationen mit $CFL = 2$ und $CFL = 1$ zeigen sich erhebliche Abweichungen der Konzentrationen. Auch eine Symmetrie der Peaks ist nicht gegeben. Bessere Resultate ergeben sich bei $CFL = 0,2$. Das Konzentrationsprofil stimmt bis auf geringe Abweichungen mit der analytischen Lösung überein. Bei Verwendung eines Euler-

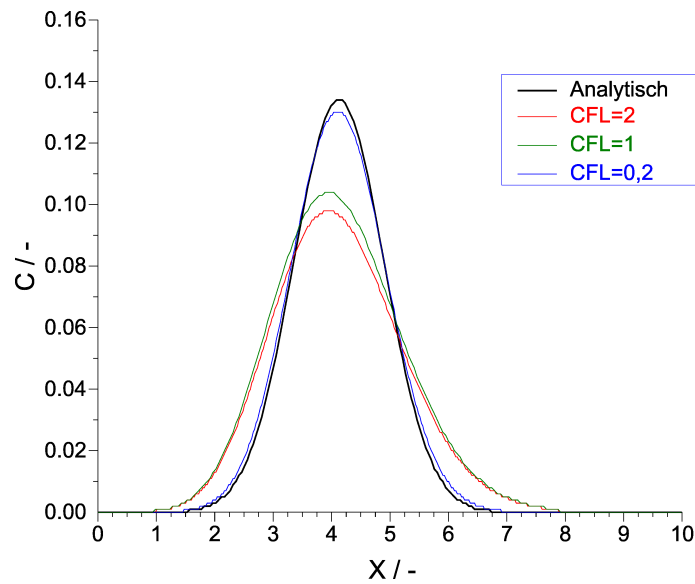


Abbildung C.2: Konzentrationsprofil bei einer Diskretisierung des Zeitschritts mit dem Euler-Rückwärts-Verfahren.

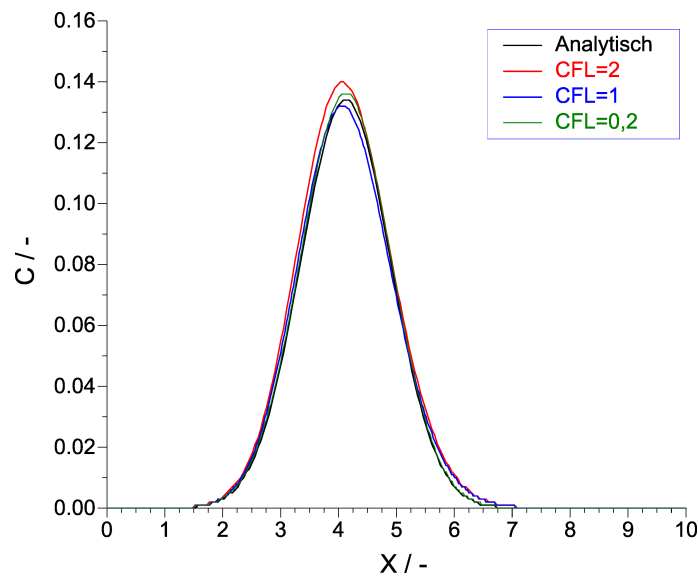


Abbildung C.3: Konzentrationsprofil bei einer Diskretisierung des Zeitschritts mit dem Trapez-Verfahren.

Rückwärts-Verfahren sollte daher die CFL-Zahl klein sein, damit eine große Genauigkeit erzielt wird. Im Allgemeinen ist das unwirtschaftlich, da entweder das Gitter sehr fein diskretisiert oder die Zeitschrittweite sehr klein gewählt werden muß. Beide Möglichkeiten vergrößern die Rechenzeit beträchtlich.

