

УДК 544. 638+534.1

© Л. Э. Ермакова, Б. П. Шарфарец, С. П. Дмитриев, В. Е. Курочкин, 2023

РЕАЛИЗАЦИЯ АКУСТОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЯ. 2. ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МИКРОФИЛЬТРАЦИОННЫХ МЕМБРАН

Приведены методики измерения удельной электропроводности мембран, потенциалов течения и структурных параметров (объемной пористости и коэффициентов структурного сопротивления) микрофильтров. Вопросы, связанные с увеличением эффективности акустоэлектрического преобразования в электролитах, рассмотрены с использованием результатов измерений характеристик микрофильтров из боросиликатного стекловолокна (Whatman GF/A) в растворах NaCl. Полученные результаты призваны увеличить чувствительность гидрофона, основанного на применении электрокинетических эффектов.

Кл. сл.: потенциал течения, дзета-потенциал, электрокинетический радиус, двойной электрический слой, перекрытие двойных электрических слоев, чувствительность акустоэлектрического преобразования

ВВЕДЕНИЕ

В первой части настоящей работы [1] были рассмотрены особенности протекания электрокинетических явлений в условиях наложения на мембранную систему (пористая перегородка, разделяющая два раствора электролита одинакового химического состава) внешнего давления, в том числе влияние параметров системы — размера поровых каналов, концентрации и типа электролита — на измеряемые экспериментально величины потенциалов течения. Для проведения экспериментальных исследований потенциалов течения в мембранных системах были выбраны микрофильтры марки Whatman GF/A [2], измерения электрокинетических характеристик которых проводили в растворах хлорида натрия в интервале концентраций 10^{-3} – 10^{-1} М. Для расчета значений электрокинетических потенциалов необходимо было, кроме измерения потенциалов течения, провести также измерения удельной электропроводности мембран. Рассмотрим использованные методики измерений и полученные результаты.

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ УДЕЛЬНОЙ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ МЕМБРАН

Наиболее часто используемым методом является разностный метод измерения проводимости мембраны [3, с. 113–124], схема которого представлена на рис. 1.

Ячейка находится в равновесном термостатируемом растворе, измерения проводили при $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ на частоте 1 кГц (RCL измеритель Е-7-11). Сначала измеряется сопротивление ячейки без мембраны $R_{\text{я}}$, из величины которого можно найти площадь, через которую идет ток:

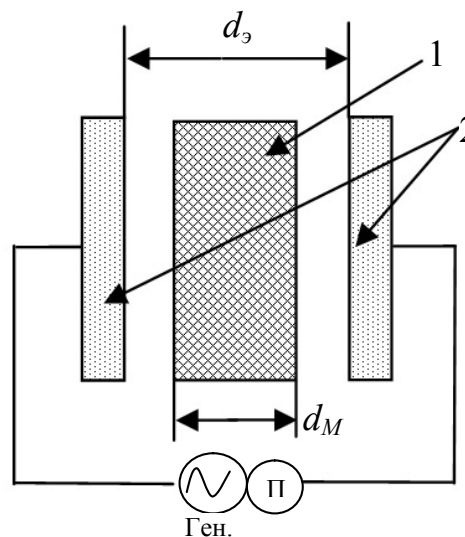


Рис. 1. Схема ячейки для измерения электропроводности мембран. 1 — мембрана, 2 — дисковые электроды, $d_{\text{э}}$ — расстояние между электродами, d_{M} — толщина мембраны, Ген. — генератор 1 кГц, П — RCL измеритель Е-7-11

$$A = d_{\Omega} / R_{\text{я}} \sigma_V \quad (1)$$

где d_{Ω} — расстояние между электродами. Затем мембрана, приведенная в равновесие с раствором, помещается между электродами и измеряется сопротивление ячейки с мембраной $R_{\text{я+М}}$, которое является суммой сопротивлений слоев раствора между мембраной и электродами R' и сопротивления мембраны R_M . В том случае, когда при внешнем мембраны в межэлектродное пространство сопротивление ячейки меняется менее чем на порядок, можно считать, что площадь, через которую идет ток, практически постоянна, и тогда можно найти удельную электропроводность мембраны σ_M по следующему уравнению [4]:

$$(\sigma_M)^{-1} = (R_{\text{я+М}} - R_{\text{я}}) \frac{A}{d_M} + (\sigma_V)^{-1}, \quad (2)$$

где d_M — толщина мембраны.

Для слабо заряженных мембран можно считать, что в 0.1 М растворе индифферентного электролита, в качестве которого обычно используют NaCl, электропроводность раствора в мембране практически совпадает с таковой в свободном растворе ($a = 1$), и из измерений в этом растворе можно найти коэффициент структурного сопротивления, показывающий вклад непроводящего скелета мембраны в ее проводимость:

$$\beta = \sigma_V / \sigma_M |_{c = 0.1 \text{ М}}. \quad (3)$$

Измерения электропроводности мембран при $c < 0.1$ М используют для нахождения коэффициентов эффективности, необходимых для корректного расчета электрокинетических потенциалов:

$$\alpha = \sigma / \sigma_V = \sigma_M \beta / \sigma_V. \quad (4)$$

Отметим, что при использовании уравнения (4) предполагается, что структура мембраны остается неизменной в исследуемом диапазоне концентраций электролита.

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ ПОТЕНЦИАЛОВ ТЕЧЕНИЯ

При наложении на капиллярно-пористую систему внешнего давления можно измерять либо ток течения, либо потенциал течения. В измерительной схеме в условиях стационарного состояния $I_s = I_V = I_G$, где I_G — ток, идущий через измерительный прибор.

Если мы хотим измерить потенциал течения, то необходимо использовать вольтметр с большим входным сопротивлением, которое должно быть

на несколько порядков больше, чем сопротивление мембранной системы. Тогда при параллельном подключении вольтметра ток через него I_G будет практически равен нулю, и мы будем измерять разность потенциала течения $\Delta\psi_s$. Измерительные электроды можно располагать на расстоянии нескольких см от мембраны.

Для измерения тока течения нужно последовательно к мембранной системе подключать гальванометр с очень низким входным сопротивлением, которое намного меньше, чем сопротивление мембраны, причем измерительные электроды (их делают перфорированными, чтобы они не мешали потоку жидкости) накладываются прямо на мембрану. В этом случае объемный омический ток будет намного меньше поверхностного, и гальванометр будет измерять ток течения I_s .

Как правило, измеряют разность потенциала течения, что методически намного проще, и, кроме того, при расчете электрокинетического потенциала по уравнению [1, (2)] необходимо знать площадь (А), через которую идет ток, что в реальных системах создает дополнительные сложности.

