

Vergleichende Messungen des Zeta-Potentials von Faserstoffen durch Elektroosmose und Strömungsstrom/Strömungspotential*

Hans-Jörg Jacobasch^a, Günther Bauböck^b und Josef Schurz^b

^a Institut für Technologie der Polymere, Akademie der Wissenschaften der DDR,
Dresden, Deutsche Demokratische Republik

^b Institut für Physikalische Chemie, Universität Graz, A-8010 Graz, Österreich

(Eingegangen 28. Oktober 1985. Angenommen 19. November 1985)

Comparative Measurements of the Zeta-potential of Fibers by Electroosmosis and Streaming Current/Streaming Potential

An apparatus for the determination of zeta potential is described, which allows measurement of both streaming potential and streaming current as well as electroosmosis with one and the same fiber diaphragm with various electrodes (calomel, Ag/AgCl, palladium). Measurements with glass fibers, fibers of polyacrylonitrile and of polyester, and with cellulose pulp show that identical values for the electrokinetic parameters are obtained independent of voltage applied during electroosmosis resp. pressure difference during streaming measurements. This allows the conclusion that the zeta potential in dilute electrolyte solution is here an unequivocally determinable figure.

(Keywords: Zetapotential; Streaming potential; Streaming current; Electroosmosis; Fibers)

Einleitung

Das Zeta-Potential von Faserstoffen kann sowohl durch Strömungspotential/Strömungsstrom- als auch elektroosmotische Messungen bestimmt werden. Jede Meßmethode hat für spezielle Einsatzgebiete ihre Vorteile. Häufig wird jedoch die Vergleichbarkeit der nach den beiden Meßmethoden erhaltenen Ergebnisse angezweifelt.

* Herrn Prof. Dr. R. C. Schulz mit den herzlichsten Glückwünschen zum 65. Geburtstag gewidmet.

- Das Ziel der durchgeführten Arbeiten war es,
- die Vergleichbarkeit der genannten Meßprinzipien zu untersuchen,
 - die zu bevorzugenden Einsatzgebiete der beiden Meßprinzipien aufzufinden,
 - für spezielle Einsatzgebiete ein reproduzierbar arbeitendes Elektroosmose-Meßgerät zu entwickeln.

Methodik

Theoretisches Konzept

Aus der phänomenologischen Betrachtung der elektrokinetischen Erscheinungen ergibt sich, daß

$$\left[\frac{D}{U} \right]_{\Delta p = 0} = \left[\frac{I}{\Delta p} \right]_{\Delta U = 0} \quad (1)$$

wobei D = elektroosmotische Flüssigkeitsüberführung; U = Spannung; I = Strom; Δp = Druckdifferenz.

Das Zeta-Potential eines Kapillarbündels ergibt sich demzufolge zu

$$\zeta = \frac{I}{\Delta p} \cdot \frac{\eta}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0} \cdot \frac{l}{q} \quad (2)$$

bzw.

$$\zeta = \frac{D}{U} \cdot \frac{\eta}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0} \cdot \frac{l}{q} \quad (3)$$

wobei ε_0 = Influenzkonstante; ε = relative Dielektrizitätskonstante; η = dynamische Viskosität; l = effektive Länge und q = Querschnitt des Kapillarbündels.

Bei Gleichwertigkeit von Strömungspotential/Strömungsstrom und elektroosmotischen Messungen sollte daher an einem identischen Faserdiaphragma Gl. (1) erfüllt sein, wenn

- U den Spannungsabfall im Diaphragma bei elektroosmotischen Messungen darstellt,
- I den bei einer hydrostatischen Druckdifferenz Δp auftretenden Strömungsstrom verkörpert,
- bei der Messung die Bedingungen $\Delta p = 0$ bzw. $\Delta U = 0$ erfüllt sind.

