

平流式流动电位测试系统的研制

汪 锰¹ 吴礼光^{*2} 莫剑雄² 郑幸存² 高从培^{1,2}

¹ (浙江大学材料与化学工程学院, 杭州 310027)

² (国家海洋局杭州水处理研究开发中心, 杭州 310012)

摘 要 分离膜表面的荷电化显著地影响着膜的分离性能和耐污染能力。因此, 定量表征膜表面电性能具有重要的理论价值和实际意义。作者在前期透过式膜流动电位测试系统研发工作的基础上成功地研制了平流式流动电位测试系统, 并且首次将恒电流法测膜体电导引入膜表面 ζ (Zeta) 电位的确定过程中。以自制不同共混比的合金荷电膜为测试对象, 利用该测试系统和经典的 Helmholtz-Smoluchowski (H-S) 方程及其变体得到了不同 pH 下的膜表面 Zeta 电位, 从而揭示了膜表面电导、膜体电导对膜表面 Zeta 电位的贡献, 并展示了该流动电位测试系统的有效性。

关键词 平流式流动电位, ζ (Zeta) 电位, 荷电膜, 膜表面电导, 膜体电导

1 引 言

众所周知, 分离膜表面的荷电化显著地影响着膜在使用过程中的多方面性能, 例如膜的水通量、截留率和耐污染能力等。因此, 如何定量表征膜表面电性能一直是研究的热点。鉴于膜表面的固有电势不可能直接测定, 所以人们一般通过确定膜表面的 Zeta 电位来间接表达。通过膜流动电位、电渗^[1]、电泳^[2]、电粘性^[3]、膜孔内电导变化^[4]、膜孔表面离子吸附量^[5]以及膜盐截留^[6]等多种测定方法计算膜表面 Zeta 电位已经相继得到开发和使用。其中, 通过测定膜的流动电位来计算其相应的 Zeta 电位得到了最为广泛的重视和使用。膜流动电位的产生一般有以下两种方式: 电解质溶液穿过膜孔产生电位^[7]和电解质溶液从膜表面平行流过产生电位^[8]。前者简单易行, 但其给出的数据是膜皮层、过渡层和支撑层等方面的综合信息不适合针对膜表面电性能给予表征; 后者是电解质溶液在压力驱动下平行地从膜表面流过产生电位, 故由其计算得到的 Zeta 电位则能真正地反映膜表面电性能。

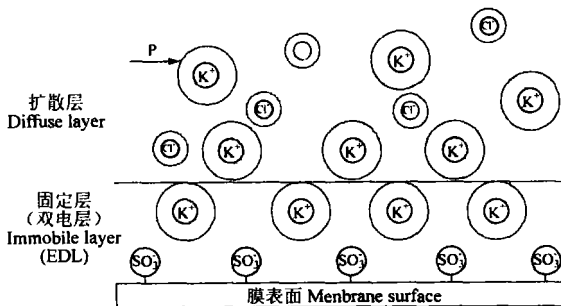


图 1 膜/电解质溶液界面电荷分布示意图

Fig 1 Schematic representation of the charge distribution on membrane surface

根据经典 Gouy-Chapman-Stern-Grahame (GC-SG)^[9]模型, 当膜与电解质溶液接触时, 固液相界面呈现出与液相主体不同的电荷分布 (如图 1)。膜表面分布着一层解离的功能基团和从溶液中吸附而来的离子 (主要是阴离子)。为了保持电中性, 水合的反离子则相应地吸附于其外侧。于是, 决定膜表面动电学性能的双电层 (EDL) 在固液界面处得以形成。与不可移动的双电层内部电荷不同的是, 位于双电层外部滑动面 (shear plane) 上的反离子在压力驱动下发生移动, 并在低压侧得以积累, 于是形成了一个电流方向与主体溶液电流方向相反的电场。当正反两向电流趋于平衡时, 就得到了该压力差下的流动电位, 进而根据经典的 H-S 方程计算得到 Zeta 电位。

本实验在前期透过式膜流动电位测试系统^[7]的基础上成功地研制了平流式流动电位测试系统, 并且将恒电流法测膜体电导引入膜表面 Zeta 电位的确定过程中, 并有效地简化了同类装置的测定工作。

2 实验部分

2.1 试剂与膜样品

2006-01-12 收稿; 2006-03-27 接受

本文系国家重大基础研究“973”计划基金资助项目 (No. 2003CB615706)