Weitaus bessere Ergebnisse werden bei der Diskretisierung des Zeitschritts mit dem Trapez-Verfahren erzielt. Die zugehörigen Konzentrationsprofile bei verschiedenen CFL-Zahlen und zur Zeit $\tau = 3$ zeigt Abbildung C.3. Bei allen CFL-Zahlen zeigt sich eine gute Übereinstimmung mit der analytischen Lösung in Bezug auf die abso-

luten Konzentrationen, die Lage des Maxima und die Symmetrie. Auch hier ist festzustellen, daß je kleiner die CFL-Zahl wird, desto genauer ist die Übereinstimmung mit der analytischen Lösung. Die Abweichungen sind bei den größeren CFL-Zahlen jedoch wesentlich geringer als beim Euler-Rückwärts-Verfahren. Die durchgeführte Verifikation zeigt, daß das verwendete CFD-Programm in der Lage ist, eine gute Genauigkeit bei der Berechnung von elektrokinetischen Transportprozessen zu gewährleisten. Dazu müssen die in Kapitel 3.3.1 beschriebenen Einstellungen verwendet werden.

Anhang D

Verifikation des chemischen Gleichgewichts-Ansatzes

In Kapitel 3.5.2 wird ein Verfahren zur Berechnung von reaktiven Strömungen mittels eines chemischen Gleichgewichts-Ansatzes hergeleitet. Das Verfahren soll durch einen Vergleich mit einem (reaktionskinetischen) Arrhenius-Ansatz verifiziert werden. Der Arrhenius-Ansatz ist ein standardmäßig im CFD-Programm vorhandenes Verfahren (vgl. *FIDAP 8 Theory Manual (1998)*). Zum Vergleich der Verfahren wird ein Testfall konstruiert. Dieser besteht aus dem Simulationsgebiet, das in Abbildung D.1 dargestellt ist. In die linke Seite der Geometrie werden mit einer Geschwindigkeit

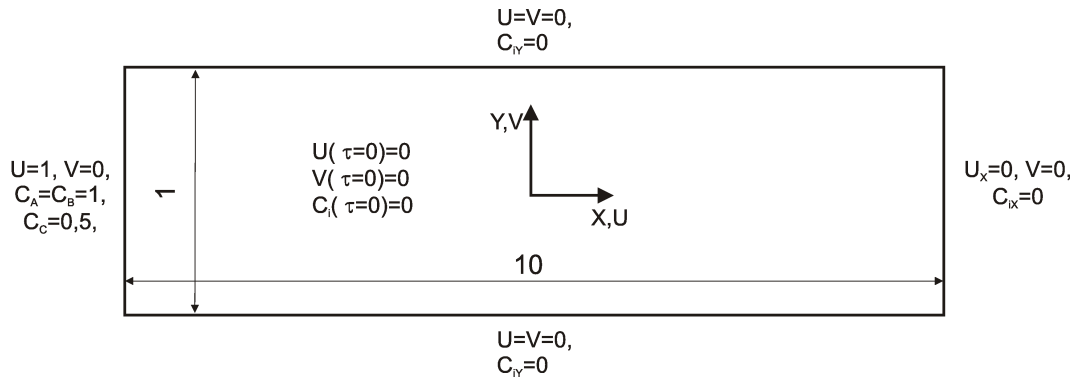


Abbildung D.1: Verwendete Geometrie und Randbedingungen.

keit von $U = 1$ drei Substanzen A, B und C transportiert. Die jeweiligen Konzentrationen am Einströmrand sind $C_A = C_B = 1$ und $C_C = 0,5$. Zwischen den Substanzen läuft die chemische Reaktion



ab. Die Reaktionsterme des Arrhenius-Ansatzes entsprechen

$$r_h = k_h C_A C_B, \quad (\text{D.2})$$

$$r_r = k_r C_C. \quad (\text{D.3})$$

Im Gleichgewicht sind die Geschwindigkeiten von Hinreaktion r_h und Rückreaktion r_r gleich groß. Die Gleichgewichtskonstante der Reaktion K entspricht daher dem Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten der Hinreaktion k_h und der Rückreaktion k_r gemäß

$$K = k_h/k_r = \frac{C_C}{C_A C_B} = 0,5 \text{ dm}^3/\text{mol}. \quad (\text{D.4})$$

