

学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学号: 19920121152744

UDC_____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

基于离子浓差极化原理的微流控-海水淡化
芯片研究

Seawater desalination by ICP on a new microfluidic chip

葛立凯

指导教师姓名: 陈宏 教授

李鑫 副教授

专业名称: 精密仪器及机械

论文提交日期: 2015 年 月

论文答辩时间: 2015 年 月

学位授予日期: 2015 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

摘要

全球淡水资源匮乏受到越来越多的国家的重视,特别是一些水资源短缺的国家和地区。海水淡化被认为是获得淡水资源的最佳途径之一。现如今海水淡化方法发展较为迅速,其中主流技术有反渗透法、电渗析法以及蒸馏法等。

虽然上述三种方法发展较早,技术相对成熟,但能耗大、运营成本高,需要搭建大型配套设备且不便移动,不易全球推广,特别是在欠发达国家。在淡水资源短缺急剧严重的今天,寻找一种低能耗、成本低、便携式、使用寿命长、易于市场推广、适合家庭以及个人使用的新型海水淡化装置迫在眉睫,本文研究设计的利用微流控芯片进行海水淡化的系统正好就符合上述要求。

本文研究所设计的海水淡化-微流控芯片系统,是基于电场作用下流体流经离子选择性通道时在通道两侧所产生离子浓差极化(ICP)现象而设计的,芯片系统中包含有海水入口通道、浓缩海水出口通道、淡水出口通道、带有纳米结构的通道和缓冲溶液通道。芯片工作时,由淡水通道、纳米结构通道和缓冲溶液通道所形成的离子耗尽区将海水中的离子排入浓缩海水通道,从而实现了海水中盐分和淡水的分离。

在实验中,设计了平面型与立体式两种不同结构的微流控芯片分别用于验证芯片的有效性和检测芯片的淡化率。使用 0.1mM 的荧光素钠溶液代替海水(便于实验中的观察与检测),通过改变电压、流速和纳米通道等条件,对芯片所需的多个实验条件进行了探索和优化,得到立体式海水淡化芯片系统的最佳淡化条件(淡化率平均 95%左右,最高达到 97%)。

最后,本文提出了下一步实验研究计划及展望——将该单元芯片集成在一个更大的淡化系统中,既能提高了淡水淡化率,也提高了淡化量。

关键词: 海水淡化; 纳米多孔膜; 微流控芯片; 离子浓差极化

Abstract

Shortage of fresh water resources occurs in more and more countries, especially in underdeveloped regions and developing countries. Seawater desalination is considered to be one of the best ways to get fresh water resources, which is intensively developed in latest 30 years with reverse osmosis, distillation electro dialysis being the three main stream technologies.

Although the three typical methods developed are relatively mature, there are some existing problems, such as high energy consumption, high operation costs and complicated systems. Hence, development of a new desalination device or system with low energy consumption, low cost, portable, long-lived, suitable for family and personal use is required and welcomed. Such kind of system was designed and studied in this paper to meet the above requirements.

Ion concentration polarization (ICP) will appear at the ends of a charged channel where an electric field is applied. Ion depletion zone will form on one side where ions are kept out. The seawater desalination devices based on microfluidic chips in this paper are designed based on the ICP mechanism, containing one charged nano-channel and four channels for sea water, desalted water and concentrated water, buffer solution, respectively. An ICP process will form among desalted-water channel, nanostruded channel, and buffer-solution channel when working. The arising depletion zone in the inlet of desalted water channel will force the ions in the seawater channel into concentrated-water channel. Thus desalted water will be obtained.

In the study, planar and three-dimensional chips were prepared. To check the performance of the devices, 0.1 mM sodium fluorescein solution was used instead of seawater. A number of experimental conditions such as the voltage, flow rate and channel structures were varied. Optimized structure and working conditions of the seawater desalination system (with a highest desalination efficiency of 97% and an

average of 95%) were realized.

