

01;03

Качественный анализ закономерностей высыхания капли многокомпонентного раствора на твердой подложке

© Ю.Ю. Тарасевич, Д.М. Православнова

Астраханский государственный университет,
414056 Астрахань, Россия
e-mail: tarasevich@aspu.ru

(Поступило в Редакцию 15 марта 2006 г. В окончательной редакции 19 июня 2006 г.)

Показано, что при высыхании капли биологической жидкости на подложке диффузионные процессы в существенной степени подавляют вынос капиллярными течениями соли на край капли, но не оказывают существенного влияния на движение коллоидных частиц.

PACS: 47.15.gm, 47.55.D, 47.55.nb, 47.57.cb, 68.03.Fg

Введение

Процессы, протекающие при испарении сидячей капли, привлекли пристальное внимание исследователей около десяти лет назад. Интерес к этим объектам вызван прежде всего многочисленными приложениями от производства наноструктур до задач медицинской диагностики.

Если капля чистого растворителя испаряется на гладком основании, краевой угол остается неизменным, а основание капли сжимается. Если же в капле растворены какие-либо вещества или имеются взвеси, картина радикально меняется: в процессе испарения площадь основания капли остается неизменной, краевой угол уменьшается, внутри капли возникают течения, выносящие на край растворенные вещества или взвешенные частицы [1–3]. В результате после полного высыхания капли на основании остается след в виде кольца. Было показано [3], что возникновение капиллярных течений, приводящих к выносу веществ на край капли, является универсальным явлением. Для его возникновения необходимо только, чтобы в капле присутствовали растворенные вещества или взвеси, обеспечивающие закрепление линии трехфазной границы (пиннинг), и испарение. В случае малой концентрации растворенных веществ или взвесей при испарении возможен отрыв линии трехфазного контакта (депиннинг) и перемещение ее к новому положению (stick-slip motion), при этом на основании остаются разнообразные структуры [4].

В последние годы в медицинской диагностике нашел применение метод клиновидной дегидратации. Метод позволяет на основании анализа структур, образовавшихся при высыхании сидячей капли биологической жидкости (например, сыворотки крови), выявлять широкий набор различных заболеваний [5]. В основе метода лежит явление дегидратационной самоорганизации белка, открытое и детально исследованное Е.Г. Рапис [6]. Итогом многолетних исследований стала монография [7]; библиографию, включающую и работы

последних лет, можно найти в [8]. С обобщенной картиной процессов, протекающих при дегидратационной самоорганизации биологических жидкостей, современным состоянием исследования явления и нерешенными задачами можно познакомиться в обзоре [9]. При испарении капли биологической жидкости происходит, в частности, перераспределение компонентов: на периферии капли накапливается белок, а в центральной части — соль (рис. 1). Явление перераспределения компонентов подтверждается независимыми исследованиями [5,10–13], хотя до сих пор нет полной ясности относительно химического состава периферической и центральной части высушенных капель биологических жидкостей [13,14]. Понятно, что объяснить перераспределение компонентов внутри высыхающей капли на основании одних

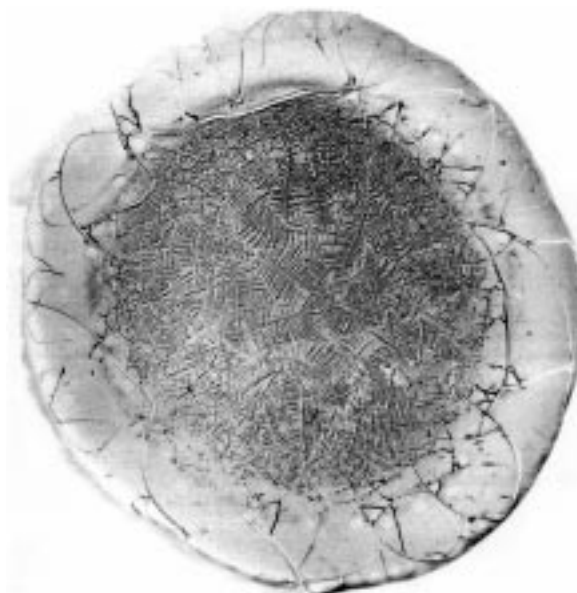


Рис. 1. Высыхающая капля биологической жидкости. Центральная часть сформирована кристаллическими структурами, периферическая часть аморфна.