Aufbau und Meßapparatur

Für die Messungen wurde eine Apparatur verwendet, die

- die Messung nach beiden Meßprinzipien an ein und demselben Faserdiaphragma erlaubt,
- für unterschiedliche Elektrodenpaare und verschiedene Auswerteverfahren anwendbar ist,

— die Messung von D bei vernachlässigbarer Druckdifferenz sowie die Messung des Kurzschlußstromes bei der Strömungsstrom-Messung gestattet.

Der Glaskörper der Meßzelle hat vier Öffnungen (2 Schliffhülsen NS 7 und 2 Schliffhülsen NS 10) (L in Abb. 1). An beiden Enden der Zelle sind Metallgewinde H angebracht, auf die die Überwurfmutter G geschraubt werden. Die Überwurfmutter G dichtet die Meßzelle und die Teflonhalte-

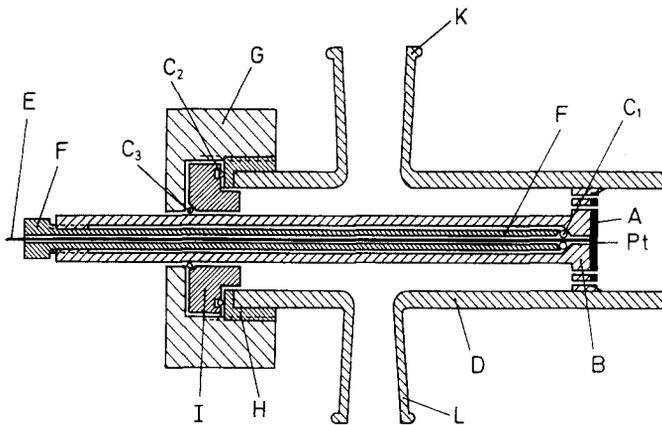


Abb. 1. Die Meßzelle

rung B mit den Elektroden A durch die Dichtungsringe C_2 und C_3 ab. Die Elektroden A sitzen auf dem Teflonstempel am Ende der Halterung B, ein kurzer Führungsstift gewährleistet, daß die Perforierung von Stempel und Elektrode übereinanderstehen und einen möglichst ungehinderten Flüssigkeitstransport zulassen. Die Schwierigkeit, die Elektrodenableitung E so zu dichten, daß ein Austausch der Elektroden jederzeit möglich ist, wurde so gelöst, daß der Dichtungsring C_1 direkt hinter dem Stempel durch eine lange, hohle Stellschraube F, in deren Innerem die Elektrodenableitung verläuft, gequetscht wird. Nach Lockern der Stellschraube F kann die Elektrode vorne herausgezogen und ausgetauscht werden.

Die Position der Elektrode in der Meßzelle kann durch Lockern der Überwurfmutter G verändert werden. Der größte mögliche Abstand beträgt ca. 9 cm.

Für Strömungsstrom/Strömungspotentialmessungen werden die beiden Schliffe NS 10 durch Glasstopfen verschlossen und die beiden Schliffe NS 7 mit dem Vorratsgefäß und dem Druckgeber verbunden (Abb. 2).

Bei elektroosmotischen Messungen mit Kalomelelektroden werden diese an den kleineren Schliffen angesetzt. Die Schliffe NS 7 sind so eng,

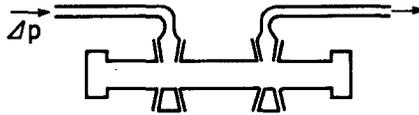


Abb. 2. Verwendung der Meßzelle zu Strömungsstrom, -potentialmessungen

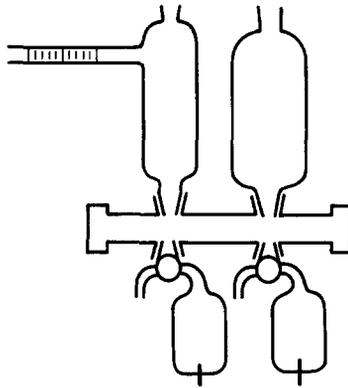


Abb. 3. Verwendung der Meßzelle zu elektroosmotischen Messungen mit Kalomelektroden