Finally, the paper presents our next plan, where a scale-up desalination system, containing integrated microfluidic chips, with solar power will be developed.

Keywords: Seawater desalination; Nanoporous membrane; Microfluidic chip; Ion concentration polarization

厦门大学博硕士学位论文摘要库

目录

第一章 绪论	1
1.1 海水淡化发展现状及主要方法概述.....	1
1.2 微流控芯片技术应用.....	3
1.3 微流控芯片中纳米通道制作方法概述.....	10
1.3.1 纳流现象.....	10
1.3.2 微流控芯片中的纳米通道制作方法.....	11
1.4 本文主要研究内容.....	18
第二章 平面型及立体式微流控芯片系统的搭建	20
2.1 引言.....	20
2.2 微/纳流控芯片实现海水淡化的原理.....	20
2.3 微/纳流控芯片的设计与制作.....	22
2.3.1 芯片设计.....	24
2.3.2 芯片制作.....	25
2.4 实验的现象观察与结果检测.....	36
2.5 小结与讨论.....	39
第三章 平面型微/纳流控芯片实验	40
3.1 引言.....	40
3.2 实验材料、试剂、仪器选择.....	40
3.3 不同实验条件下芯片淡化现象及效果.....	41
3.3.1 实验前预处理.....	41
3.3.2 电压对芯片淡化效果的影响.....	41
3.3.3 样品溶液的流速对芯片效果的影响.....	44
3.3.4 纳米多孔膜的位置对芯片效果的影响.....	46
3.4 小结与讨论.....	46
第四章 立体式微/纳流控芯片实验	48
4.1 引言.....	48

4.2 实验材料、试剂、仪器选择	49
4.3 不同实验条件下的芯片淡化率检测	50
4.3.1 实验前预处理	50
4.3.2 标准曲线绘制	50
4.3.3 电压对芯片淡化效果的影响	51
4.3.4 流速对芯片淡化效果的影响	56
4.3.5 膜厚对芯片淡化效果的影响	63
4.4 小结与讨论	64
第五章 总结与展望	65
5.1 本文总结	65
5.2 研究展望	65
参考文献	67
硕士期间发表的论文与专利	73
致谢	74

Contents

Chapter 1 Introduction	1
1.1 Review on seawater desalination	1
1.2 Introduction to microfluidic chips	3
1.3 Nano-channel fabrication method	10
1.3.1 Nanofluidic phenomenon.....	10
1.3.2 Fabrication method in microfluidic chip.....	11
1.4 The main contents	18
Chapter 2 Preparation of planar and 3-D microfluidic chips	20
2.1 Introduction	20
2.2 Principle of seawater desalination	20
2.3 Design and fabrication of microfluidic chip	22
2.3.1 Design of chips.....	24
2.3.2 Fabrication of chips.....	25
2.4 Measurements	36
2.5 Discussion and conclusion	39
Chapter 3 Study on planar microfluidic chips	40
3.1 Introduction	40
3.2 Experimental materials, reagents and equipment	40
3.3 Phenomenon and results under different conditions	41
3.3.1 Experimental pretreatment.....	41
3.3.2 The influence of voltage on the chip.....	41
3.3.3 The influence of the flow rate of the solution.....	44
3.3.4 The influence of the location of Nafion membrane.....	46
3.4 Conclusion and discussion	46
Chapter 4 Experiments of 3-D microfluidic chip	48
4.1 Introduction	48

4.2 Experimental materials, reagents and equipment	49
4.3 Phenomenon and detecting results under different conditions	50
4.3.1 Experimental pretreatment.....	50
4.3.2 Drawing of the standard curve.....	50
4.3.3 The influence of voltage on the chip.....	51
4.3.4 The influence of the flow rate of the solution.....	56
4.3.5 The influence of thickness of the membrane on the chip.....	63
4.4 Conclusion and discussion	64
Chapter 5 Summary and Scope	65
5.1 The main contents and summary of the Research	65
5.2 Innovation points and research prospects	65
References	67
Resume and Publications	73
Acknowledge	74