Разность потенциалов течения микрофильтрационных мембран измерялась в диапазоне внешних давлений 5–30 см рт. ст. Равновесные растворы с концентрациями 0.01 и 0.001 М предварительно фильтровали через такой же фильтр для удаления микрочастиц. Мембрана (диск) помещается на перфорированную непроводящую подложку, которая служит для создания механической прочности фильтрующего элемента, если мембрана не жесткая, то сверху она покрывается гладким перфорированным металлическим листом с большой площадью отверстий. Для предотвращения бокового обтекания раствора по контуру дисков на собранный трехслойный фильтрующий элемент надевается защитное резиновое кольцо. Собранный элемент фиксируется в обойме. В качестве измерительных электродов в растворах хлоридов используются обратимые хлор-серебряные электроды, потенциал асимметрии которых не превышает 1 мВ.

ИЗМЕРЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ МИКРОФИЛЬТРОВ WHATMAN GF/A

Фильтровальная бумага из микрофибры Whatman изготовлена из 100% боросиликатного стекловолокна.

Паспортные значения:

- размер пор 1.6 мкм;
 - скорость фильтрации — 62 Herzberg(s)
- (1 Herzberg(s) — это пропускание 100 мл воды

в 1 с при 20 °С через 10 см² фильтра при давлении 5 см водного столба).

Толщина сухого фильтра 260 мкм (0.26 мм).

Измерения электропроводности и потенциалов течения проводились на пакете из четырех фильтров, и самым трудно определяемым параметром оказалась толщина пакета, поскольку при контакте с электролитом мембрана набухает. Если мембраны находились в контакте с раствором порядка суток, то пакет из 4 набухших мембран имел толщину около 2.30 мм (образец 1). Пакет из 4 мембран, на котором измеряли удельную электропроводность материала в растворах NaCl, находился в контакте с электролитом 2 ч и имел толщину 1.78 мм (образцы 2–4).

Поскольку при расчете удельной электропроводности мембран знать толщину мембраны необходимо, а также для понимания того, насколько сами измерения электропроводности дают адекватные результаты, для пакета мембран весовым методом была оценена объемная пористость W — отношение объема пор к общему объему набухшей мембраны:

$$W \equiv \frac{V_{\text{пор}}}{V_M} = \frac{V_{\text{пор}}}{S_M d_M} = \frac{V_{\text{пор}}}{V_{\text{пор}} + V_{\text{матер}}} = \frac{(M_{\text{вл}} - M_{\text{сух}})}{(M_{\text{вл}} - M_{\text{сух}}) + (M_{\text{сух}} \rho_{\text{sol}} / \rho_{\text{mf}})}, \quad (5)$$

где $V_{\text{пор}}$, V_M , $V_{\text{матер}}$ — объемы пор, мембраны в целом, материала, из которого изготовлена мембрана, соответственно; S_M — площадь образца мембраны; $M_{\text{сух}}$ и $M_{\text{вл}}$ — массы сухого и влагонасыщенного образцов соответственно; ρ_{sol} — плотность раствора; ρ_{mf} — плотность материала фильтра. Сушка аккуратно вынутых из раствора образцов проводилась при 100 °С. Погрешность определения значений W не превышает 2%.

Определение объемной пористости мембранных материалов при анализе их транспортных характеристик проводят еще и потому, что этот

параметр связан с коэффициентом структурного сопротивления. Объемная пористость отражает пространство в мембране, доступное для фильтрации и прохождения тока, а коэффициент структурного сопротивления определяется той частью объема мембраны, которая недоступна для транспорта. Если придерживаться простейшей модели мембраны — цилиндрические капилляры одинакового радиуса, расположенные нормально к поверхности, то легко показать, что в том случае, когда жидкость и электрический ток протекают по одним и тем же порам (и электропроводности раствора в мембране и вне ее одинаковы, т.е. $\alpha = 1$), $\beta W = 1$. Если поры расположены наклонно к поверхности мембраны — длина поры l больше, чем толщина мембраны d_M , то можно ввести формальный коэффициент извилистости $K = l/d_M$. Для таких пор $\beta W = K^2$. Поэтому совместное определение величин β и W , с одной стороны, дает дополнительную информацию о структуре фильтра, а с другой стороны, является проверкой правильности использованных методик, поскольку βW не может быть меньше 1.

Определение величин W провели для пакета полностью набухших мембран (образец 1), пакета мембран, контактировавшего с 0.1 М раствором NaCl 2 ч (образец 2), и для пакетов мембран после измерений потенциалов течения в 0.01 и 0.001 М растворах NaCl (образцы 3-а и 4-а соответственно). Поскольку измерения потенциалов течения проводили при давлениях до 30 см рт. ст., то толщина пакета мембран, который находился под давлением в общей сложности до получаса, уменьшалась и составляла сразу после слива раствора 1.0–1.2 мм.

Используя уравнение (5), можно получить, что для образцов i и j разной толщины при постоянных площади S и объеме материала фильтра $V_{\text{матер}}$:

$$\frac{d_i}{d_j} = \frac{(1 - W_j)}{(1 - W_i)}. \quad (6)$$

Результаты определения толщин и пористостей образцов приведены в табл. 1.

Табл. 1. Структурные параметры пакета микрофильтров

Номер образца	d , мм	W	β	K
1	2.30	0.969	1.03	1.00
2	1.78	0.960*	1.08	1.02
3-а	1.20	0.940	—	—
4-а	1.00	0.927	—	—

* рассчитано по уравнению (6) с использованием толщин 1 и 2 образцов.

Табл. 2. Удельная электропроводность пакета микрофильтров (образцы 3-а и 4-а — это образцы 3 и 4 соответственно после измерений потенциала течения)

Номер образца	C, M	pH	d_M	$\sigma_Y, \text{Om}^{-1}\text{cm}^{-1}$	$\sigma_M, \text{Om}^{-1}\text{cm}^{-1}$	β	α
1	0.1	6.34	2.30	$9.581 \cdot 10^{-3}$	$9.322 \cdot 10^{-3}$	1.03	1.00
2	0.1	6.34	1.78	$9.529 \cdot 10^{-3}$	$8.837 \cdot 10^{-3}$	1.08	1.00
3	0.01	6.0	1.78	$1.069 \cdot 10^{-3}$	$1.045 \cdot 10^{-3}$	(1.08)	(1.06)
3-а	0.01	6.0	2.20	$1.073 \cdot 10^{-3}$	$1.141 \cdot 10^{-3}$	(1.03–1.08)	(1.10–1.15)
4	0.001	6.1	1.78	$1.200 \cdot 10^{-4}$	$1.468 \cdot 10^{-3}$	(1.08)	1.32
4-а	0.001	6.1	1.00	$1.254 \cdot 10^{-4}$	$2.026 \cdot 10^{-3}$	(1.03–1.08)	(1.66–1.74)

Из табл. 1 видно, что объемная пористость во всех случаях превышает 90%. То, что измеренные величины толщин мембран достоверны, подтверждается следующими соображениями. Если мы для образца 4-а рассчитаем его толщину из измерений толщины образца 1 и пористостей образцов 1 и 4-а или из толщины образца 3-а и пористостей образцов 3-а и 4-а, то мы получим $d_{4-а} = 1.0$ мм, совпадающее с измеренным.