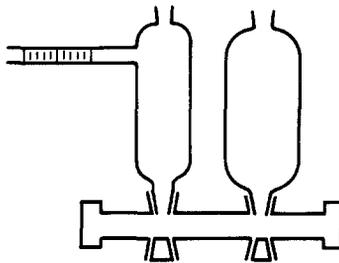


Abb. 4. Verwendung der Meßzelle zu elektroosmotischen Messungen mit Silber/Silberchlorid- oder Palladiumelektroden

daß keine Flüssigkeit austreten kann, wenn die offenen Schiffe senkrecht nach unten weisen. Dies erleichtert das Anbringen der Kalomelektroden in der Praxis. Die Ausgleichsgefäße mit der Meßkapillare stecken in den NS 10 Schliffen (Abb. 3).

Sollen Palladium- oder Silber/Silberchloridelektroden eingesetzt werden, brauchen nur die Kalomelektroden entfernt und durch Schliffstopfen ersetzt zu werden (Abb. 4). Dazu wurde die in Abb. 1 schematisch dargestellte Meßzelle verwendet. Sie stellt eine Weiterentwicklung der von

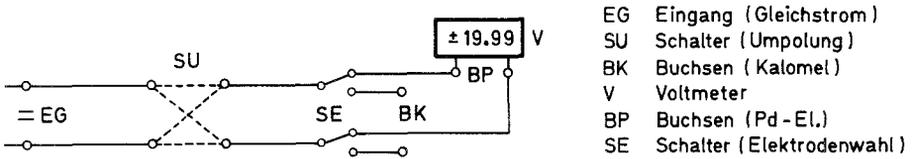


Abb. 5. Schaltplan des Elektrodenstromkreises des Elektroosmosegeräts

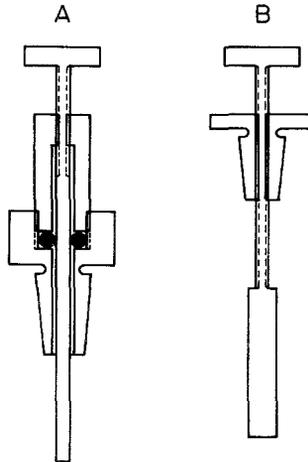


Abb. 6. Einstellschrauben zur Regulierung des Meniskus: a) für das linke Gefäß; b) für das rechte Gefäß

Erk [1] sowie *Schausberger* und *Schurz* [2] beschriebenen Zelle für die Strömungsstrom-Messung dar.

Der elektrische Schaltplan der Elektroosmose-Apparatur ist in Abb. 5 dargestellt.

Die Messung der elektroosmotischen Flüssigkeitsüberführung erfolgt durch die Bestimmung der Wanderungsgeschwindigkeit der Meßlösung in der graduierten Kapillare (s. Abb. 3). Hierzu wird der Meniskus mit Hilfe von zwei Stellschrauben, die auf die Ausgleichsgefäße gesteckt werden, auf den Anfang der Meßkapillare fixiert. Das für die Messung erforderliche hydrostatische Gleichgewicht zwischen Meßkapillare und den Ausgleichsgefäßen wird dadurch angezeigt, daß sich der Meniskus im stromlosen Zustand nicht bewegt und daß die Wanderungsgeschwindigkeit in beiden Stromrichtungen gleich ist. Gleichgewicht ist über die Stellschrauben auf den Ausgleichsgefäßen einstellbar. Dabei ist darauf zu achten, daß das linke Ausgleichsgefäß luftdicht verschlossen ist, das rechte dagegen für einen Druckausgleich offen bleibt. Die Stellschraube des rechten Gefäßes dient also lediglich zur Niveauregulierung (Abb. 6).

Die Messung des Strömungsstromes wird wie früher (vgl. [2]) vorgenommen.

