

막다른 미세유로 내부의 농축 동역학 분석

이효민[†]

제주대학교 화학공학과
63243 제주도 제주시 제2대학로 102
(2022년 8월 28일 접수, 2022년 10월 18일 수정본 접수, 2022년 10월 19일 채택)

Analysis of Preconcentration Dynamics inside Dead-end Microchannel

Hyomin Lee[†]

Department of Chemical Engineering, Jeju National University, 102 Jejudaehak-ro, Jeju-si, 63243, Korea
(Received 28 August 2022; Received in revised form 18 October 2022; Accepted 19 October 2022)

요 약

이온 농도 분극 현상은 전기투석, 전기화학 전지에서 일어나는 기초 이동 현상일 뿐만 아니라, 생체 물질 전처리용 농축 장치의 핵심 기작으로 활용된다. 외부 인가 전압에 의해 발생한 이온 농도 분극 현상은 분석 물질의 농축에 필요한 국소적으로 증폭된 전기장을 통해 물질의 농축을 가능케 한다. 그러나 기존의 농축 기작은 농축의 평형 지점이 불분명하며, 농축 플러그의 유체역학적 불안정성의 두가지 문제점을 가지고 있다. 본 연구에서는, 이온 농도 분극 기반의 농축 기작의 한계점을 해결하기 위해 막다른 미세유로와 양이온 교환막을 사용한 농축 방법을 연구하였다. 막다른 미세유로의 공간 제약적 구조를 통해 유체역학적 안정성을 확보할 수 있으며, 분석 물질의 농축 지점이 이온 공핍 영역의 충격 전단과 일치함을 수치적으로 확인하였다. 또한 농축 공정의 핵심 인자로써 인가 전압과 미세유로의 체적 전하 농도를 변화시켜가며, 농축 물질의 전기동역학적 거동을 연구하였다. 본 연구의 결과는 현장 진단 검사(point-of-care)와 같은 초단시간의 농축을 필요로 하는 미세유체역학 장치에 유효한 기작으로 사용될 수 있을 것이다.

Abstract – Ion concentration polarization (ICP) is one of the essential important mechanisms for biomolecule preconcentration devices as well as a fundamental transport phenomenon found in electrodialysis, electrochemical cell, etc. The ICP triggered by externally applied voltage enables the biomolecular analyte to be preconcentrated at an arbitrary position by a locally amplified electric field inside the microchannel. Conventional preconcentration methodologies using the ICP have two limitations: uncertain equilibrium position and hydrodynamic instability of preconcentration plug. In this work, a new preconcentration method in the dead-end microchannel around cation exchange membrane was numerically studied to resolve the limitations. As a result, the numerical model showed that the analyte was concentrated at a shock front developed in a geometrically confined dead-end channel. Furthermore, the electrokinetic behaviors for preconcentration dynamics were analyzed by changing microchannel's applied voltage and volumetric charge concentration of microchannel as key parameters to describe the dynamics. This work would provide an effective means for a point-of-care platform that requires ultra-fast preconcentration method.

Key words: Ion concentration polarization, Preconcentration, Electrokinetic shock propagation, Electrokinetic dynamics of charged molecule, Area-averaged electrokinetic model

1. 서 론

이온 농도 분극 현상(ion concentration polarization)은 전기 투석 [1], 전기화학 전지 [2], 초미세여과 [3] 등에서 나타나는 대표적 현상

이다. 이온 교환 막(ion exchange membrane)은 이온의 극성을 기준으로 하나의 극성만을 통과시킨다. 예를 들어, 이상적으로 작동하는 양이온 교환 막(cation exchange membrane, CEM)은 양이온을 투과시키지만 음이온의 이동 현상은 0으로 수렴한다. 이와 같은 이온 선택적 이동 현상은 막 외부에 농도 변화를 유발시키며, 막의 한 쪽은 이온 농도가 낮아지고 다른 한쪽은 이온 농도가 높아지는 현상이 이온 농도 분극 현상이다.

이온 농도 분극 현상은 생체 물질 전처리용 농축 장치의 핵심 기작으로 활용된다. 그런데, 이 농축 방법의 대표적 단점은 농축의 평

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: fluid@jeju.ac.kr

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

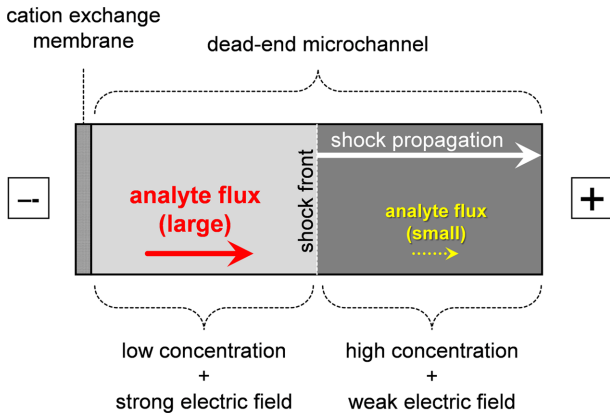


Fig. 1. Schematic of dead-end microchannel for analyte preconcentration.

형 지점을 결정지을 수 있는 해석해가 존재하지 않는 것과 농축 플러그의 유체역학적 불안정성[9]이다. 비록 Lee의 연구[10]에서 농축 동역학이 일정 부분 연구되었으나, CEM을 포함하는 미세유로의 평균 유량을 해석적으로 결정하는 것은 어렵기 때문에 모델의 이용이 제한된다.