第一章 绪论

1.1 海水淡化发展现状及主要方法概述

众所周知，地球 70.8% 的表面都被水覆盖，而能供人们生活用的淡水资源仅占全部水资源的 2.5%，这其中还包括一些存在于河流、湖泊、浅表层的地下水^[1]，此外，工业生产离不开水^[2]。海水含量却占据了全部水资源的 97.5%，不能直接被饮用。人们对水资源，特别是淡水资源的需求量越来越大，在全球 200 多个国家和地区，已经有 80 多个国家和地区严重缺水，据统计全球有 15 亿人面临缺水问题。同时，淡水资源的分布相差也非常大，在非洲大部分经济欠发达地区以及我国西北部等自然条件相对恶劣的少雨地区，淡水已经成为奢侈品。有人预言过，如果人类再不加以合理使用和开发，在不远的将来，全球地表水将面临枯竭。特别是占世界人口比重最大的两个国家——中国和印度，将可能陷入淡水供应极度短缺的困境。

我国虽然地大物博，但是水资源分布非常不均匀，而且人口众多。据有关部门统计，我国年平均降水量大约为 628 毫米，降水总量达 6 万亿立方米，而年均降水量最少的新疆托克逊地区，年均降水量仅有 7 毫米。虽然总量名列全球第四，但是人均才 2000 立方米，仅为世界平均水平的四分之一。全国 600 多座城市，三分之二以上的城市存在生活用水供应不足的问题，其中，严重缺水城市多达 100 多个。

早在 400 多年前，人们就开始探索寻求经济、高效的海水淡化方法。在沿海国家和中东地区，首先得到发展和应用。上世纪 50 年代后，随着全球性淡水短缺问题的日益严重，通过从海水中除盐得到淡水，被公认为解决供水不足问题的最佳途径。我国早在 1958 年，国家海洋局第二海洋研究所、著名膜法水处理专家石松就开始利用离子交换膜电渗析的方法进行海水淡化研究，经过不断的技术攻关和难题突破，最先在河北、天津、青岛等沿海地区及城市建成大型海水淡化工厂，日处理海水能力高达 20 万吨，解决了近 1 亿人口吃水难、供水不足的难

题。海水淡化也成为我国能源领域研究的焦点和生活用水问题得以解决的良方。

目前全球海水淡化方法多达 20 几种，主要方法有蒸馏法、反渗透法、电渗析法、溶剂萃取法、特制膜过滤法、冷冻法、结晶法、太阳能法^[3]等等。其中，蒸馏法、膜法是被世界各国最广泛应用的两类方法。

(1) 蒸馏法

蒸馏法进行海水淡化是指将海水注入蒸发器内，靠热能使海水蒸发产生蒸汽再将其冷凝得到淡水的方法，也是最早被人们用于海水淡化的方法。可直接利用低压蒸汽、废可燃气体、温泉热等较为经济廉价的热能。由于该方法受海水浓度影响较小，当浓度改变时，能耗变化不大，因此适合蒸发含盐度较高的海水，可分为多效蒸发、多级闪蒸、压汽蒸馏等几类方法。除此之外，冷冻法进行海水淡化也属于蒸馏法的一种。

多效蒸发 (Multiple-effect evaporation, ME) 顾名思义，是利用多个连串在一起的蒸发设备逐级对海水进行蒸发。第一级蒸发器与热源相接，其它各级蒸发器均由上一级蒸发器提供热能。因此，多效蒸发对热能的利用率较高，一般与火力发电厂建设在一块，在 20 世纪 70、80 年代应用较为盛行，日产淡水在几千吨上下。按照温度划分，多效蒸发又可分为低温多效蒸馏和高温多效蒸馏，温度的分水岭为 90°C，其中低温多效蒸馏 (60°C~70°C) 应用较为广泛。由于多效蒸发存在结垢和腐蚀等问题，对该方法的大范围推广也因此受到限制。