только капиллярных течений невозможно. Причины возникновения этого явления объясняются по-разному. Так, в работе [15] говорится о „борьбе осмотических и онкотических¹ сил“. Недавно было показано [10], что перераспределение компонентов может быть объяснено в рамках простейшей модели, учитывающей только испарение капли и диффузию компонентов.

В настоящей работе мы предлагаем более совершенную модель, в которой учитываются процессы испарения, вызванные ими капиллярные течения и диффузия компонентов.

Теоретический анализ

Рассмотрим каплю на горизонтальной твердой подложке. Капля испаряется в условиях пиннинга линии трехфазного контакта (рис. 2). Будем исходить из того, что толщина капли незначительна по сравнению с ее диаметром. В этом случае можно ограничиться исследованием усредненной по высоте концентрации, изучая только ее распределение вдоль радиуса капли. Начнем рассмотрение со случая, когда имеется только одно растворенное вещество.

Запишем закон сохранения вещества для раствора в целом

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho h) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r}(r \rho h v) + J \sqrt{1 + \left(\frac{\partial h}{\partial r}\right)^2} = 0, \quad (1)$$

где ρ — плотность раствора, v — скорость капиллярного течения внутри капли, J — плотность потока пара с поверхности капли, h — толщина капли. Все величины полагаются зависящими как от координаты r , так и от времени t . Здесь и далее, когда это возможно, будем опускать аргументы для сокращения записи. Формула (1) совпадает с выражением, полученным в [3], с той лишь разницей, что мы полагаем плотность вещества зависящей от координаты и времени.

Для растворенного компонента закон сохранения вещества имеет вид

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho c h) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r}(r \rho h c \tilde{v}) = 0, \quad (2)$$

где c — концентрация, $\tilde{v} = v + v_d$ — скорость перемещения растворенного компонента, вызванная как капиллярным течением, так и диффузией [16, с. 800]. Здесь $c v_d = -D \text{grad } c$, где D — коэффициент диффузии. Тогда

$$v_d = -\frac{D}{c} \frac{\partial c}{\partial r}. \quad (3)$$

¹ В медицинской литературе принято различать осмотическое давление, создаваемое растворенными солями, и осмотическое давление, создаваемое растворенными белками. Последнее называют онкотическим давлением.

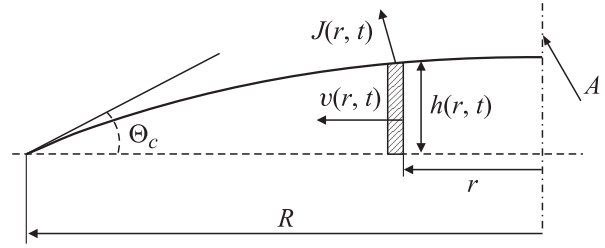


Рис. 2. К выводу закона сохранения вещества, A — ось симметрии.

Уравнение (2) с учетом (1) и (3) принимает вид

$$\frac{\partial c}{\partial t} + v \frac{\partial c}{\partial r} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r D \frac{\partial c}{\partial r} \right) + \frac{D}{\rho h} \frac{\partial c}{\partial r} \frac{\partial (\rho h)}{\partial r} + \frac{c J}{\rho h} \sqrt{1 + \left(\frac{\partial h}{\partial r}\right)^2}. \quad (4)$$

Заметим, что в частном случае полученное уравнение переходит в хорошо известное уравнение конвекции–диффузии [17].