将适量 KCl 溶解于水中配制成浓度为 0.001 mol/L 和 0.1 mol/L 的电解质溶液,并分别用于流动电位和膜表面电导的测定。将 HCl、KOH (杭州常青化学试剂公司) 分别溶解于水中得到浓度为 0.1 mol/L 的溶液用于调节体系 pH 值。实验中所用试剂均为分析纯。水为去离子水 (电导 $<1.5 \mu\text{S}/\text{cm}$)。

本实验中测试用膜为自行合成和制备的丙烯腈-(二丙烯酰胺基)-二甲基丙烷磺酸共聚物 酚酞型聚醚砜合金膜 (PAN-co-AMPS/PES-C) [10]。根据荷电高分子 PAN-co-AMPS 在膜中的百分含量 (即 0%、5%、10%、20%),依次给相应膜样品命名为 M0、M5、M10、M20。

2.2 平流式流动电位测试系统的建立与试用

实验装置如图 2a 所示。电解质溶液在氮气的压力驱动下流过平流式流动电位测试池,产生的流动电位由与位于测试池两端溶液进出口处的甘汞电极相连的万用表 (victor, VC890D) 给予表达。测试过程中测试池两端的压力差 (0~0.06 MPa),通过改变氮气的流量加以控制和调节。由于温度对电位测定的影响较大,所以测试温度严格地控制在 $25 \pm 2^\circ\text{C}$ 。另外,整个测试过程中 KCl 溶液的温度、电导、pH 值可由位于储液槽中相关设备实施在线监测。在体系中电解质溶液不流动的状况下,由恒流电源 (北京电表厂, YJ-10A 型) 经铂电极在溶液回路中产生恒定电流。为了消除由于直流电流在两电极处发生的电极反应对测试的影响,则利用万用表只测定了该恒定电流经由测试池所产生的电压降,进而通过欧姆定律计算得到测试池内部的总电导 (含膜)。测试池内部结构由两片完全相同的经由测试用电解质溶液充分浸泡的待测膜片面对面地放置在一定厚度的聚四氟乙烯隔板两侧。隔板中间加工有一个矩形凹槽,其与位于隔板两侧膜片共同构成电解质溶液的流动通道。

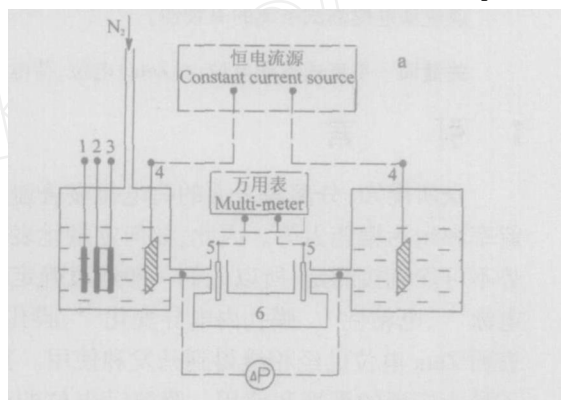


图 2 平流式流动电位测试系统示意图

Fig 2 Schematic view of the tangential flow streaming potential measurement system

1. 温度计 (temperature meter); 2. 电导率计 (conductivity meter); 3. pH 计; 4. 铂电极 (Pt electrode); 5. 参比电极 (reference electrode); 6. 流动电位测试池 (streaming potential measurement cell)。

3 结果与讨论

3.1 利用经典的 H-S 方程考察膜表面的 Zeta 电位

根据经典的 H-S 方程由流动电位得到 Zeta 电位,即

$$\zeta = \frac{E_s}{\Delta P} \cdot \frac{\eta \kappa}{\epsilon_r \epsilon_0} \quad (1)$$

其中, E_s 为流动电位, ΔP 为压力差, η 为溶液粘度, κ 为溶液电导率, ϵ_r 相对介电常数, ϵ_0 真空介电常数。

图 3 描述了 4 种膜样品在不同 pH 值下根据经典 H-S 方程计算得到的表面 Zeta 电位。从图中可以看出,膜 M0 表面尽管无可解离的功能基团,但是由于在电解质溶液中离子的选择性吸附,故而在不同的 pH 环境中呈现出不同的电性能。在电解质溶液中,由于阳离子较容易水合故其自身体积相对庞大,所以较难吸附于高分子膜表面。相反,阴离子的水合能力较弱,于是相对较小的空间体积使其更容易接近膜表面,通常使得膜表面呈现出一定的负电性。

对于表面具有可解离功能基团的膜样品 M5、M10、M20 来说,图 3 显示它们在较小的 pH 值下拥有更为显著的电性能 ($|\zeta|$ 较大)。这可能是因为在此较低的 pH 环境中功能基团的解离受到一定程度的抑制,使得膜表面及膜体的导电能力相对较弱,进而导致在测试池两端产生的反向流动电流较小,于是使得两端正反向电流平衡后所测得的流动电位较高,更接近膜表面电位的真实值。然而,随着 pH 值增大,功能基团的解离会更加彻底,继而膜表面及膜体的导电能力增强,测试池两端产生的反向流动电流变大,也就使得两端正反向电流平衡后