따라서 본 연구에서는, 농축 평형 지점의 결정 문제와 불안정성 문제를 해결하기 위해, 막다른 미세유로(dead-end microchannel)에서의 농축 방식을 제안하고자 한다. Fig. 1과 같이, 왼쪽 면이 0의 투수량(water permeability)을 가지는 CEM으로 막혀 있다면, 연속 방정식(continuity equation)에 의해 유로의 평균 유량은 0이 된다. 또한, 이런 공간 제약적인 구조는 전기외류 불안정성(electroconvective instability)을 효과적으로 억제한다[11-13]. 평균 유량이 0인 미세유로에서의 이온 농도 분극 현상은 Mani, Bazant 등에 의해 연구가 이루어졌다[14-16]. 이들의 연구는 이온 공핍 영역의 과도기적 거동(transient behavior)을 다루었는데, 공핍 영역의 확장을 일종의 충격 전파(shock propagation)로 취급하여 분석하였다. Fig. 1의 충격 전단(shock front)은 시간에 따라 미세 유로 오른쪽의 벌크 전해질 경계로 이동하며 저농도와 강한 전기장이 형성된 이온 공핍 영역을 확장시킨다. 이 충격 전파를 따라 분석 물질 플러스의 불균형이 나타나며, 물질의 농축은 충격 전단의 위치와 일치하게 된다. 따라서 막다른 미세유로에서의 농축은 농축 평형 지점과 대류 불안정성에 관한 문제를 해결할 수 있을 것이다.

본 연구는 이온 농도 분극에 대한 Dydek과 Bazant의 1차원 모델[16]을 기반으로 분석 물질의 전기동역학적 거동(electrokinetic behavior)을 수치적으로 분석하였다. 핵심 인자로서 인가 전압과 미세유로의 전하량에 관한 무차원수를 선정하였으며, 실험 가능한 영역의 값에 대해 분석 물질의 거동을 계산하였다. 그 결과, 막다른 미세유로를 이용한 농축 방식의 유효성을 확인할 수 있었다.

본 연구에서 제안하는 농축 방식을 활용한다면, 현장 진단 검사(point-of-care)와 같은 초단시간의 농축을 필요로 하는 미세유체역학 장치[8,10,17,18]에 유효한 기작으로 사용될 수 있을 것이다. 현장 진단 검사의 대상이 되는 생체물질은 검출 한계(limit of detection, LOD) 이하의 농도인 경우에는 진단이 불가능한 반면, 본 연구의 농축 기술이 적용된다면 수분 안에 LOD 이상의 농도에 도달시킬 수 있을 것이다. 또한 막다른 미세유로를 이용함으로써, 물질 거동이 예측 가능해지므로 보다 효율적인 농축 기작으로 작동하게 될 것이다.

2. 농축 동역학의 이론

2-1. 농축 원리

외부 인가 전압에 의해 이온 농도 분극 현상이 유발되면, 이온 농도가 낮아진 이온 공핍 영역(ion depletion zone)의 전기장은 100배 이상 증폭된다[4]. 왜냐하면, 전류 보존의 법칙이 성립해야 하기 때문이다. Ohm의 법칙에 의해, 이온 전류(ionic current)의 크기는 국부 이온 농도(local ion concentration)와 국부 전기장 세기에 비례한다. 이온 공핍 영역의 이온 농도는 낮으므로, 일정한 전류가 성립하기 위해 전기장이 반대로 증가해야만 한다. 이러한 증폭된 전기장은 이온 농도 분극 현상을 활용한 생체 물질 전처리용 농축 장치의 핵심 기작이 된다.

CEM 주변에 형성된 이온 공핍 영역의 높은 전기장은 음의 전하를 띤 분석 물질을 공핍 영역 밖으로 밀어내는 강한 Coulomb 힘을 만들어낸다. 미세유로(microchannel)의 입구에서는 대류(convection) 기작을 통해 분석 물질이 유입될 수 있다. 따라서 미세유로의 입의 지점에 전기적 이동(electromigration)과 대류가 평형을 이루게 되며, 이 평형점에 분석 물질은 시간이 지남에 따라 쌓이게 된다. 이 농축 기작은 화학 반응을 수반하지 않기 때문에, 물질을 화학적으로 안정적인 형태로 농축시킬 수 있어 최근 농축용 미세유체역학 장치에서 많은 연구가 이루어지고 있다[5-8].

2-2. 전해질의 이동 현상

본 연구에서는, 미세유로에서 전해질의 이동 현상을 고려하기 위해, Dydek과 Bazant[16]가 제안한 면-평균 모델(area-averaging model) 기반의 1차원 지배 방정식을 사용하였다. 해석의 편의 상, KCl 용액을 가정하여 양이온과 음이온의 확산 계수 차이가 없는 경우를 상정하였다. K^+ 와 Cl^- 는 각각 $1.96 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, $2.03 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ 의 확산 계수를 가지므로[19], 각 이온의 확산 계수는 동일하다고 가정할 수 있다. 미세유로 내부에 확산 계수가 동일한 1:1 전해질이 있는 경우, 아래의 1차원 면-평균 모델이 성립한다.

$$\tilde{c} = \tilde{c}_- = \tilde{c}_+ + 2\tilde{\rho}_s \quad (1)$$

$$\frac{\partial \tilde{c}}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x} \left(-\frac{\partial \tilde{c}}{\partial x} + \tilde{c} \frac{\partial \tilde{\Phi}}{\partial x} \right) \quad (2)$$

$$\frac{\partial}{\partial x} \left[-(\tilde{c} - \tilde{\rho}_s) \frac{\partial \tilde{\Phi}}{\partial x} \right] = 0 \quad (3)$$