Результаты определения удельных электропроводностей растворов и микрофильтров приведены в табл. 2. Видно, что коэффициенты структурного сопротивления, найденные для 0.1 М раствора, имеют разумный порядок, согласующийся с высокими значениями объемной пористости. Кроме того, самая влагонасыщенная мембрана (образец 1) имеет коэффициент извилистости, равный единице (табл. 1), что также говорит в пользу сделанных оценок величин структурных параметров. Уменьшение толщины фильтра до 1.78 мм (образец 2) приводит к небольшому росту величин β и K .

Если считать, что при постоянной толщине пакета коэффициент структурного сопротивления не меняется, то изменение концентрации раствора (образцы 3 и 4) приводит к небольшому росту величин α с разбавлением в соответствии с теоретическими представлениями. Измерение электропроводности пакета фильтров после измерений потенциала течения в 0.01 растворе (образец 3-а) проводили примерно через час после помещения пакета в раствор. Его толщина за это время воз-

росла с 1.2 мм до 2.2 мм. Измерение для образца 4-а было проведено практически сразу после помещения его в ячейку (через несколько минут и температура, при которой проводили все остальные измерения электропроводности, 20 °С еще не успела установиться), поэтому его толщина осталась той же, что и в конце измерений потенциала течения (1.0 мм). Из табл. 2 видно также, что величины удельных электропроводностей мембран σ_M для образцов после электрокинетических измерений несколько возрастают. Оценка коэффициентов эффективности с использованием найденного интервала значений β (снизу и сверху), приведенная в табл. 2, показывает, что в 0.01 М и 0.001 М растворах NaCl величины α имеют порядок 1.1 и 1.7 соответственно. Необходимо отметить, что эти значения α и β в нашем случае — уплотняющихся в процессе фильтрации пакетов микрофильтров — не соответствуют условиям измерений потенциалов течения, поскольку по мере уплотнения структуры фильтра будут расти как коэффициент структурного сопротивления, так и коэффициент эффективности вследствие уменьшения размеров поровых каналов.

Результаты измерений потенциалов течения приведены в табл. 3. Видно, что мембраны в исследованных растворах заряжены отрицательно. Анализ полученных в 0.1 М растворе результатов показывает, что при давлениях около 10 см рт. ст. при времени фильтрации не больше 30 с величины $\Delta\psi_s / \Delta p$ при подаче и спуске давления одинаковы, при более высоких давлениях наблюдается

спад абсолютных значений $\Delta\psi_s / \Delta p$. Снижение значений $|\Delta\psi_s / \Delta p|$ в 0.1 М растворе составило за время измерений 35% на подаче давления ($2.90 \cdot 10^{-2}$ – $1.89 \cdot 10^{-2}$) и 45% при спуске давления

($2.90 \cdot 10^{-2}$ – $1.58 \cdot 10^{-2}$). Причиной изменений потенциалов течения при росте внешнего давления в первую очередь может быть изменение структуры фильтра, но в концентрированном растворе этот фактор должен быть не столь значим.

Табл. 3. Потенциалы течения микрофильтров в растворах NaCl (значения $\Delta\psi_s / \Delta p$ приведены в том порядке, в котором проводили измерения)

Номер образца / $t, ^\circ\text{C}$	C, M	$\sigma_{\psi_s}, \text{Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$	$p, \text{см рт. ст.}$	$-\Delta\psi_s / \Delta p, \text{мВ}/(\text{см рт. ст.})$ (подача / спуск p)
2 / 23	0.1	$1.015 \cdot 10^{-2}$	9.7	$(2.90-2.90) \cdot 10^{-2}$
			14.0	$(2.90-2.00) \cdot 10^{-2}$
			20	$(2.25-2.00) \cdot 10^{-2}$
			9.5	$(2.42-2.42) \cdot 10^{-2}$
			14.8	$(2.36-2.30) \cdot 10^{-2}$
			19.6	$(2.30-1.94) \cdot 10^{-2}$
			30.4	$(2.14-1.61) \cdot 10^{-2}$
			9.7	$(1.86-1.86) \cdot 10^{-2}$
			30.4	$(1.81-1.58) \cdot 10^{-2}$
			14.6	$(1.78-1.64) \cdot 10^{-2}$
			9	$(1.89-1.89) \cdot 10^{-2}$
3 / 23.5	0.01	$1.131 \cdot 10^{-3}$	9.8	(0.495–0.495)
			14.2	(0.493–0.493)
			21.4	(0.505–0.477)
			29.4	(0.505–0.477)
			9.8	(0.490–0.469)
			20	(0.475–0.459)
			30	(0.490–0.469)
			10	(0.477–0.477)
			29.8	(0.463–0.459)
			14.5	(0.441–0.441)
			10	(0.450–0.450)

Табл. 3. Окончание

Номер образца / t , °С	C , М	σ_s , $\text{Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$	p , см рт. ст.	$-\Delta\psi_s / \Delta p$, мВ/(см рт. ст.) (подача / спуск p)
4 / 23.5	0.001	$1.269 \cdot 10^{-4}$	10	(4.220–4.220)
			15.1	(4.106–4.068)
			19.8	(3.990–3.990)
			20.0	(4.125–4.100)
			30.1	(4.219–4.178)
			20.0	(4.125–4.040)
			20.0	(3.950–3.817)
			15.0	(4.000–3.833)
			10.0	(3.922–3.863)
			5.4	(4.106–4.018)
			15.3	(3.856–3.758)
			20.4	(3.872–3.722)
			30.0	(3.900–3.867)
			30.3	(3.844–3.820)
10.2	(3.784–3.784)			

Второй причиной, наиболее часто проявляющейся для микрофильтров, является наличие микрочастиц в фильтруемом растворе, которые постепенно забивают фильтр, что и приводит к снижению значений $|\Delta\psi_s / \Delta p|$.