多级闪蒸 (Multi-stage flash, MSF)，是将多个压力闪蒸室串联起来，对海水进行逐级蒸发，最后将蒸汽冷凝成淡水的方法，和多效蒸发一样，MSF 的设备多与火力发电厂连接运营，MSF 发展较为成熟，安全性较高，一般都配套有超大型的海水淡化装置，就淡水产量来说，目前 MSF 在所有海水淡化方法中排第一，且不存在多效蒸发结垢和腐蚀问题，该方法在海滨国家城市应用非常广泛。

压汽蒸馏 (Vapor compression, VC)，是通过压缩机将蒸汽的压力和温度提升后作为蒸馏海水的热源，不需要提供额外的蒸汽，使热功率效率大大提高^[4]。经冷凝后就得到淡水，VC 常见问题和多效闪蒸一样，容易结垢和被腐蚀等问题，应用不是很广泛，且市场占有率呈下降趋势。

(2) 膜法

膜法主要是采用选择透过性的膜对海水中粒子进行过滤达到除盐的目的。主要有反渗透法和电渗析法两种。

反渗透法 (RO), RO 是目前三大主流海水淡化技术之一^[5]。该方法主要借用装置中的一种半透膜,使得膜两侧产生渗透压,再在盐水一侧施加外界压力,且该压力值要大于渗透压,于是,盐水中一部分水就反渗透到淡水一侧,从而实现分离出淡水的目的。RO 是近现代技术发展最为迅速的海水淡化方法。由于海水中含有大量的有机物、胶体、病毒和细菌、悬浮物等大分子物质,很容易造成半透膜污染,降低膜使用寿命,因此在使用反渗透法前,通常需要对天然海水进行必要的预处理,这样必然会增加更多工序和能耗。

电渗析法 (ED),其核心组成部分是离子交换膜。在高强电压的作用下,海水中的阴离子和阳离子分别选择透过交替组合的阴、阳离子交换膜,在不同的收集设备中分别得到淡水和浓缩海水,从而实现海水分离。

虽然上述几种方法发展较早,技术发展较成熟,但也存在能耗大、成本高、易结垢和腐蚀、膜污染、需要大型配套设备支持且不便移动、不易在欠发达国家推广等各种缺点。

1.2 微流控芯片技术应用

当科学迈入 21 世纪,分析仪器和分析科学也同其他社会、人文、自然科学一样,面临着众多挑战和技术变革,其中分析仪器的微型化、便携化、集成化、低能耗等将成为分析科学和分析仪器的一个较为明显的发展趋势的信号。

上世纪 90 年代,瑞士科学家 Manz 和 Widmer^[6]等首次提出微机电加工技术 (Microelectromechanical systems, MEMS),有俗称为芯片实验室的“微型全分析系统 (Miniaturized total analysis system)”预计在未来一段时间内,将对分析科学乃至整个科学技术的发展发挥至关重要的推动作用。微全分析系统的目的就是将分析仪器微型化和集成化,而不改变其分析功能,从而实现设备仪器的便携化、高效性、低能耗,如图 1.1 所示,这样整个过程中所需要的分析样品、能耗、材

料使用等等都减少了。正因为这种特征，芯片实验室的概念就油然而生，而其中，最被研究者推崇且目前应用程度最广泛的“微流控芯片（Microfluidic chips）”则是当前微全分析系统（ μ TAS）最活跃的发展领域和前沿。

微流控芯片因其低耗、微小便携和快速高效等优点，在蛋白质预富集、微混合和微反应、微分离、检测技术、核酸研究和细胞研究等生物、化学以及医学等分析领域已得到广泛的应用^[7]。微流控芯片的使用提高了对生物、化学样品的检测效率，也节约了消耗，减少了污染。