여기에서 틸데(tilde, '~')기호를 사용하여 기재한 변수들은 무차원 변수를 의미하며, 무차원화에 사용한 크기 척도는 Table 1에 표시하였다. 식 (1)은 해석 영역의 전기 중성성(electroneutrality)을 의미하는데, 전해질의 과잉 전하량(excess charge), $\tilde{c}_+ - \tilde{c}_-$ 가 미세유로의 표면 전하량과 평형을 이룬다는 것이다. 식 (2)는 물질 전달 방정식으로써 전해질의 질량 보존 법칙이고, 식 (3)은 이온 전류 보존 법칙이다. 위 식에 나타난 $\tilde{\rho}_s$ 는 미세유로의 표면 전하 밀도(surface charge density)를 1차원 면-평균 모델에서 체적 전하 농도(volumetric charge concentration)로 환산한 변수이며, 관계식은 다음과 같다.

$$\tilde{\rho}_s = \frac{\rho_s}{\rho_0} \equiv \frac{a_p q_s}{2AFc_0} \quad (4)$$

미세유체역학에서 PDMS(polydimethylsiloxane) 기질은 미세유로의 제작이 용이하며, 기체 투과성(gas permeable property)으로

Table 1. Characteristic scales

Quantity	Related variable	Characteristic scale	Description
Time	t	$\tau_D \equiv \frac{L^2}{D}$	Diffusion time scale
Length	x	L	Distance from CEM to bulk
Electric potential	ϕ	$V_T \equiv \frac{RT}{F}$	Thermal voltage
Concentration	c	c_0	Bulk concentration
Charge	ρ_s	$\rho_0 \equiv 2Fc_0$	Bulk-scaled charge concentration
Current density	i	$i_0 \equiv \frac{2FDc_0}{L}$	Diffusion-limited current density
Electric field	\mathbf{E}	$E_0 \equiv \frac{V_T}{L}$	Thermal voltage-scaled field

인한 액체 주입의 편이성으로 인해 많이 사용되는 소재이다[5,20]. PDMS의 표면 전하 밀도의 위수 크기(order of magnitude)가 $q_s \sim O(-1) \text{ mC m}^{-2}$ 이므로[21], $O(10) \mu\text{m}$ 의 깊이와 $O(100) \mu\text{m}$ 의 너비를 갖는 사각형 단면의 미세유로에서 $O(1) \text{ mM}$ 의 KCl 전해질을 사용하는 경우에는 $\tilde{\rho}_s \sim O(-10^{-3})$ 이 된다.

식 (1)~식 (3)과 더불어, 경계 조건은 다음과 같다. CEM 표면에서

$$\tilde{\phi} = 0 \quad (5)$$

$$-\frac{\partial \tilde{c}}{\partial \tilde{x}} + \tilde{c} \frac{\partial \tilde{\phi}}{\partial \tilde{x}} = 0 \quad (6)$$

이다. 식 (5)는 CEM 표면을 전기적인 기저(electrical ground)로 설정하는 조건이며, 식 (6)은 이상적인 양이온 선택성을 의미한다. 벌크 전해질 경계에서는

$$\tilde{\phi} = \tilde{V}_{app} \quad (7)$$

$$\tilde{c} = 1 \quad (8)$$

로 두어, 인가 전압과 벌크 농도를 설정하였다.

2-3. 농축되는 분석 물질의 이동 현상

분석 물질의 농도가 전해질의 농도보다 매우 작은 경우(*i.e.* $c_A \ll c_0$)에는 분석 물질의 전기 중성성에 대한 기여도와 이온 전류에 대한 기여도는 무시할 수 있다. 일반적으로, 농축이 필요한 분석 물질은 $O(1) \text{ nM}$ 이하의 극소량으로 존재하며 배경 전해질 농도는 $O(1) \text{ mM}$ 이상이므로 식 (1)과 식 (3)에서 분석 물질의 기여를 배제시킬 수 있다. 따라서 분석 물질의 이동 현상은 물질 전달 방정식으로 서술할 수 있다.

$$\frac{\partial \tilde{c}_A}{\partial \tilde{t}} = -\frac{\partial}{\partial \tilde{x}} \left(-\tilde{D}_A \frac{\partial \tilde{c}_A}{\partial \tilde{x}} - z_A \tilde{D}_A \tilde{c}_A \frac{\partial \tilde{\phi}}{\partial \tilde{x}} \right) \quad (9)$$

여기에서 $\tilde{c}_A \equiv c_A/c_{A0}$, $\tilde{D}_A \equiv D_A/D$ 의 정의를 사용하였다. 식 (9)와

더불어 분석 물질에 대한 경계 조건은 CEM 표면($\tilde{x} = 0$)에서

$$-\tilde{D}_A \frac{\partial \tilde{c}_A}{\partial \tilde{x}} - z_A \tilde{D}_A \tilde{c}_A \frac{\partial \tilde{\phi}}{\partial \tilde{x}} = 0 \quad (10)$$

으로, CEM의 투과 선택성에 의해 음 전하인 분석 물질의 불투과성을 설정하였다. DNA, 단백질과 같은 대부분의 분석 물질들은 음의 전하를 가지므로, 해석의 편의를 위해, 본 연구의 분석 물질은 $z_A < 0$ 인 음 전하 물질을 가정하였다. 또한, 벌크 전해질 경계($\tilde{x} = 1$)에서

$$\tilde{c}_A = 1 \quad (11)$$

으로, 분석 물질의 벌크 농도를 설정하였다.