Форма профиля капли и поле скоростей внутри капли могут быть определены с помощью уравнения Навье–Стокса [18–22]. Поскольку нас не интересует поле скоростей внутри капли, а только усредненная по высоте скорость капиллярного течения, она может быть найдена из уравнения (1) в предположении, что плотность раствора остается постоянной [3]. Для малой концентрации растворенных компонентов и начальных стадий испарения такое предположение представляется вполне разумным, тогда

$$v = -\frac{1}{\rho h} \int_0^r \left(J \sqrt{1 + \left(\frac{\partial h}{\partial r}\right)^2} + \rho \frac{\partial h}{\partial t} \right) r dr. \quad (5)$$

Дальнейший анализ уравнения (4) требует определения закона испарения и профиля капли.

Воспользуемся тем фактом, что отклонение формы капли от сферического сегмента на начальной стадии испарения весьма незначительно [3]. В этом случае

$$h(r, t) = \sqrt{\left(\frac{h(0, t)^2 + R^2}{2h(0, t)}\right)^2 - r^2} - \frac{R^2 - h(0, t)^2}{2h(0, t)},$$

где $h(0, t)$ — высота капли в центре, R — радиус основания капли [3]. Лишь на поздних стадиях испарения, когда существенная часть капли переходит в гелевую² фазу, отклонения формы капли от формы сферического сегмента становятся весьма существенными [23–27].

² Гели — дисперсные системы, которые характеризуются структурой, придающей им механические свойства твердых тел. Гели проявляют свойства промежуточные между твердой и жидкой фазами.

На начальных стадиях испарения высота капли меняется с течением времени по линейному закону с хорошей степенью точности [23–27]

$$h(0, t) = h_0 - v_0 t,$$

где v_0 — скорость изменения высоты капли, $h_0 = h(0, 0)$ — высота капли в начальный момент времени.

Воспользуемся тем фактом, что высота капли много меньше ее толщины: $h_0/R \ll 1$. Тогда профиль капли задается следующим приближенным выражением:

$$h(r, t) = (h_0 - v_0 t) \left(1 - \frac{r^2}{R^2} \right). \quad (6)$$

В начальный момент времени плотность потока пара одинакова во всех точках поверхности капли, однако очень быстро испарение переходит в стационарный режим, и плотность потока пара может быть найдена из уравнения Лапласа. Если считать форму капли сферическим сегментом, то задача может быть решена аналитически, но в этом случае вблизи края капли плотность потока пара имеет нефизическую расходимость [3]

$$J(r, t) = J_0 f(\lambda) \left(1 - \frac{r^2}{R^2} \right)^{-\lambda},$$

где $\lambda = (\pi - 2\Theta_c)(2\pi - 2\Theta_c)$, Θ_c — краевой угол.

В работе [28] была предложена следующая формула для плотности потока пара:

$$J(r, t) = \frac{1}{K + h(r, t)},$$

где все величины полагаются безразмерными.

В работе [18] формула была модифицирована

$$J(r, t) = \frac{1}{K + h(r, t)} \left(1 - \exp(-A(r - 1)^2) \right),$$

где A определяется длиной, на которой осевшие вблизи края капли коллоидные частицы препятствуют испарению. Такая модификация представляется весьма разумной, если вспомнить, что капиллярное течение выносит растворенные вещества и взвешенные частицы на край капли, где они оседают и образуют твердый осадок вблизи линии трехфазного контакта, тем самым сокращая площадь свободной поверхности жидкости.

С другой стороны, есть данные, что вблизи края капли испарение максимально [29].

В связи с отсутствием экспериментальных данных о плотности потока пара над поверхностью капли и противоречивостью моделей мы воспользуемся простейшим законом, описывающим плотность потока пара, — вслед за [1] и [30] будем полагать его постоянным. Тогда с учетом (2)

$$J = \frac{\rho v_0}{2}. \quad (7)$$

В дальнейшем ограничимся начальными стадиями испарения капли, поэтому коэффициент диффузии можно

считать постоянным. Кроме того, для тонкой капли можно пренебречь величиной $(\partial h / \partial r)^2$ по сравнению с единицей.