Поэтому более разбавленные растворы перед измерениями сначала фильтровали через пакет из двух фильтров, а потом уже использовали для электрокинетических измерений на образцах 3 и 4. Анализ полученных данных показывает, что обеспыливание растворов приводит к тому, что изменение значений $|\Delta\psi_s / \Delta p|$ за время фильтрации не превышает 9–12% на подаче и спуске давления соответственно. И эти изменения действительно могут быть связаны с изменениями структуры пакета микрофильтров под давлением — уменьшение размеров поровых каналов приводит в заря-

женной системе к изменениям электропроводности поровой жидкости: ее росту, что вызывает уменьшение измеряемой величины $|\Delta\psi_s / \Delta p|$.

Результаты расчета величин электрокинетических потенциалов приведены на рис. 2. Для расчета использовали максимальные значения $|\Delta\psi_s / \Delta p|$, полученные в начале измерений потенциалов течения, и интервал величин α , приведенных в табл. 2 для образцов 3-а и 4-а. Видно, что зависимость электрокинетических потенциалов $\zeta^0\alpha$, найденных с учетом поверхностной проводимости, практически линейна и удовлетворительно согласуется с теоретическими представлениями о структуре двойного электрического слоя, хотя величины $|\zeta^0\alpha|$ в 0.001 М растворе могут быть и несколько заниженными.

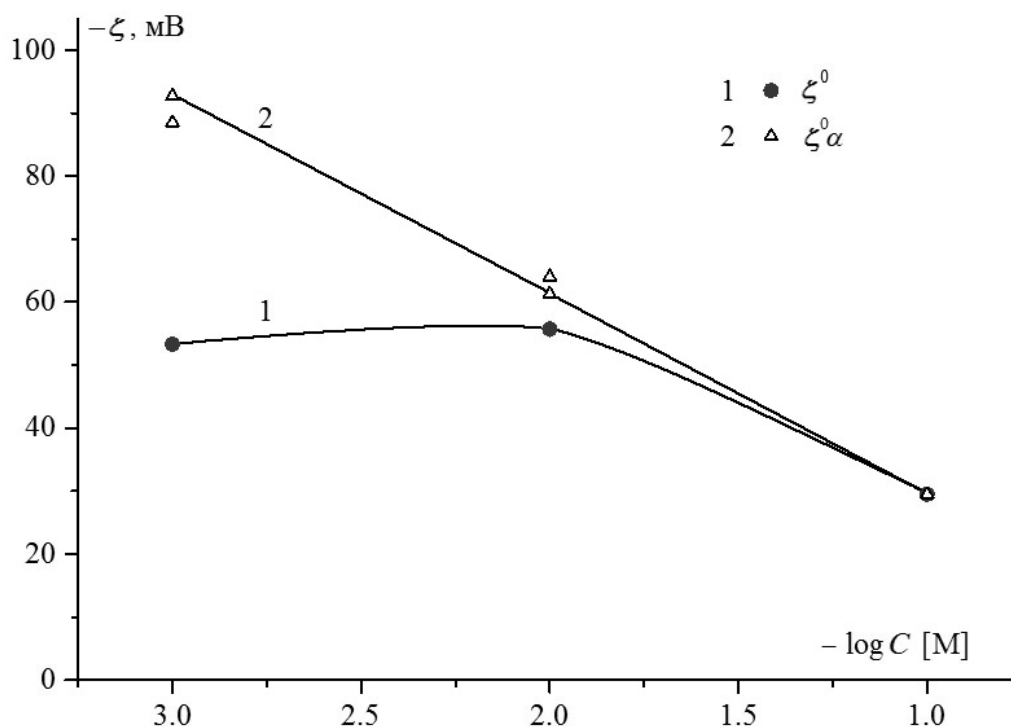


Рис. 2. Зависимость электрокинетического потенциала микрофильтров Whatman GF/A от концентрации растворов NaCl

РЕКОМЕНДАЦИИ ПО УВЕЛИЧЕНИЮ ЭФФЕКТИВНОСТИ АКУСТОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПРЕОБРАЗОВАНИЯ В ЭЛЕКТРОЛИТАХ

Поскольку показателем эффективности акустоэлектрического преобразователя является, в частности, его чувствительность, определяемая при доминировании объемной проводимости выражением [1, (4)], а при невозможности игнорирования поверхностной проводимости — выражением [1, (14)], то формально можно пользоваться этими зависимостями при определении характеристик мембран и электролитов. Так, из выражения [1, (4)] видно, что чувствительность преобразователя прямо пропорциональна относительной диэлектрической проницаемости раствора, величине ζ -потенциала и обратно пропорциональна динамической вязкости η и удельной проводимости σ раствора. В случае наличия поверхностной проводимости (выражение [1, (14)]) зависимость усложняется, но в целом остается похожей.

Кроме того, анализ имеющихся в коллоидно-химической литературе теоретических и экспериментальных результатов показывает, что для достижения максимальных величин измеряемых для

заряженных мембранных систем в водных растворах электролитов потенциалов течения $|\Delta\psi_s / \Delta p|$, необходимо учитывать следующие факторы. При наложении внешнего давления материал мембраны не должен деформироваться (сжиматься). Сжатие приводит к уменьшению размеров поровых каналов (сближению полимерных цепей для полимерных мембранных материалов), что может приводить к уменьшению абсолютных значений потенциалов течения. Если поверхностный заряд мембранного материала не зависит от состава жидкой фазы (материалы, заряд которых определяется наличием на поверхности поровых каналов практически всегда диссоциированных групп, например сульфогрупп), то измерения следует проводить в растворах индифферентного электролита, ионы которого взаимодействуют с поверхностью только за счет кулоновских сил. В первую очередь это 1:1-зарядные электролиты, и для достаточно широкого круга объектов в качестве такого электролита может быть выбран хлорид натрия. Если дисперсный материал, из которого сформирована пористая система, представляет собой ионный кристалл, поверхностный заряд которого определяется условиями синтеза, то в качестве индиффе-