2-4. 수치 해석 방법

지배 방정식으로써 식 (1)~식 (3)과 식 (9)를 경계 조건인 식 (5)~식 (8), 식 (10), 식 (11)과 더불어 유한요소법 기반의 상용 프로그램인 COMSOL Multiphysics 5.4를 이용하여 풀었다. 수치 해석에 이용한 인자들의 값은 Table 2에 기재하였다. 1차원의 해석 영역은 4200개의 메쉬로 이산화 하였으며, CEM 표면과 벌크 경계에 가까워질수록 메쉬 크기가 작아지도록 설정하였다. 본 연구의 핵심 인자로서 미세유로의 체적 전하 밀도와 인가 전압을 채택하여 농축 동역학의 변화 양상을 계산하였다. 또한, 이온 전류를 정량화 하기 위해, 다음의 이온 전류 정의식을 사용하였다.

$$\tilde{i} = -(\tilde{c} - \tilde{\rho}_s) \frac{\partial \tilde{\phi}}{\partial \tilde{x}} \quad (12)$$

3. 결과 및 고찰

3-1. 수치 모델의 검증

분석 물질의 농축 동역학 모델을 검증하기 위하여, 본 연구의 수치 해석 결과와 Dydek과 Bazant[16]가 도출한 해석해를 비교하였다. Fig. 2는 $V_{app} = 5 \text{ V}$, $\tilde{\rho}_s = -0.01$ 일 때의 계산 결과이다. 전압이

Table 2. Used parameter values

Parameter	Value	Description
V_{app}	2.5, 5, 10, 20 V	Applied voltage
$\tilde{\rho}_s$	-0.001, -0.005, -0.01, -0.05	Charge concentration
\tilde{D}_A	0.1	Analyte diffusivity
z_A	-1	Analyte valence
T	300 K	Ambient temperature

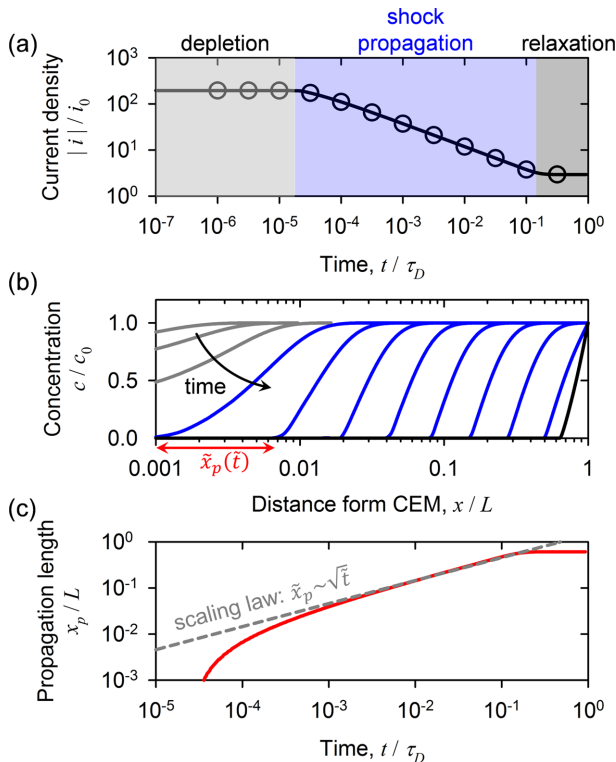


Fig. 2. Transient responses of ion concentration polarization inside dead-end microchannel when $V_{app} = 5$ V and $\tilde{\rho}_s = -0.01$. (a) Temporal current characteristic where each symbol is matched with the data of (b). (b) Spatiotemporal concentration distributions where each line represents $\tilde{t} = 10^{-6}, 10^{-5.5}, 10^{-5}, 10^{-4.5}, 10^{-4}, 10^{-3.5}, 10^{-3}, 10^{-2.5}, 10^{-2}, 10^{-1.5}, 10^{-1}$ and $10^{-0.5}$. (c) Propagation length of concentration shock compared with scaling law.

인가된 후, Fig. 2(a)와 같이 계는 과도기(transient state)를 거쳐 정상 상태(steady state)에 도달한다. Dydek과 Bazant는 과도기를 (i) 공핍 단계(depletion), (ii) 충격 전파 단계(shock propagation), (iii) 완화 단계(relaxation)의 세 단계로 구분하였다. 과도기에서 대부분의 이온 전류 변화는 충격 전파 단계에서 일어난다. 각 단계별 이온 농도의 변화는 Fig. 2(b)에 나타나 있다. 공핍 단계에서는 CEM 표면의 이온 농도가 벌크 농도에서 0의 농도로 감소하게 된다. 충격 전파 단계에서는 이온 공핍 층이 확장되며, 농도 프로파일의 확장되는 형태가 충격파의 전달과 유사하기 때문에 Bazant에 의해 충격 전파라고 명명되었다. 완화 단계에서는 이온 공핍 층의 확장이 더 이상 일어나지 않으며, 정상 상태에 도달하는 단계가 된다. Fig. 2(b)에서 이온 공핍 층이 확장한 거리를 \tilde{x}_p 로 정의하고, 이를 시간에 따라 도시하면 Fig. 2(c)의 결과를 얻을 수 있다. Dydek과 Bazant에 의해 $\tilde{x}_p \sim \sqrt{\tilde{t}}$ 의 점근적 크기 법칙(asymptotic scaling law)이 도출되었으며, 본 연구의 수치 해석 결과는 점근적 크기 법칙과 일치함을 알 수 있다. 이를 통해, 본 연구의 수치 모델의 유효성을 검증하였다.