Die Substanzen strömen in einer Zusammensetzung in die Geometrie, die dem chemischen Gleichgewicht entspricht. Da zu Beginn der Simulation keine der Substanzen in der Geometrie vorhanden ist, verdünnen sich die Konzentrationen und geraten

ins chemische Ungleichgewicht. Die Zeitskala der Chemie ist um Größenordnungen kleiner als die Zeitskala der Strömung. Beide chemischen Verfahren sollen dafür sorgen, daß sich zu jedem Zeitschritt ein entsprechender Gleichgewichtszustand, unter Berücksichtigung der Transportprozesse, einstellt. Die Beträge der Geschwindigkeitskonstanten werden so groß gewählt, daß die Zeitskala der Chemie sehr viel kürzer als die Zeitskala der Strömung ist, der Quotient der Geschwindigkeitskonstanten dem Betrag der Gleichgewichtskonstante entspricht und eine Konvergenz der Rechnung erzielt wird.

Abbildung D.2 zeigt das Konzentrationsfeld der Substanz A bei Verwendung des Arrhenius-Ansatzes (obere Bildhälfte) und bei Verwendung des Gleichgewichts-Ansatzes (untere Bildhälfte). Zum Zeitpunkt $\tau = 2,5$ hat das laminare Strömungs-

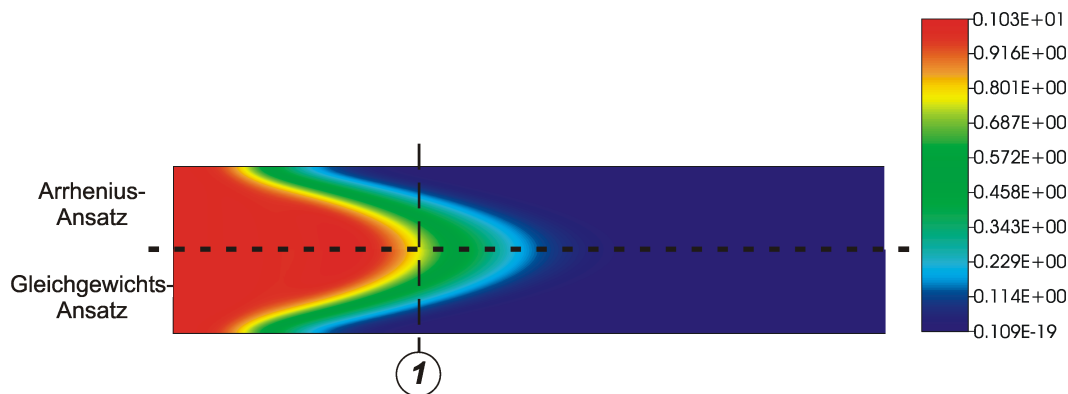


Abbildung D.2: Konzentrationsfeld der Substanz A zur Zeit $\tau = 2,5$.

profil ein parabolisches Konzentrationsprofil verursacht. Augenscheinlich gibt es kaum einen Unterschied zwischen beiden Konzentrationsfeldern. Um auch die Konzentrationen der anderen Substanzen mit einzubeziehen, wird aus den Simulationsergebnissen am Ort 1 die Gleichgewichtskonstante berechnet und mit dem theoretischen Wert $K = 0,5$ verglichen. Abbildung D.3 zeigt das Profil der beiden Gleichgewichtskonstanten. Dabei ist K_{Arr} die Gleichgewichtskonstante, die mit dem Arrhenius-Ansatz berechnet ist. Der Verlauf der Kurve zeigt, daß die Konzentrationen in der Mitte des Kanals eine sehr gute Übereinstimmung mit dem Gleichgewichtszustand aufweisen. Im Bereich der Wände ergeben sich Abweichungen bis zu 12% vom theoretischen Wert der Gleichgewichtskonstante. Der Verlauf der Gleichgewichtskonstante K_{GG} , die aus den Ergebnissen des Gleichgewichts-Ansatzes gebildet wird, zeigt ein besseres Verhalten. Im Bereich der Wände betragen die Abweichungen nur 8%. Daß beide Verfahren größere Abweichungen im Wandbereich aufweisen, kann zwei Ursachen haben. Zum einen sind die Gradienten im Wandbereich größer und die Approximation im Element wird ungenauer. Zum anderen sind die Konzentrationen geringer und der absolute Fehler besitzt einen größeren Einfluss auf die Bildung der Gleichgewichtskonstante.