рентных электролитов могут быть использованы 1:1-зарядные электролиты, не содержащие ионов, входящих в состав кристаллической решетки (или изоморфных с ними). Присутствие в растворе специфически сорбирующихся противоионов (многозарядные ионы, поверхностно-активные ионы) всегда вызывает преимущественное (по сравнению с индифферентным электролитом) заполнение штерновского слоя, приводящее к снижению $|\zeta|$ -потенциалов и, следовательно, к уменьшению значений $|\Delta\psi_s / \Delta p|$. Если заряд дисперсного материала определяется наличием на поверхности слабо диссоциирующих (амфотерных) групп, то величина заряда зависит от pH и ионной силы раствора. В этом случае в растворах индифферентных электролитов положения точки нулевого заряда (значение pH, при котором суммарный поверхностный заряд равен нулю — $pH_{ТНЗ}$) и изоэлектрической точки (значение pH, при котором электрокинетический потенциал равен нулю — $pH_{ИЭТ}$) практически совпадают, и проводить измерения следует при максимально возможном смещении от $pH_{ИЭТ}$. Для оксидных систем измерения можно также проводить и в растворах, содержащих потенциалопределяющие ионы. Если говорить об ионной силе электролита, то ее снижение в тех условиях, когда двойные электрические слои не перекрыты (размеры поровых каналов на 2–3 порядка превышают толщину диффузного слоя), приводит к максимально возможному для конкретной (по химическому составу) границы раздела фаз величинам $|\Delta\psi_s / \Delta p|$. Так, например, максимальные значения $|\zeta|$ -потенциалов (а значит, и максимальные значения $|\Delta\psi_s / \Delta p|$) для поверхности кварцевого стекла наблюдались для плоскопараллельного капилляра высотой 60 мкм в 10^{-5} М растворах HCl [5].

Поскольку реальные мембранные системы, как правило, полидисперсны, то важно, чтобы распределение пор по размерам было достаточно узким, т.е. чтобы вклад тонких пор в транспортные процессы был незначителен. Это важно еще и с той точки зрения, что влияние поверхностной проводимости на измеряемые величины потенциалов течения сказывается только в тонких порах (изменяемая величина $|\Delta\psi_s / \Delta p|$ уменьшается в α раз), хотя в очень разбавленных растворах даже в порах с микронными размерами значения коэффициентов эффективности α могут составлять 1.2–1.3.

ВЫВОДЫ

Приведены методики измерения удельной электропроводности мембран, потенциалов течения и структурных параметров микрофильтров — объемной пористости и коэффициентов структурного сопротивления. Полученные в 10^{-3} – 10^{-1} М растворах хлорида натрия результаты показывают, что для получения стабильных значений потенциалов течения, а следовательно, и для обеспечения стабильной работы акустоэлектрических преобразователей в жидкостях, необходимо использовать предварительно очищенные от микрочастиц растворы индифферентных электролитов. При использовании растворов, содержащих потенциалопределяющие ионы, необходимо проводить измерения вдали от изоэлектрической точки. Также необходимо использовать мембраны с неизменной (при воздействии внешнего давления) структурой порового пространства, причем с достаточно узким распределением поровых каналов по размерам. Полученные результаты призваны увеличить в конечном итоге чувствительность гидрофонов, основанных на применении электрокинетических эффектов.

Работа выполнена в ИАП РАН в рамках Государственного задания 075-00761-22-00 Министерства науки и высшего образования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ермакова Л.Э., Шарфарец Б.П., Дмитриев С.П., Курочкин В.Е. Реализация акустоэлектрического преобразователя. 1. Зависимость электрокинетических явлений в водных растворах электролитов от структуры мембранных материалов // Научное приборостроение. 2022. Т. 32, № 4. С. 20–34. URL: <http://iairas.ru/mag/2022/abst4.php#abst3>
2. Filter Papers and Membranes. Glass microfiber filters. URL: www.somatco.com
3. Григоров О.Н., Козьмина З.П., Маркович А.В., Фридрихсберг Д.А. Электрокинетические свойства капиллярных систем. М.–Л.: Изд-во АН СССР, 1956. 352 с.
4. Ермакова Л.Э., Волкова А.В., Антропова Т.В., Муртузалиева Ф.Г. Коллоидно-химические характеристики пористых стекол различного состава в растворах KNO_3 . 1. Структурные и электрокинетические характеристики мембран // Коллоид. журн. 2014. Т. 76, № 5. С. 594–601. DOI: 10.7868/S0023291214050073
5. Богданова Н.Ф., Сидорова М.П., Ермакова Л.Э., Савина И.А. Электрокинетические характеристики плавящего кварца в растворах 1:1, 2:1 и 3:1-зарядных электролитов // Коллоид. журн. 1997. Т. 59, № 4. С. 452–459. URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=14939421>

Санкт-Петербургский государственный университет (Ермакова Л.Э.)

Контакты: Шарфарец Борис Пинкусович, sharb@mail.ru

Институт аналитического приборостроения РАН, Санкт-Петербург (Шарфарец Б.П., Дмитриев С.П., Курочкин В.Е.)

Материал поступил в редакцию 07.10.2022

IMPLEMENTATION OF AN ACOUSTO-ELECTRIC CONVERTER. 2. ELECTROKINETIC CHARACTERISTICS OF MICROFILTRATION MEMBRANES

L. E. Ermakova¹, B. P. Sharfarets², S. P. Dmitriev², V. E. Kurochkin²

¹Institute of Chemistry of Saint Petersburg State University, Petergof, Russia

²Institute for Analytical Instrumentation of RAS, Saint Petersburg, Russia

The methods of measuring the specific electrical conductivity of membranes, flow potentials, and structural parameters (volumetric porosity and structural resistance coefficients) of microfilters are presented. Issues related to increasing the efficiency of acoustoelectric conversion in electrolytes are considered using the results of measurements of the characteristics of microfilters made of borosilicate glass fiber (Whatman GF/A) in NaCl solutions. The results obtained are intended to increase the sensitivity of the hydrophone based on the application of electrokinetic effects.

Keywords: flow potential, zeta potential, electrokinetic radius, electric double layer, electric double layers overlap, sensitivity of acoustoelectric, transformation of electrokinetic effects

INTRODUCTION

In the first part of this work [1] the characteristics of the electrokinetic phenomena that occur under conditions of external pressure application to the membrane system (a porous partition separating two electrolyte solutions of the same chemical composition) were considered, including the influence of system parameters — the size of pore channels, concentration and type of electrolyte — on the experimentally measured values of the flow potentials. For experimental studies of flow potentials in membrane systems, Whatman GF/A microfilters [2] were chosen, and their electrokinetic characteristics were measured in sodium chloride solutions in the concentration range 10^{-3} – 10^{-1} M. To calculate the values of the electrokinetic potentials, it was necessary, in addition to measuring the flow potentials, to also measure the specific electrical conductivity of the membranes. Consider the measurement methods used and the results obtained.