Таким образом, уравнения (4)–(7) позволяют определить изменение концентрации растворенных веществ в испаряющейся на горизонтальной твердой подложке капле в условиях закрепления (пиннинга) линии трехфазной границы.

Для дальнейшего анализа приведем уравнения к безразмерному виду.

В рассматриваемой системе имеется два естественных масштаба длины — высота капли в начальный момент времени h_0 и радиус основания капли R . Два естественных масштаба времени — это время испарения капли $t_e = h_0 / v_0$ и характерное время (время релаксации) диффузионных процессов t_d . Поскольку мы пренебрегаем распределением растворенных веществ по высоте капли, последнюю величину естественно определить как $t_d = R^2 / D$.

Тогда уравнение для описания пространственной и временной динамики концентрации растворенного вещества имеет вид

$$\begin{aligned} \frac{\partial c}{\partial \tau} + \left(\frac{x}{4(1-\tau)} + \mathbb{D} \frac{2x}{1-x^2} \right) \frac{\partial c}{\partial x} \\ = \mathbb{D} \frac{1}{x} \frac{\partial}{\partial x} \left(x \frac{\partial c}{\partial x} \right) + \frac{c}{2(1-\tau)(1-x^2)}, \end{aligned} \quad (8)$$

где $\tau = t v_0 / h_0$ — безразмерное время, $x = r / R$ — безразмерная координата, \mathbb{D} — безразмерный параметр, определяющий, какой из процессов — испарение или диффузия — играет доминирующую роль в перераспределении компонентов

$$\mathbb{D} = \frac{t_e}{t_d} = \frac{h_0 D}{v_0 R^2}. \quad (9)$$

Вычислительный эксперимент

Параметры для определения (9) были взяты из литературных источников. В медицинской диагностике используются капли биологической жидкости объемом 10–20 μl , которые помещают на предметное стекло, расположенное строго горизонтально. При этом диаметр капли составляет 5–7 мм, а ее высота — $h_0 \approx 1$ мм [5, с. 100]. Наиболее часто в качестве биологической жидкости медики используют сыворотку крови. Сыворотка крови — сложная биологическая жидкость. Основными растворенными в ней веществами являются альбумин (около 9% в норме) и NaCl (0.9%). Коэффициент диффузии альбумина $D_a = 7.7 \cdot 10^{-11}$ м²/с, NaCl — $D_s = 1.5 \cdot 10^{-9}$ м²/с. Эксперименты по измерению высоты высыхающей капли [12] показывают, что скорость $v_0 \approx 4 \cdot 10^{-7}$ м/с, тогда безразмерный параметр \mathbb{D} для альбумина $\mathbb{D}_a \approx 0.03$, а для NaCl — $\mathbb{D}_s \approx 0.6$.

С использованием пакета MATLAB уравнение (8) решалось нами численно.

Результаты и их обсуждение

Проведенный численный эксперимент показал (рис. 3), что в рамках предложенной нами модели подтверждается вывод, полученный с использованием простейшей модели [10] — диффузионные процессы в значительной степени могут противодействовать выносу соли на край капиллярным течением. В то же самое время диффузия не оказывает существенного влияния на пространственное распределение белка. Этот вывод вполне согласуется с предположением, высказанным в [3]. В итоге край пленки высохшей капли биологической жидкости оказывается сформирован преимущественно белком, в то время как ее центральная часть — солью.

Обращает на себя внимание тот факт, что результаты расчетов концентрации белка близки к результатам, полученным с использованием иной модели в [18].