它得益于 MEMS 技术以及其他分析技术的发展和支撑。同时，也依赖于其他新技术和应用对象的发展和融入，比如计算机等技术的发展对其起着很大的推动作用。

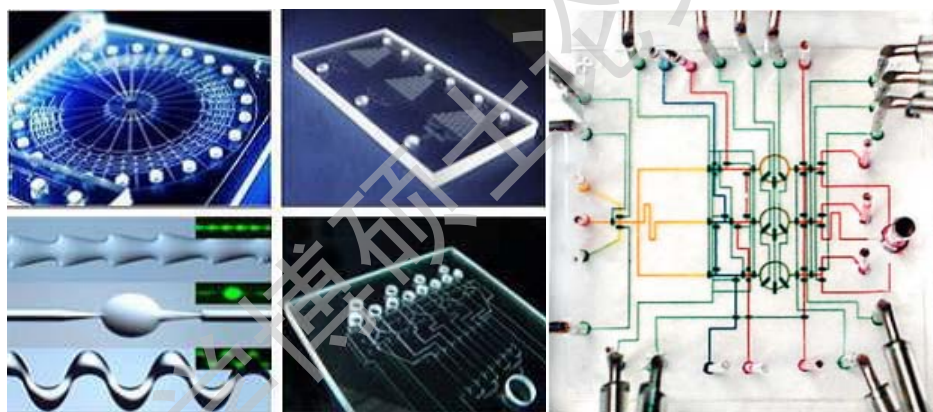


图 1.1 芯片实验室^[8]

微流控芯片是注定要被深度产业化的科学技术。这基于全球产业升级和转型的不可逆转的需要。另一方面，也是基于微流控芯片在一些重大领域不可替代性的认识。微流控芯片在分析仪器微型化、集成化和便携化方面的巨大潜力，为其在生物医学、高通量药物合成筛选、农作物的优选优育、环境监测与保护、卫生检疫、司法鉴定、生物战剂和侦检和天体生物学研究等众多领域的应用，提供了广阔的前景。下面简单介绍目前微流控芯片在核酸、细胞、蛋白质等领域较为成熟的一些应用。

(1) 在基因结构和功能研究中的应用

基因结构和功能研究是微流控芯片应用最广阔的领域之一。

Effenhauser 和 Manz 等在 1994 年首次将凝胶毛细管电泳移植到微流控芯片毛细管电泳上, 在 10% 线性聚丙烯酰胺的微通道系统中, 按片段的大小, 分离了寡核苷酸混合物——磷硫代寡核苷酸盐。在此过程中, 由于 2300 V/cm 高强度的场强, 分离时间仅需 45s。这是基因首次通过微流控芯片实现分离。

1995 年, 美国加州伯克利分校的 Mathies 和 Woolley^[9]首次采用芯片毛细管电泳进行了基因测序研究, 在有效分离长度 3.5 cm 通道的微流控芯片上, 10 分钟内测序约 150 碱基, 准确率高达 97%。

1996 年, Mathies 和 Woolley 又首次将 10 μ l PCR 反应器集成到微流控芯片上。

以上这三个不同时期的开创性实验, 奠定了微流控芯片在基因分析领域的基础, 同时也是微流控芯片在这一领域的最早应用。而当前, 微流控芯片在基因结构和功能方面的应用, 主要还是核算的扩增、分离及测序。同年, 美国橡树岭国家实验室的 Ramsey 小组^[10]发表了在微流控芯片上包括 DNA 酶解和限制性片段电泳分离的研究结果。试样和限制酶在芯片上的反应通道内混合, 实验芯片上的在线反应, 无须转移, 直接电动金阳进行毛细管电泳分离。