3-2. 분석 물질의 농축 기작

기존의 이온 농도 분극 현상을 이용한 농축에서는 분석 물질의 전기적 이동과 대류 이동이 평형을 이루는 지점에서 농축이 일어난다[5,10]. 막다른 미세유로에서는 평균 유량이 0이므로, 농축의 평형 지점은 미세유로 내부에 형성되지 않는다. 그럼에도 불구하고,

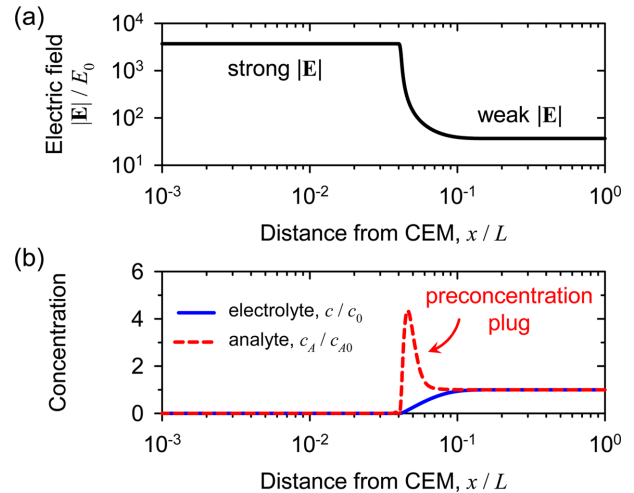


Fig. 3. (a) Electric field strength and (b) concentration of electrolyte and analyte as a function of distance. Each plot is for $\tilde{t} = 10^{-3}$, $V_{app} = 5$ V and $\tilde{\rho}_s = -0.01$.

이온 공핍 층의 과도기적 거동에 의해 물질의 농축이 일어날 수 있다. Fig. 3(a)는 $V_{app} = 5$ V, $\tilde{\rho}_s = -0.01$ 의 조건에서 $\tilde{t} = 0.001$ 일 때 형성된 전기장 분포이다. CEM 표면에 가까워질수록 전기장의 세기는 이온 공핍 층 외부 대비 100배가량 증폭된다. 따라서 이온 공핍 층 내부와 외부의 분석 물질 플럭스의 차이가 발생한다. 분석 물질의 이동 방향은 Fig. 3(a) 기준으로 왼쪽에서 오른쪽이 되며, $\tilde{x} < 0.05$ 의 분석 물질 플럭스는 $\tilde{x} > 0.05$ 의 플럭스보다 항상 크다. 이러한 플럭스 차이는 분석 물질이 이온 공핍 층 외부의 임의의 지점에 농축될 수 있음을 의미한다. 그 결과, Fig. 3(b)와 같이 농축된 분석 물질의 농축 플러그(preconcentration plug)가 발생하게 된다. 정리하자면, 막다른 미세유로에서의 농축은 국소적으로 증폭된 전기장(locally amplified electric field)에 의한 물질 플럭스 차이가 원인이며 농축은 충격 전파의 과도기적 거동에 영향을 받는다.

3-3. 농축 동역학의 과도기적 거동

이온 공핍 층이 충격 전파의 형태로 확장됨에 따라, 전기장이 증폭되는 구간 또한 확장된다. 따라서 분석 물질의 농축 플러그는 이온 공핍 층이 확장함에 따라 이동하며, 농축비(preconcentration ratio) 또한 증가한다. Fig. 4(a)는 $V_{app} = 5$ V, $\tilde{\rho}_s = -0.01$ 의 조건에서 나타난 시간별 분석 물질의 농도 분포이다. 시간이 지남에 따라 농축 플러그는 이동하며, 농축비가 증가하는 것을 볼 수 있다. 농축 플러그가 벌크 경계($\tilde{x} = 1$)에 다다르면, 분석 물질이 벌크 저수조로 빠져나가기 때문에 더 이상의 농축은 일어나지 않고 농축비가 감소하게 된다.

Fig. 4(b)에는 시간에 따른 농축비를 나타냈다. $\tilde{t} < 2 \times 10^{-5}$ 에서는 공핍 단계로써 유효한 이온 공핍 층이 존재하지 않으므로(*i.e.* $\tilde{x}_p \approx 0$), 전기장 증폭 구간이 없어 실질적인 농축이 일어나지 않는다. $2 \times 10^{-5} < \tilde{t} < 0.1$ 동안은 충격 전파 단계에 해당하며, 3-2절에 의 기작을 통해 농축이 일어난다. 농축의 대부분은 초기 시간대에 일어나며, 완화 단계에 가까워질수록 농축비는 일정한 값에 점근적으로 수렴하는 거동을 보인다. $0.1 < \tilde{t}$ 인 완화 단계에서는 이온 공핍 층이 더 이상 확장하지 않고 정상 상태에 근접하게 되는데, 이