Предложенная в [10] модель могла претендовать только на качественное объяснение феномена пространственного перераспределения компонентов в капле био-

логической жидкости, высыхающей на горизонтальном твердом основании, так как полностью игнорировала наличие капиллярных течений и использовала чрезмерно упрощенные представления о форме капли и ее динамике. Как нам представляется, предложенная в данной работе модель лишена отмеченных выше недостатков. К сожалению, как уже отмечалось, недостаточные и противоречивые данные об изменении химического состава вдоль диаметра высохшей капли биологической жидкости не позволяют провести сравнение результатов моделирования с экспериментом. Тем не менее, как нам кажется, существует элементарный способ такой проверки. Для этого достаточно провести в момент времени $\tau = 0.5$ химический анализ центральной еще жидкой части образца.

Заключение

Изложенный в настоящей статье подход позволяет учесть влияние на перераспределение компонентов в высыхающей капле многокомпонентной жидкости диффузии и вызванного испарением капиллярного течения, если известен закон, описывающий плотность потока пара над поверхностью капли. В дальнейшем предполагается исследовать, как выбор модели для описания плотности потока пара влияет на перераспределение компонентов.

Кроме того, предполагается провести дополнительный учет в модели зависимости скорости капиллярного течения от высоты, зависимости коэффициентов диффузии растворенных веществ от их концентрации и фазовых переходов золь³–гель для белка и раствор–кристалл для соли.

Работа выполнена в рамках проекта РФФИ 06-02-16027-а „Исследование механизмов дегидратационной самоорганизации биологических жидкостей“.

Список литературы

- [1] Parise F., Allain C. // J. Phys. France. 1996. Vol. 6. P. 1111–1119.
- [2] Deegan R.D. et al. // Nature. 1997. Vol. 389. P. 827–829.
- [3] Deegan R.D. et al. // Phys. Rev. E. 2000. Vol. 62. P. 756–765.
- [4] Deegan R.D. // Phys. Rev. E. 2000. Vol. 61. P. 475–485.
- [5] Шабалин В.Н., Шатохина С.Н. Морфология биологических жидкостей человека. М.: Хризостом, 2001. 304 с.
- [6] Panuc E.G. // Письма в ЖТФ. 1988. Т. 14. Вып. 17. С. 1560–1564.
- [7] Panuc E.G. Белок и жизнь (самосборка и симметрия наноструктур белка). Иерусалим; М.: ЗЛ. Милта-ПКПТИТ, 2002. 257 с.
- [8] Panuc E.G. // ЖТФ. 2006. Т. 76. Вып. 2. С. 121–127.

³ Золи — коллоидные растворы, которые состоят из частиц очень малого размера (10^{-5} – 10^{-7} см), равномерно распределенных в какой-либо среде. Золи занимают промежуточное положение между истинными растворами и грубодисперсными системами (суспензиями, эмульсиями).