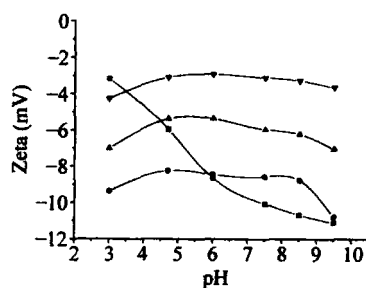


图 3 利用经典 H-S 方程计算膜表面 Zeta 电位

Fig 3 Zeta potentials calculated by classical H-S formula

丙烯腈-(二丙烯酰胺基)-二甲基丙烷磺酸膜 (%) (acrylonitrile-(diacrylamide)-dimethylpropane sulfonic acid, PAN-co-AMPS) / membrane (%): (■) M0 (0); (●) M5 (5); (▲) M10 (40); (▼) M20 (20)。

所测得的流动电位相对真实值偏小。

另外,从图 3中可以看到荷电高分子含量较高的膜表面反而具有相对较低的 Zeta电位。这一实验结果似乎有悖于常理。但 Jacobasch等^[11]在研究不同磺化度的聚醚砜膜和 Dirk等^[12]在研究不同羧化度的聚砜膜时也观察到了类似的现象。他们认为随着膜表面亲水基团取代度的增大,膜表面亲水性增强,使得膜表面溶胀趋势愈来愈明显,从而导致产生 Zeta电位的滑动面向主体溶液中延伸,于是测得的 Zeta电位值偏小。在本实验的合金膜样品中,随着荷电高分子含量的增加,膜表面荷电基团显著增多且膜表面亲水性显著增强^[10],也就是说,针对本次工作中的实验结果上述解释也是适合的。

3.2 膜表面电导对膜表面 Zeta电位的影响

一般地说,当电解质溶液浓度很低或膜表面荷电较高时,膜表面电导的贡献则不可忽略,于是根据流动电位计算 Zeta电位则必须采用膜表面电导的 H-S方程变体,即:

$$\xi = \frac{E_s}{\Delta P} \cdot \frac{\eta}{\epsilon_r \epsilon_0} \cdot \left(\kappa + \frac{2\lambda_s}{r} \right) \tag{2a}$$

其中,λ_s为膜表面电导,r为毛细管半径。方程 (2a)中的电导项可由下式计算^[13]:

$$\kappa + \frac{2\lambda_s}{r} = \frac{\kappa^h R^h}{R} \tag{2b}$$

其中,R^h为浓电解质溶液 (0.1 mol/L KCl)充满测试池时流道的电阻,κ^h为该浓电解质溶液 (0.1 mol/L KCl)的电导,R为测量用电解质溶液 (0.001 mol/L KCl)充满测试池时流道的电阻。

图 4描述了 4种膜样品在不同 pH值下根据引入表面电导项的经典 H-S方程变体计算得到的表面 Zeta电位。从图 3与图 4的对比中可以看出,利用方程 (2a)得到的 Zeta电位值明显大于利用方程 (1)得到的计算值 (尤其在较高 pH值下)。这是因为 pH值增大有利于功能基团的解离,于是膜表面电导的影响会愈加显著。由于方程 (2a)引入了表面电导项,故而由其计算得到的膜表面 Zeta电位值会更加接近真实值。也就是说,方程 (1)由于表面电导的忽略有可能低估膜表面 Zeta电位值。

3.3 膜体电导对膜表面 Zeta电位的影响

Andriy等^[14]发现材料本体电导对固体表面 Zeta电位的影响不可忽略,推导出 Zeta电位计算方程:

$$\xi = \frac{E_s}{\Delta P} \cdot G_t \cdot \frac{\eta}{\epsilon_r \epsilon_0} \cdot \frac{L}{hD} \tag{3}$$

其中,L、h和 D分别为流道长、高和宽,G_t为总电导 (包括膜体电导,膜表面电导和电解质溶液电导)。

图 5描述了 4种膜样品在不同 pH值下根据方程 (3)计算得到的表面 Zeta电位。对比图 3、图 4和图 5可以看出根据方程 (3)得到的膜表面 Zeta电位明显大于方程 (1)和方程 (2a)的计算值,也就是说膜体电导对膜表面 Zeta电位的测定影响是不容忽略的。另外,从测定的数据对比中可以看出,在本测试系统中引入恒电流测定膜总电导的方法简单有效。