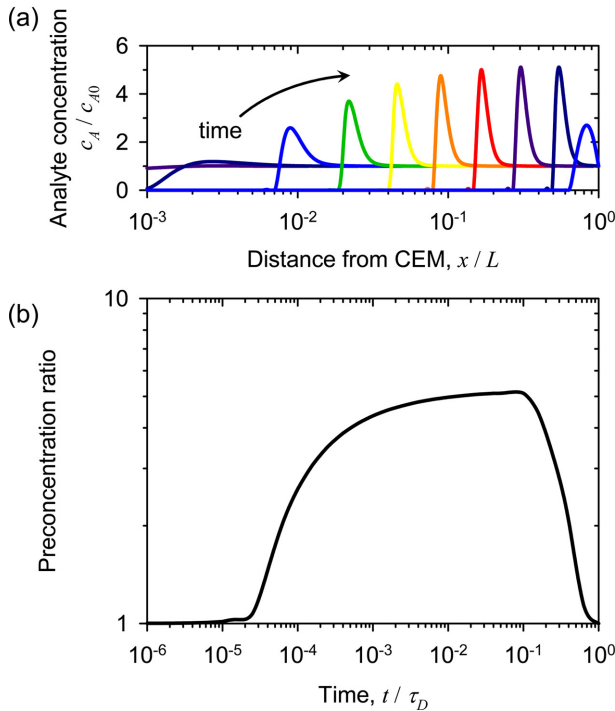


Fig. 4. (a) Analyte concentrations for various time, $\tilde{t} = 10^{-6}, 10^{-5.5}, 10^{-5}, 10^{-4.5}, 10^{-4}, 10^{-3.5}, 10^{-3}, 10^{-2.5}, 10^{-2}, 10^{-1.5}, 10^{-1}$ and $10^{-0.5}$. (b) Preconcentration ratio as a function of time. Each plot is for $V_{app} = 5$ V and $\tilde{\rho}_s = -0.01$.

단계에서는 분석 물질들이 벌크 저수조로 빠져나가기 때문에 농축비가 감소한다.

이를 통해, 막다른 미세유로에서의 농축은 이온 농도 분극 현상의 과도기에서만 제한적으로 가능하며, 과도기적 거동 중에서 충격 전파 단계만이 농축을 위한 유효한 시간대임을 알 수 있다. 그럼에도 불구하고, 이 시간대는 실험적으로 유의미하다. 미세유로의 길이가 $O(1)$ cm이고 KCl 용액을 배경 전해질로 사용하는 경우, 확산 시간 척도는 $O(10)$ 시간이 된다. 이 조건에서 충격 전파 단계는 $O(1)$ 시간동안 지속되므로, 막다른 미세유로에서 농축을 진행시킬 충분한 시간임을 알 수 있다. 또한 대부분의 농축이 초기 시간대에 일어남을 상기할 때, 10 분 이하의 시간동안 최대 농축비에 근접한 농축을 달성할 수 있게 된다. 따라서 막다른 미세유로에서의 이온 농도 분극 현상은 효과적인 농축 기작으로 활용될 수 있다.

3-5. 구동 조건에 따른 농축비

분석 물질의 농축은 이온 공핍 층의 확장과 밀접한 관련이 있으므로, 이온 공핍 층에 영향을 줄 수 있는 인자들이 농축비에 영향을 줄 수 있다. 인가 전압이 높을수록, 충격 전파의 속도가 증가하게 되어 농축비가 상승할 것이다. 혹은 표면 전하 밀도가 높은 기질로 미세유로를 만든다면, 역시 충격 전파의 속도 증가로 인해 농축비가 개선된다. 충격 전파 속도와 구동 조건의 상관관계는 Dydek과 Bazant[16]에 의해 연구되었다. 그들의 연구에서 충격 전파에 영향을 미치는 주요 인자는 인가 전압(V_{app})과 미세유로의 체적 전하 농도($\tilde{\rho}_s$)였다. 따라서 본 연구에서는 V_{app} 와 $\tilde{\rho}_s$ 를 변화시키며, 농축비의 시간에 따른 변화를 계산하였다. 여기에서, $\tilde{\rho}_s$ 는 미세유로의 표면 전하 밀도뿐만 아니라 유로의 구조적 인자 또한 정의에 포함되

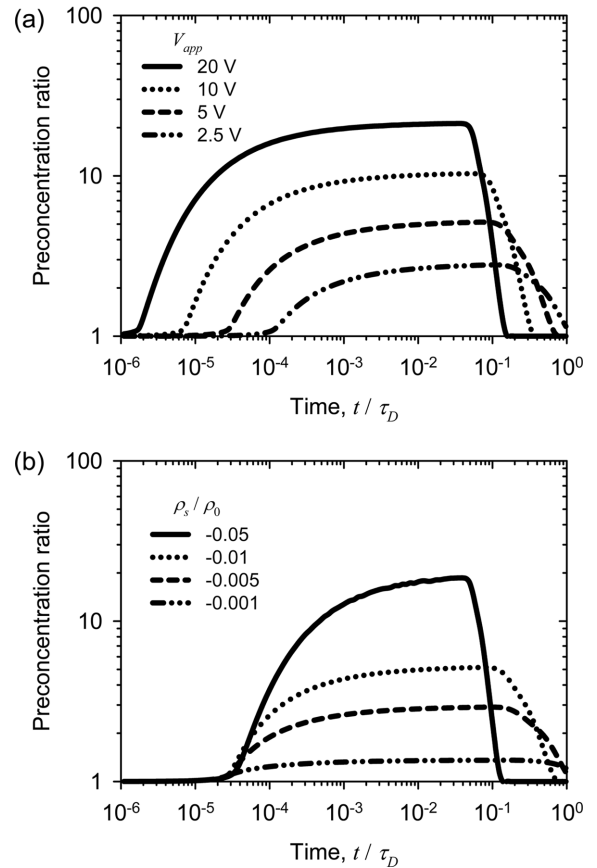


Fig. 5. Preconcentration ratio with various operating conditions of (a) applied voltage and (b) volumetric charge concentration. In (a), $\tilde{\rho}_s$ was fixed as -0.01 . In (b), V_{app} was fixed as 5 V.