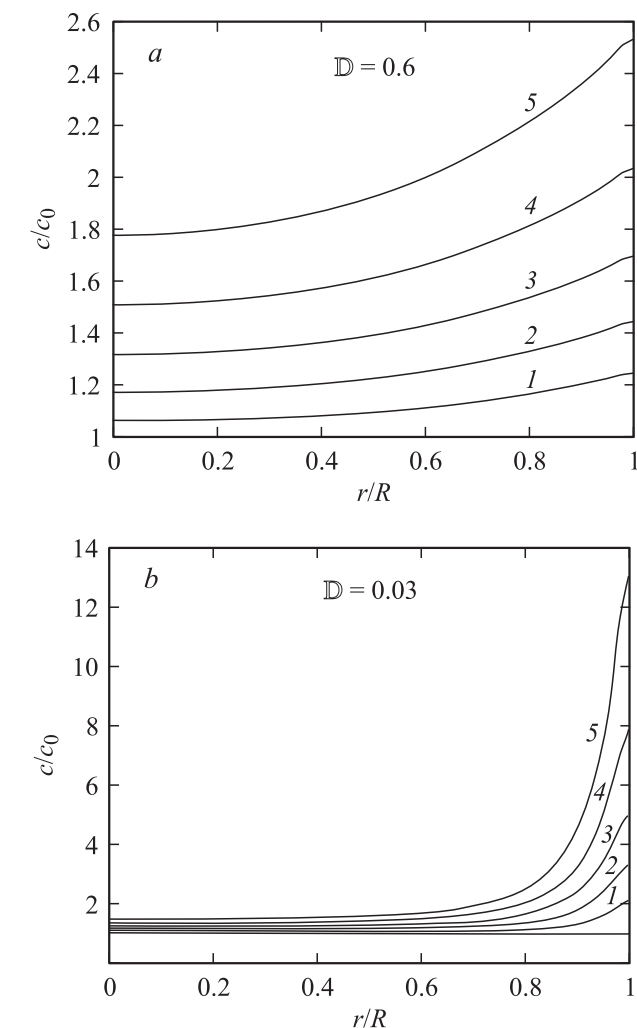


Рис. 3. Результаты расчетов концентрации растворенных веществ (*a* — альбумин, *b* — NaCl) при $\tau = 0.1$ — 1, 0.2 — 2, 0.3 — 3, 0.4 — 4, 0.5 — 5.

- [9] *Тарасевич Ю.Ю.* // УФН. 2004. Т. 174. № 7. С. 779–790.
- [10] *Тарасевич Ю.Ю., Аюпова А.К.* // ЖТФ. 2003. Т. 73. Вып. 5. С. 13–18.
- [11] *Яхно Т.А.* и др. // ЖТФ. 2004. Т. 74. Вып. 8. С. 100–108.
- [12] *Apparelli C.* et al. // Eur. Phys. J. E. 2001. Vol. 5. P. 599–603.
- [13] *Амантаева Л.С., Карпасюк В.К., Лазько А.Е.* // Естественные науки. Т. 3. № 9. С. 105–109.
- [14] *Apparelli C.* et al. // Cryst. Eng. 1999. Vol. 2 (1). P. 79–89.
- [15] *Шабалин В.Н., Шатохина С.Н.* // Вест. РАМН. 2000. № 3. С. 45–49.
- [16] *Лойцянский Л.Г.* Механика жидкости и газа. М.: Наука, 1987. 840 с.
- [17] *Левич В.Г.* Физико-химическая гидродинамика. М.: Изд-во АН СССР, 1952. 538 с.
- [18] *Fischer B.J.* // Langmuir. 2002. Vol. 18. P. 60–67.
- [19] *Hu H., Larson R.G.* // Langmuir. 2005. Vol. 21 (9). P. 3963–3971.
- [20] *Hu H., Larson R.G.* // Langmuir. 2005. Vol. 21 (9). P. 3972–3980.
- [21] *Mollaret R.* et al. // Chem. Eng. Res. and Design. 2004. Vol. 82 (A4). P. 471–480.
- [22] *Hu H., Larson R.G.* // J. Phys. Chem. B. 2002. Vol. 106 (6). P. 1334–1344.
- [23] *Pauchard L., Parisse F., Allain C.* // Phys. Rev. E. 1999. Vol. 59. P. 3737–3740.
- [24] *Pauchard L., Allain C.* // C. R. Physique. 2003. Vol. 4. P. 231–239.
- [25] *Pauchard L., Allain C.* // Europhys. Lett. 2003. Vol. 62 (6). P. 897–903.
- [26] *Pauchard L., Allain C.* // Phys. Rev. E. 2003. Vol. 68. P. 052 801.
- [27] *Gorand Y.* et al. // Langmuir. 2004. Vol. 20. P. 5138–5140.
- [28] *Anderson D.M., Davis S.H.* // Phys. of Fluids. 1995. Vol. 7. P. 248–265.
- [29] *Takhistov P., Chang H.-C.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2002. Vol. 41. P. 6256–6269.
- [30] *Tarasevich Yu.Yu.* // Phys. Rev. E. 2005. Vol. 71 (2). P. 027 301.