1998 年, 该小组^{[11]-[12]}又在微流控芯片上实现包括细胞消解、PCR 扩增和电泳分离在内的集成化基因分析系统。同年, Kopp 和 Manz 等^[13]提出连续流动式微流控 PCR 扩增芯片, 其新颖之处在于扩增反应全部在流动中完成, 从而大大地加快了扩增速度。

Lagally 等^[14]最近又对集成在微流控芯片上的 PCR 反应器进行进一步的微型化, 整个 PCR 反应室仅 280nl, 比他们自己 1996 年首次报道的 10 μ l PCR 反应室缩小了 35 倍, 可用于单分子 DNA 扩增, 每次扩增循环仅需 30 秒。

在应用微流控芯片进行基因的研究中, DNA 片段的分离和测序是重点。Mathie 研究组在 1995 年采用小矩形芯片, 有效分离长度为 3.5cm 的十字通道, 测序达 150 个碱基^[15]; 后来, 他们又将十字通道的有效分离长度增加至 6~7 cm 通道, 测得 500 碱基, 准确率高达 94%, Ehlich 组用 11.5 cm 的有效分离长度的微流控芯片对人类 17 号染色体的 DNA 进行测序分析, 768DNA 测序仪, 在两块 50 \times 25 cm 的玻璃芯片上总共排列了 768 个分离通道, 通道长度 50 cm, 用于 DNA

单链分离,测定长度超过 800 个碱基在 25 分钟内平均读取长度 460-505 碱基^[16],2001 则在 uTAS2001 国际会议上推出了 BIOMEMS^[17]。

目前微流控芯片在 DNA 测序方面工作的成果可以看出,无论在速度上还是测序长度方面都取得了很大的进展。同时,在测序取得的成效的基础上,利用微流控芯片毛细管研究遗传性疾病和致病基因已初见成效,比如 SARS 病毒和乙肝病毒的病原体基因检测都取得非常不错的成果。

微流控芯片技术的应用使分析速度大幅度提高的同时,试剂消耗持续下降,检测灵敏度是不断提高的。学者们研究的重点也从注重样品的前处理、分离分析和测序结果同时也开始关注对有关微流控芯片基因研究影响因素的系统考察。

(2) 在细胞分析中的应用

细胞是生物形态结构和生命活动的基本单位。近 20 年来,细胞的研究已从细胞整体和亚细胞结构深入到分子结构,特别是不仅要从形态上研究细胞各部分的亚显微结构、超微结构和分子结构,还要从功能上研究细胞内各个部分的化学组成和新陈代谢、信号传递等生命活动并力图阐明它们之间的关系和相互作用,进而发现生物有机体的生长、分化、遗传、变异等基本生命活动的规律。

相对于基因而言,微流控芯片技术在细胞分析领域最早工作主要集中于生化指标的分析,如血液中的血清、蛋白等。随着检测灵敏度的逐渐提高,微流控芯片对单个细胞及胞内的微量物质的分析与检测日益受到重视。虽然较基因研究发展起步较晚,但发展更为迅速,特别是微流控芯片上与细胞操纵相关的单元技术——微泵、微阀、光镊、电泳等,此外在细胞培养、细胞分选、细胞裂解等研究方面的核心技术也逐渐发展成熟。

微流控芯片已成为新一代细胞研究极其重要的平台。微流控芯片所具有的不同操作单元技术灵活组合,整体可控和规模集成的特点在用于细胞研究的过程中主要表现为以下几点: 1.芯片通道尺寸(通常 10~100 μm)与典型哺乳类细胞直径大小(10~20 μm)相匹配,利于进行单细胞操作、分析; 2.芯片的多维结构形成相对封闭的环境,与生理状态下细胞微环境的空间特征接近; 3.普通到微尺度下传热、传质较快,可以提供有利的细胞研究环境; 4.芯片可以满足高通量细胞分析的需要,有可能同时获取大量的生物学信息; 5.芯片多种单元技术的灵活组

Degree papers are in the “[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)”.

Fulltexts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.