로, 유로의 정전기적 기여와 구조적 기여를 모두 내포하는 인자가 된다.

Fig. 5(a)는 인가 전압별 농축비 변화를 보여준다. 인가 전압이 높아질수록 최대 농축비는 근사적으로 선형 증가함을 알 수 있다. 대부분의 농축은 초기 시간대에서 일어나며, 인가 전압이 높아질수록 농축의 속도는 증가한다. 단, 인가 전압이 높다면, 농축의 종료는 점점 빨라진다. 왜냐하면, 이온 공핍 층이 빠르게 확장하게 되어, 이른 시간에 정상 상태에 도달하기 때문이다. 그럼에도 불구하고, 3-4절에서 논의하였듯, 이 농축의 시간은 실험적으로 유의미하다.

Fig. 5(b)는 미세유로의 체적 전하 농도별 농축비 변화가 나타나 있다. 식 (4)의 정의에 따라, 미세유로의 표면 전하 밀도의 크기가 클수록 혹은 미세유로의 구조적 인자 비인 a_p/A 가 클수록 $|\tilde{\rho}_s|$ 는 커진다. $|\tilde{\rho}_s|$ 가 커질수록 이온 공핍 층의 충격 전파 속도는 증가한다 [16]. 그 결과, Fig. 5(b)와 같은 농축 동역학이 나타나게 된다. $\tilde{\rho}_s$ 가 음의 방향으로 커질수록, 최대 농축비는 증가하며 농축이 종료되는 시점은 점점 짧아진다. 주목할 점은 농축이 시작되는 시간은 $\tilde{\rho}_s$ 와 무관하다는 점이다. 따라서 농축의 시작을 앞당기고 싶다면, 미세유로의 정전기적 혹은 구조적 인자보다 인가 전압을 조정해야만 한다.

농축비에 대한 $\tilde{\rho}_s$ 의 영향은 미세유로의 구조적 특징을 통해서 농축비를 조절할 수 있다는 것을 시사한다. 2-1절에서 논의한대로, PDMS 기질의 미세유로가 깊이 $O(10)$ μm , 너비 $O(100)$ μm 의 단

면을 가진다면 $\tilde{\rho}_s \sim O(-10^{-3})$ 이다. 여기에서, 미세유로를 깊이 $O(1) \mu\text{m}$ 의 얇은 미세유로로 구조를 변경한다면, $\tilde{\rho}_s \sim O(-10^{-2})$ 가 된다. 계산 결과에 따라, 단순한 구조 변경은 농축비를 대략 10배 정도 상승시킬 수 있다. 그러므로, 이온 농도 분극을 활용한 농축 장치의 설계에서 구조적 인자의 영향을 고려해야만 한다.

4. 결 론

본 연구에서는 막다른 미세유로 내부에서 일어나는 분석 물질의 농축 동역학을 수치적 방법으로 계산하였다. 이온 농도 분극 현상을 이용하는 일반적인 미세유체 기반 농축 장치와 달리, 막다른 미세유로 기반의 농축은 국소적으로 증폭된 전기장만을 이용한다. 증폭된 전기장은 분석 물질 플럭스의 국소적 차이를 유발시켜, 이온 공핍 층의 충격 전파를 따라 농축이 일어나게 한다. 농축된 플리그는 시간에 따라 벌크 전해질 경계로 이동하며, 동시에 농축비가 점진적으로 증가한다. 그러나 대부분의 농축은 초기 시간대에 일어나고, 일정 시간 이후에는 농축비가 일정한 값에 점진적 수렴한다. 이러한 농축 동역학은 인가 전압과 미세유로의 체적 전하 농도에 영향을 받으며, 두 인자의 절대값이 커질수록 농축비와 농축 속도가 커지게 된다. 본 연구의 결과는 현장 진단 검사(point-of-care)와 같은 초단시간의 농축을 필요로 하는 미세유체역학 장치에 유효한 기작으로 사용될 수 있을 것이다.

감 사

이 논문은 2021학년도 제주대학교 교원성과지원사업에 의하여 연구되었습니다.

사용 기호

A	: Cross-sectional area of microchannel [m^2]
a_p	: Cross-sectional perimeter of microchannel [m]
c	: Anion concentration [mol m^{-3}]
\tilde{c}	: Dimensionless anion concentration
c_0	: Bulk concentration of electrolyte [mol m^{-3}]
c_{A0}	: Bulk concentration of analyte [mol m^{-3}]
\tilde{c}_+	: Dimensionless cation concentration
\tilde{c}_-	: Dimensionless anion concentration
\tilde{c}_A	: Dimensionless anion concentration
D	: Diffusivity [$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$]
D_A	: Diffusivity of analyte [$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$]
\tilde{D}_A	: Dimensionless diffusivity of analyte
E	: Electric field [V m^{-1}]
E_0	: Thermal voltage-scaled electric field [V m^{-1}]
F	: Faraday constant [C mol^{-1}]
$\tilde{\phi}$: Dimensionless electrical potential
i	: Ionic current density [A m^{-2}]
\tilde{i}	: Dimensionless current density
i_0	: Diffusion-limited current density [A m^{-2}]
L	: Distance from CEM to bulk [m]
q_s	: Surface charge density of microchannel [C m^{-2}]