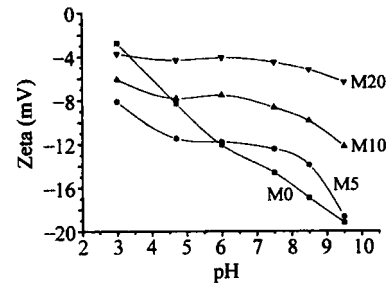


图 4 利用包含膜表面电导校正项的 H-S方程变体计算膜表面 Zeta电位

Fig 4 Zeta potentials calculated by the version of H-S formula considering the surface conduction

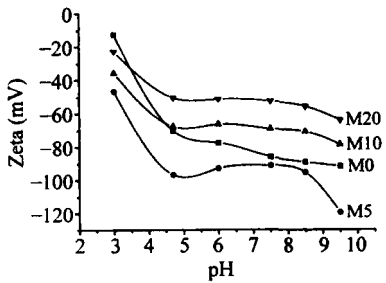


图 5 利用包含膜总电导校正项的 H-S方程变体计算膜表面 Zeta电位

Fig 5 Zeta potentials calculated by the version of H-S formula considering the surface conduction and the body conduction

References

- 1 Richard B W, Robert A. *Journal of Colloid and Interface Science*, **1984**, 97 (2): 401~409
- 2 Elzo D, Huisman I H, Middelink E, Gekas V. *Colloids Surface A*, **1998**, 138: 15~64
- 3 Ingmar H H, Pedro P, Antonio H. *Journal of Membrane Science*, **2000**, 178: 55~64
- 4 Koh W, Anderson J L. *AIChE*, **1975**, 21: 1176~1188
- 5 Mullet M, Fievet P, Szymczyk A, Foissy A, Reggiani J C, Pagetti J. *Desalination*, **1999**, 121: 41~48
- 6 Ingmar H H, Gun T. *Colloids Surface A*, **1999**, 157: 261~268
- 7 Mo Jianxiong (莫剑雄), Liu Shumin (刘淑敏). *Technology of Water Treatment (水处理技术)*, **1991**, 17: 153~160
- 8 Erickson D, Li D Q, Wemer C. *Journal of Colloid and Interface Science*, **2000**, 232: 186~197
- 9 Gu Tiren (顾惕人), Zhu Buyao (朱步瑶), Li Wailang (李外郎), Ma Jiming (马季铭), Dai Lerong (戴乐蓉), Cheng Humin (程虎民). *Surface Chemistry (表面化学)*. Beijing (北京): Science Press (科学出版社), **1994**: 131~161
- 10 Wang M, Wu L G, Mo J X, Gao C J. *Journal of Membrane Science*, **2006**, 274: 200~208
- 11 Wemer C, Jacobasch H J, Reichelt G. *Journal of Biomaterial Science (Polymer Edition)*, **1995**, 7: 61~76
- 12 Dirk M, Eberhard S, Mauro D, Darcovich K, Guiver M. *Journal of Membrane Science*, **1998**, 145: 211~222
- 13 Briggs D. *J. Phys. Chem.*, **1928**, 32: 641~675
- 14 Andriy Y, Volker R. *Langmuir*, **2002**, 18: 2036~2038

Fabrication of Tangential Streaming Potential Measurement System

Wang Meng¹, Wu Liguang^{*2}, Mo Jianxiong², Zheng Xingcun², Gao Congjie^{1,2}

¹ (Department of Chemical Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

² (Development Center of Water Treatment Technology, SOA, Hangzhou 310012)

Abstract The characterization of the surface charge of polymeric membranes is of a great interest since surface electrical properties are known to greatly influence their filtration performance and fouling tendency. In this study, in order to obtain the direct information about the charged properties of the membrane skin-layer, a tangential streaming potential measurement system was successfully fabricated. In addition, it was noteworthy that a novel way that using constant current direct current to measure the system total conductance was incorporated into the measurement system. Then, the surface streaming potentials of the charged blend membranes which have different compositions under different pH were determined by means of the measurement system. After that, based on the streaming potential values, the membrane surface Zeta potentials were calculated by using the classical Helmholtz-Smoluchowski (H-S) formula and its versions which considering surface conductance and total conductance, respectively. The experimental results show the prominent influence of the contribution of surface conductance and body conductance on the Zeta potential values and the effectiveness of the self-made streaming potential measurement system.

Keywords Tangential streaming potential, Zeta potential, charged membrane, membrane surface conductance, membrane body conductance

(Received 12 January 2006; accepted 27 March 2006)