METHOD FOR MEASURING THE SPECIFIC ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF MEMBRANES

The most commonly used method is the difference method for measuring membrane conductivity [3, p. 113–124], the scheme of which is shown in Fig. 1.

Fig. 1. Scheme of a cell for measuring the electrical conductivity of membranes.
1 — membrane, 2 — disk electrodes, d_s — distance between electrodes, d_M — membrane thickness, Ген. — generator 1 kHz, П — RCL meter E-7-11

The cell is in an equilibrium thermostated solution, and the measurements were carried out at 20 °C at a frequency of 1 kHz (RCL meter E-7-11). First, the resistance of the cell without a membrane $R_{\text{я}}$ is measured, and based on this value, you can obtain the area through which the current flows:

$$A = d_3 / R_{\mathcal{R}} \sigma_V \quad (1)$$

where d_3 is the distance between the electrodes. Then the membrane, brought into equilibrium with the solution, is placed between the electrodes, and the resistance of the cell with the membrane $R_{\mathcal{R}+M}$ is measured. This resistance is the sum of the resistances of the solution layers between the membrane R' and the electrodes and the membrane resistance R_M . If the resistance of the cell changes by less than an order of magnitude when introducing the membrane into the interelectrode space, it can be assumed that the area through which the current flows is practically constant, and then the specific electrical conductivity of the membrane can be found using the following equation [4]:

$$(\sigma_M)^{-1} = (R_{\mathcal{R}+M} - R_{\mathcal{R}}) \frac{A}{d_M} + (\sigma_V)^{-1}, \quad (2)$$

where d_M is the membrane thickness.

For weakly charged membranes, it can be assumed that the electrical conductivity of the solution in the membrane practically coincides with that in a free solution ($\alpha = 1$) in the case of using a 0.1 M solution of an indifferent electrolyte, which is usually NaCl. Based on measurements in this solution, we can obtain the structural resistance coefficient, revealing the contribution of the non-conductive backbone of the membrane to its conductivity:

$$\beta = \sigma_V / \sigma_M |_{c=0.1M} \cdot \quad (3)$$

Measurements of the electrical conductivity of membranes at $c < 0.1$ M are used to obtain the efficiency coefficients necessary for the correct calculation of electrokinetic potentials:

$$\alpha = \sigma / \sigma_V = \sigma_M \beta / \sigma_V. \quad (4)$$

Note that when using the equation (4) it is assumed that the membrane structure remains unchanged in the investigated range of electrolyte concentrations.

METHOD FOR MEASURING FLOW POTENTIALS

When external pressure is applied to a capillary-porous system, either the flow current or the flow potential can be measured. In the measuring circuit under steady state conditions $I_s = I_V = I_G$, where I_G is the current flowing through the measuring device.

If we want to measure the current potential, then it is necessary to use a voltmeter with a large input resistance, which must be several orders of magnitude greater than the resistance of the membrane system.

When the voltmeter is connected in parallel, the current through it I_G will be practically equal to zero, and we will measure the potential difference of the flow $\Delta\psi_s$. Measuring electrodes can be placed at a distance of several cm from the membrane.

To measure the flow current, it is necessary to connect the membrane system in series with a galvanometer with a very low input resistance, that is much less than the resistance of the membrane, and the measuring electrodes (which are made perforated so that they do not prevent the fluid flow) are superimposed directly on the membrane. In this case, the volume ohmic current is much less than the surface current, and the galvanometer measures the flow current I_s .

As a rule, the subject to measure is the flow potential difference, which is methodically much simpler, and, in addition, when calculating the electrokinetic potential using the equation [1, (2)], it is necessary to know the area (A) through which the current flows, which creates additional difficulties in real systems.

The flow potential difference of microfiltration membranes was measured at external pressures ranging from 5–30 cm Hg. Equilibrium solutions with concentrations of 0.01 and 0.001 M were preliminary filtered through a similar filter to remove microparticles. The membrane (disk) is placed on a perforated non-conductive substrate, which serves to create the mechanical strength of the filter element. If the membrane is not rigid, then it is covered on top with a smooth perforated metal sheet with a large area of holes. To prevent lateral flow of the solution around the contour of the disks, a protective rubber ring is put on the assembled three-layer filter element. The assembled element is fixed in the holder. As measuring electrodes in chloride solutions, reversible chlorine-silver electrodes are used, the asymmetry potential of which does not exceed 1 mV.

MEASUREMENTS OF WHATMAN GF/A MICROFILTERS

Whatman Microfiber Filter Paper is made from 100% borosilicate glass fiber.

Passport values:

– 1.6 μm pore size;

– filtration rate: 62 Herzberg(s) (1 Herzberg(s) equals 100 ml of water passing for 1 s at 20 °C through a 10 cm² filter at 5 cm of water column pressure.

The thickness of the dry filter is 260 μm (0.26 mm).

Measurements of electrical conductivity and flow potentials were carried out on a package of four filters, and the thickness of the package turned out to be the most difficult parameter to determine, since the membrane swells upon contact with electrolyte. If the membranes were in contact with the solution for about

a day, then a package of 4 swollen membranes had a thickness of about 2.30 mm (sample 1). A package of 4 membranes, on which the electrical conductivity of the material was measured in NaCl solutions, was in contact with the electrolyte for 2 h and had a thickness of 1.78 mm (samples 2–4).

Because membrane thickness is required when calculating electrical conductivity of membranes, and understanding the adequacy of results of electrical conductivity measurements, the gravimetric method was used to estimate the bulk porosity W — the ratio of pore volume to total volume of the swollen membrane — for the membrane package:

$$W \equiv \frac{V_{\text{пор}}}{V_M} = \frac{V_{\text{пор}}}{S_M d_M} = \frac{V_{\text{пор}}}{V_{\text{пор}} + V_{\text{матер}}} = \frac{(M_{\text{вл}} - M_{\text{сух}})}{(M_{\text{вл}} - M_{\text{сух}}) + (M_{\text{сух}} \rho_{\text{sol}} / \rho_{\text{mf}})}, \quad (5)$$

where $V_{\text{пор}}$, V_M , $V_{\text{матер}}$ are the volumes of pores, membrane in general, the material from which the membrane is made, respectively; S_M is the area of the membrane sample; $M_{\text{сух}}$ and $M_{\text{вл}}$ are the masses of dry and moisture-saturated samples, respectively; ρ_{sol} is the density of the solution; ρ_{mf} is the density of the filter material. The samples, neatly removed from the solution, were dried at 100 °C. The error in determining the values of W does not exceed 2%.