R	: Gas constant [$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$]
ρ_0	: Bulk concentration-scaled charge concentration [C m^{-3}]
ρ_s	: Volumetric charge concentration of microchannel [C m^{-3}]
$\tilde{\rho}_s$: Dimensionless volumetric charge concentration of microchannel
T	: Ambient temperature [K]
t	: Time [s]
\tilde{t}	: Dimensionless time
τ_D	: Diffusion time scale
V_{app}	: Applied voltage [V]
\tilde{V}_{app}	: Dimensionless applied voltage
V_T	: Thermal voltage [V]
x	: spatial coordinate in x-direction [m]
\tilde{x}	: Dimensionless spatial coordinate in x-direction
x_p	: Propagating length of concentration shock [m]
\tilde{x}_p	: Dimensionless propagating length of concentration shock
z_A	: charge valence of analyte

References

1. Kwak, R., Pham, V. S., Lim, K. M. and Han, J., "Shear Flow of an Electrically Charged Fluid by Ion Concentration Polarization: Scaling Laws for Electroconvective Vortices," *Phys. Rev. Lett.*, **110**, 114501(2013).
2. Bai, P., Li, J., Brushett, F. R. and Bazant, M. Z., "Transition of Lithium Growth Mechanisms in Liquid Electrolytes," *Energy & Environmental Science*, **9**, 3221-3229(2016).
3. Deen, W. M., *Analysis of Transport Phenomena*. (Oxford University Press, 2012).
4. Kim, S. J., Li, L. D. and Han, J., "Amplified Electrokinetic Response by Concentration Polarization near Nanofluidic Channel," *Langmuir*, **25**, 7759-7765(2009).
5. Kim, S. J., Song, Y.-A. and Han, J., "Nanofluidic Concentration Devices for Biomolecules Utilizing Ion Concentration Polarization: Theory, Fabrication, and Applications," *Chem. Sov. Rev.*, **39**, 912-922(2010).
6. Son, S. Y., Lee, S., Lee, H. and Kim, S. J., "Engineered Nanofluidic Preconcentration Devices by ion Concentration Polarization," *BIOCHIP J.*, 1-11(2016).
7. Li, M. and Anand, R. K., "Recent Advancements in Ion Concentration Polarization," *Analyst*, **141**, 3496-3510(2016).
8. Choi, J. *et al.*, "Nanoelectrokinetic Selective Preconcentration Based on Ion Concentration Polarization," *BIOCHIP J.*, **14**, 100-109(2020).
9. Kim, K., Kim, W., Lee, H. and Kim, S. J., "Stabilization of Ion Concentration Polarization Layer Using Micro Fin Structure for High-throughput Applications," *Nanoscale*, **9**, 3466-3475(2017).
10. Lee, H. *et al.*, "dCas9-mediated Nanoelectrokinetic Direct Detection of Target Gene for Liquid Biopsy," *Nano Lett.*, **18**, 7642-7650(2018).
11. Andersen, M. B., Wang, K. M., Schiffbauer, J. and Mani, A., "Confinement Effects on Electroconvective Instability," *Electrophoresis*, **38**, 702-711(2017).
12. Schiffbauer, J., Demekhin, E. A. and Ganchenko, G., "Electrokinetic Instability in Microchannels," *Phys. Rev. E*, **85**, 055302(2012).
13. Lee, S., Hyun, C. H. and Lee, H., "Dynamics Transition of Elec-

- troconvective Instability Depending on Confinement Effect," *Korean Chem. Eng. Res.*, **59**, 626-631(2021).
14. Mani, A. and Bazant, M. Z., "Deionization Shocks in Microstructures," *Phys. Rev. E*, **84**, 061504(2011).
 15. Dydek, E. V. *et al.*, "Overlimiting Current in a Microchannel," *Phys. Rev. Lett.*, **107**, 118301(2011).
 16. Dydek, E. V. and Bazant, M. Z., "Nonlinear Dynamics of Ion Concentration Polarization in Porous Media: The Leaky Membrane Model," *AIChE Journal*, **59**, 3539-3555(2013).
 17. Kim, W. *et al.*, "Rapid and Accurate Nanoelectrokinetic Diagnosis of Drug-resistant Bacteria," *Biosens. Bioelectron.*, **213**, 114350 (2022).
 18. Hong, S. A., Kim, Y.-J., Kim, S. J. and Yang, S., "Electrochemical Detection of Methylated DNA on a Microfluidic Chip with Nanoelectrokinetic Pre-concentration," *Biosens. Bioelectron.*, **107**, 103-110 (2018).
 19. Masliyah, J. H. and Bhattacharjee, S. *Electrokinetic and Colloid Transport Phenomena*. (Wiley, 2006).
 20. Guo, W. *et al.*, "Pressure-Driven Filling of Closed-End Microchannel: Realization of Comb-Shaped Transducers for Acoustofluidics," *Physical Review Applied*, **10**, 054045(2018).
 21. Kirby, B. J. and Hasselbrink, E. F., "Zeta Potential of Microfluidic Substrates: 2. Data for Polymers," *Electrophoresis*, **25**, 203-213(2004).

Authors

Hyomin Lee: Associate Professor, Department of Chemical Engineering, Jeju National University, Jeju 63243, Korea; fluid@jejunu.ac.kr