Ein zweites Kriterium zur Bewertung der Verfahren ist die Anzahl der Iterationen bis zur Konvergenz der Lösung. Diese sind für jeden Zeitschritt in Abbildung D.4

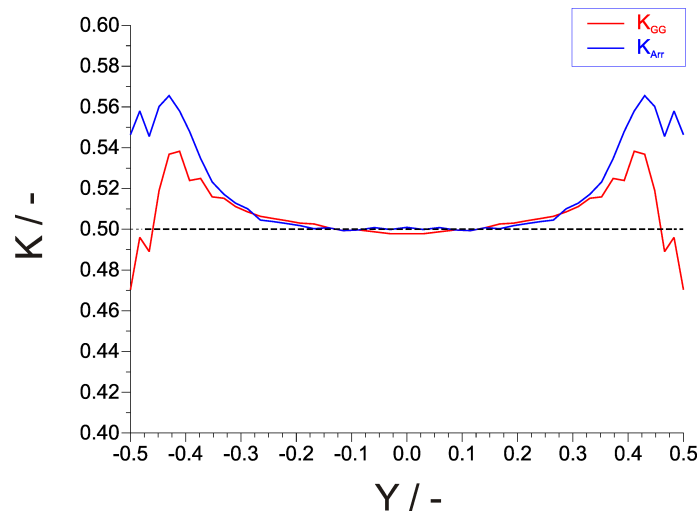


Abbildung D.3: Errechnete Gleichgewichtskonstanten an der Stelle 1 zur Zeit $\tau = 2, 5$.

aufgetragen. Zu Beginn der Simulation benötigt der Gleichgewichts-Ansatz mehr

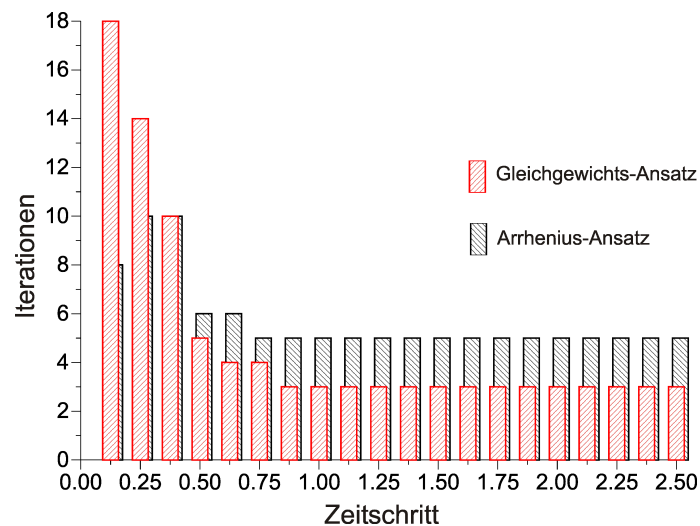


Abbildung D.4: Anzahl der Iterationen bis zur Konvergenz über den Zeitschritt.

Iterationen als der Arrhenius-Ansatz. Ab dem dritten Zeitschritt ändern sich die Verhältnisse. Die Simulation des Arrhenius-Ansatzes weist dann eine höhere Anzahl von Iterationen auf. Bei der Berechnung einer großen Anzahl von Zeitschritten wird sich durch den Gleichgewichts-Ansatz die Rechenzeit reduzieren. Somit erscheint der Gleichgewichts-Ansatz, in Bezug auf die Genauigkeit und das Konvergenzverhalten, überlegen.