The determination of the volumetric porosity of membrane materials in the analysis of their transport characteristics is also carried out because this parameter is related to the structural resistance coefficient. Volumetric porosity means the space in the membrane that is available for filtration and current flow, while the structural resistance coefficient is determined by the part of the membrane volume that is inaccessible for transport. When considering the simplest membrane model — cylindrical capillaries of the same radius located normally to the surface — it is simple to show that when liquid and electric current flow through the same pores (and the electrical conductivity of the solution inside and outside the membrane is the same, i.e. $\alpha = 1$) $\beta W = 1$. If the pores are inclined to the membrane surface — the pore length l is greater than the membrane thickness d_M , then we can introduce a formal tortuosity coefficient $K = l / d_M$. For such pores $\beta W = K^2$. Therefore, the joint determination of values of β and W , on the one hand, provides additional information about the filter structure, and on the other hand, it is a check of the correctness of the methods used, since βW cannot be less than 1.

The W values were determined for a package of completely swollen membranes (sample 1), a package of membranes that were in contact with a 0.1 M NaCl solution for 2 h (sample 2), and for membrane packages after measuring the flow potentials in 0.01 and 0.001 M NaCl solutions (samples 3-a and 4-a, respectively). Since the measurements of the flow potentials were carried out at pressures up to 30 cm Hg, the thickness of the membrane package, which was under pressure for a total of up to half an hour, decreased and amounted to 1.0–1.2 mm immediately after draining the solution.

Using equation (5), it can be obtained that for samples i and j of different thicknesses, while the area S and the volume of the filter material $V_{\text{матер}}$ are constant:

$$\frac{d_i}{d_j} = \frac{(1 - W_j)}{(1 - W_i)}. \quad (6)$$

The results of determining the thickness and porosity of the samples are given in Tab. 1.

Tab. 1. Structural parameters of the microfilter package

Tab. 1 shows that the volumetric porosity in all cases exceeds 90%. The fact that the measured values of the membrane thicknesses are reliable is confirmed by the following considerations. If we calculate the thickness of sample 4-a based on measurements of the thickness of sample 1 and the porosities of samples 1 and 4-a, or based on the thickness of sample 3-a and the porosities of samples 3-a and 4-a, then we get $d_{4-a} = 1.0$ mm, coinciding with the measured one.

The results of determining the specific electrical conductivity of solutions and microfilters are given in Tab. 2. It can be seen that the structural resistance coefficients obtained for the 0.1 M solution are of reasonable order, consistent with high values of volumetric porosity. In addition, the most moisture-saturated membrane (sample 1) has a tortuosity coefficient equal to 1 (Tab. 1), which also speaks in favor of the estimates made for the values of structural parameters. Reducing the filter thickness to 1.78 mm (sample 2) leads to a slight increase in the values of β and K .

Tab. 2. Electrical conductivity of the microfilter package (samples 3-a and 4-a are samples 3 and 4, respectively, after measurements of the flow potential)

If we assume that the structural resistance coefficient does not change with a constant package thickness, then changing the concentration of the solution (samples 3 and 4) results in a slight increase in the values of α with dilution in accordance with theoretical concepts. The measurement of the electrical conductivity of the filter package after measuring the flow potential in a 0.01 solution (sample 3-a) was carried out approximately 1 h after the package was placed in the solution. Its thickness during this time increased from 1.2 mm to 2.2 mm. Measurements for sample 4-a were carried out almost immediately after placing it in the cell (in a few minutes, thus the temperature at which all other electrical conductivity measurements were carried out (20 °C) had not yet been established), so its thickness remained the same as at the end of the measurements of the flow potential (1.0 mm). Tab. 2 shows the specific electrical conductivities of the membranes σ_M for the samples slightly increase after electrokinetic measurements. Evaluation of the efficiency coefficients using the obtained range of values of β (bottom and top), given in Tab. 2, shows that the values of α are of the order of 1.1 and 1.7, respectively, in 0.01 M and 0.001 M NaCl solutions. It should be noted that these values of α and β in our case — microfilter packs getting compacted during filtration — do not correspond to the conditions for measuring flow potentials, since as the filter structures become compact, both the structural resistance coefficient and the efficiency factor will increase due to the reduction in the size of the pore channels.

The results of the measurements of the flow potentials are given in Tab. 3. It can be seen that the membranes in the studied solutions are negatively charged. For pressures of about 10 cm Hg. and a filtration time of no more than 30 s, analysis of the results obtained in a 0.1 M solution shows that the values $\Delta\psi_s / \Delta p$ during the supply and release of pressure are the same. At higher pressures, a decrease in absolute values of $\Delta\psi_s / \Delta p$ is observed. The decrease in values of $|\Delta\psi_s / \Delta p|$ in 0.1 M solution was 35% during pressure supply ($2.90 \cdot 10^{-2} - 1.89 \cdot 10^{-2}$) and 45% during pressure release ($2.90 \cdot 10^{-2} - 1.58 \cdot 10^{-2}$).

Tab. 3. Flow potentials of microfilters in NaCl solutions (values $\Delta\psi_s / \Delta p$ are given in the order in which measurements were taken)

The reason for changes in the flow potentials with an increase in external pressure, first of all, may be a change in the filter structure, but in a concentrated solution this factor should not be so significant.

The second reason, most often manifested by microfilters, is the presence of microparticles in the filtered solution, which gradually clog the filter and lead to a decrease in the values of $|\Delta\psi_s / \Delta p|$.

Therefore, more dilute solutions were first filtered through two filters' bag before measurements, and then used for electrokinetic measurements on samples 3 and 4. An analysis of the data obtained shows that the dedusting of solutions leads to the fact that changes in values $|\Delta\psi_s / \Delta p|$ during the filtration time do not exceed 9–12% at the pressure supply and pressure release, respectively. These changes can indeed be attributed to pressure-induced changes in the structure of the microfilter package: a reduction in the size of the pore channels in a charged system leads to changes in the electrical conductivity of the pore fluid: its growth, which causes a decrease in the measured value $|\Delta\psi_s / \Delta p|$.

The results of calculating the values of electrokinetic potentials are shown in Fig. 2. For the calculation, we used the maximum values obtained at the beginning of the measurements of the flow potentials, and the range of values given in Tab. 2 for samples 3-a and 4-a. It can be seen that the dependence of the electrokinetic potentials $\zeta^0 \alpha$, that were obtained taking into account the surface conductivity, is practically linear and satisfactorily agrees with the theoretical concepts of the electric double layer structure, although the values $|\zeta^0 \alpha|$ in a 0.001 M solution can be somewhat underestimated.

Fig. 2. Dependence of the electrokinetic potential of Whatman GF/A microfilters on the concentration of NaCl solutions

RECOMMENDATIONS TO INCREASE EFFICIENCY OF ACUSTOELECTRIC CONVERSION IN ELECTROLYTES

Since the indicator of the efficiency of an acoustoelectric transducer is, in particular, its sensitivity, which is determined by the expression [1, (4)] when the bulk conductivity is dominant, and by the expression [1, (14)] when the surface conductivity cannot be ignored, these dependences can be used formally for the characterization of membranes and electrolytes. So, as a result of expression [1, (4)], the sensitivity of the transducer is directly proportional to the relative permittivity of the solution, the value of the ζ -potential and inversely proportional to the dynamic viscosity η and specific conductivity σ of the solution. In the case of the presence of surface conductivity

(expression [1, (14)]), the dependence becomes more complicated, but generally remains similar.

In addition, an analysis of the theoretical and experimental results available in the literature on colloid chemistry shows that a number of factors must be taken into account to obtain the maximum values of the flow potentials $|\Delta\psi_s / \Delta p|$, measured for charged membrane systems in aqueous solutions of electrolytes. When external pressure is applied, the membrane material must not deform (compress). Compression leads to a decrease in the size of the pore channels (the convergence of polymer chains in the case of polymeric membrane materials), which can lead to a decrease in the absolute values of the flow potentials. If the surface charge of the membrane material does not depend on the composition of the liquid phase (materials which charge is determined by the presence of almost always dissociated groups on the surface of pore channels, for example, sulfo groups), then measurements should be carried out in solutions of an indifferent electrolyte, in which ions interact with the surface only due to Coulomb forces. First of all, these are 1:1-charged electrolytes, and for a fairly wide range of objects, sodium chloride can be chosen as such an electrolyte. If the disperse material, from which the porous system is formed, is an ion crystal, the surface charge of which is determined by the synthesis conditions, then 1:1-charged electrolytes that do not contain ions that are part of the crystal lattice (or isomorphic with them) can be used as indifferent electrolytes. The presence of specifically sorbed counterions (multiply charged ions, surface-active ions) in the solution always causes predominant (when compared with an indifferent electrolyte) filling of the Stern layer, resulting in a decrease in $|\zeta|$ -potentials, and, consequently, in a decrease in values $|\Delta\psi_s / \Delta p|$. If the charge of a dispersed material is determined by the presence on the surface of weakly dissociating (amphoteric) groups, then the value of the charge depends on the pH and ion strength of the solution. In this case, in solutions of indifferent electrolytes, the positions of the zero charge point (the pH value at which the total surface charge is equal to zero — $\text{pH}_{\text{ТЗ}}$) and the isoelectric point (the pH value at which the electrokinetic potential is equal to zero — $\text{pH}_{\text{ИЭТ}}$) practically coincide, and measurements should be carried out at the maximum possible bias from $\text{pH}_{\text{ИЭТ}}$. For oxide systems, measurements can also be carried out in solutions containing potential-determining ions. If we talk about the ion strength of the electrolyte, then its decrease under conditions when the double electric layers are not overlapped (the dimensions of the pore channels exceed the thickness of the diffuse layer by 2–3 orders of magnitude) leads to the maximum possible values for a specific (in terms of chemical composition) phase bound-

dary $|\Delta\psi_s / \Delta p|$. For example, in 10^{-5} M HCl solutions [5], the maximum values of $|\zeta|$ -potentials (and hence the maximum values of $|\Delta\psi_s / \Delta p|$) for the surface of quartz glass were observed on a plane-parallel capillary 60 μm high.

Since real membrane systems are usually polydisperse, it is important that the pore size distribution be in a sufficiently narrow range; so that the contribution of fine pores to transport processes would be negligible. This is also important in the light of the fact that the effect of surface conductivity on the measured values of the flow potentials affects only thin pores (the measured value $|\Delta\psi_s / \Delta p|$ decreases α -fold), although in heavily diluted solutions, even in pores with micron sizes, the values of the efficiency coefficients α can be 1.2–1.3.

CONCLUSIONS

Methods for measuring the specific electrical conductivity of membranes, flow potentials, and structural parameters of microfilters — volumetric porosity and structural resistance coefficients — are presented. The results obtained in 10^{-3} – 10^{-1} M sodium chloride solutions show that in order to obtain stable values of flow potentials and, consequently, to ensure the stable operation of acoustoelectric transducers in liquids, it is necessary to use solutions of indifferent electrolytes previously purified from microparticles. When using solutions containing potential-determining ions, it is necessary to carry out measurements far from the isoelectric point. It is also necessary to use membranes with a constant (when exposed to external pressure) structure of the pore space, and a rather narrow range of distribution of pore channels by size. The results obtained are intended to ultimately increase the sensitivity of hydrophones based on electrokinetic effects.

REFERENCES

1. Ermakova L.E., Sharfarets B.P., Dmitriev S.P., Kurochkin V.E. [Implementation of an acousto-electric converter. 1. Dependence of electrokinetic phenomena on the structure of membrane materials in aqueous electrolyte solutions]. *Nauchnoe Priborostroenie* [Scientific Instrumentation], 2022, vol. 32, no. 4, pp. 20–34. DOI: 10.18358/np-32-4-i2034
2. SOMATCO. Filter Papers and Membranes. Glass microfiber filters. URL: www.somatco.com
3. Grigorov O.N., Koz'mina Z.P., Markovich A.V., Fridrichsberg D.A. *Elektrokineticheskie svoystva kapillyarnykh sistem* [Electrokinetic properties of capillary systems]. Moscow, Leningrad, Academy of sciences of the USSR, Publ., 1956. 352 p.

4. Ermakova L.E., Volkova A.V., Antropova T.V., Murtuzaliyeva F.G. [Colloidal and chemical characteristics of porous glasses of different composition in KNO_3 solutions. 1. Structural and Electrokinetic membrane characteristics]. *Kolloid. zhurn.* [Colloid. magazine], 2014, vol. 76, no. 5, pp. 594–601. DOI: 10.7868/S0023291214050073
5. Bogdanova N.F., Sidorova M.P., Ermakova L.E., Savina I.A. [Electrokinetic characteristics of fused quartz in solutions of 1:1, 2:1 and 3: 1-charge electrolytes]. *Kolloid. zhurn.* [Colloid. magazine], 1997, vol. 59, no 4, pp. 452–459.
URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=14939421>

Contacts: *Sharfarez Boris Pinkusovich*,
sharb@mail.ru

Article received by the editorial office on 07.10.2022