Die Meßapparatur erlaubt insgesamt die Messung der elektroosmotischen Wanderungsgeschwindigkeit, des Strömungsstroms und des Strömungspotentials sowie die Bestimmung des Diaphragmawiderstandes (mit Hilfe einer Wheatstone-Brücke) nach der Beziehung

$$R = \frac{U_s/\Delta p}{I_s/\Delta p}$$

(U_s = Strömungspotential; I_s = Strömungsstrom), so daß sich insgesamt die in Tab. 1 aufgeführten Meß- und Auswertemöglichkeiten ergeben.

Gegenstand dieser Arbeit sind lediglich die Messungen zur Untersuchung der Potentialabhängigkeit der elektroosmotischen Flüssigkeitsüberführung sowie zum Vergleich der Koeffizienten

$$\left[\frac{D}{U} \right]_{\Delta p=0} \quad \text{und} \quad \left[\frac{I}{\Delta p} \right]_{\Delta U=0}$$

Weitere Untersuchungsergebnisse wurden in [3] publiziert.

Ergebnisse und Diskussion

Bestimmung des Quotienten D/U

Der durch Ablesen an der Meßkapillare beobachtete Volumenstrom ist mit Korrekturfaktoren zu versehen, die das Verhältnis der Meßkapillarenpermeabilität zur Diaphragmapermeabilität und die Rückströmung der Flüssigkeit während des Meßvorgangs berücksichtigen.

Hierfür wurde die folgende Beziehung abgeleitet (vgl. [4]):

$$D = \frac{V_M \cdot \Phi_D \cdot a}{1 - \exp \left\{ \frac{\Phi_D \cdot t \cdot a}{1 - \Phi_D/\Phi_K} \right\}} \quad (4)$$

$$a = \frac{\rho \cdot g}{r_G \cdot \eta \cdot \pi}$$

wobei V_M = zur Zeit t gemessene Volumenverschiebung; ρ , η = Dichte, Viskosität der Meßflüssigkeit; r_G = Radius des Ausgleichsgefäßes; g = Erdbeschleunigung; Φ_D = Permeabilität des Diaphragmas; Φ_K = Permeabilität der Meßkapillare.

Φ_K kann gemäß Gl. (6) bestimmt werden:

$$\Phi_K = \frac{\pi \cdot r_k^4}{8L} \quad (6)$$

(r_k = Kapillarradius; L = Länge des Flüssigkeitsfadens).

Tabelle 1. Übersicht über die Gleichungen zur Berechnung des Zeta-Potentials

Elektrokinetische Meßmethode	Auswertungsverfahren nach		
	Fairbrother and Mastin	Chang and Robertson	
Strömungsstrom, -potential	Strom	$\frac{I}{\Delta p} = \zeta \cdot \frac{\varepsilon \cdot \varepsilon_0}{\eta \cdot c_D}$	$\frac{I}{\Delta p} = \zeta \cdot \frac{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot Q_M}{\eta \cdot L_M} \cdot e^{-B \cdot d}$
	Spannung	$\frac{U}{\Delta p} = \zeta \cdot \frac{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot R_D}{\eta \cdot c_D}$	$\frac{U}{\Delta p} = \zeta \cdot \frac{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot R_D \cdot Q_M}{\eta \cdot L_M} \cdot e^{-B \cdot d}$
Elektrosmose	Strom	$\frac{D}{I} = \zeta \cdot \frac{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot R_D}{\eta \cdot c_D}$	$\frac{D}{I} = \zeta \cdot \frac{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot R_D \cdot Q_M}{\eta \cdot L_M} \cdot e^{-B \cdot d}$
	Spannung	$\frac{D}{U} = \zeta \cdot \frac{\varepsilon \cdot \varepsilon_0}{\eta \cdot c_D}$	$\frac{D}{U} = \zeta \cdot \frac{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot Q_M}{\eta \cdot L_M} \cdot e^{-B \cdot d}$

Φ_D wird experimentell aus der bei konstantem hydrostatischen Druck pro Zeiteinheit durch das Diaphragma durchtretenden Flüssigkeitsmenge bestimmt (Abb. 7) (vgl. [5]):

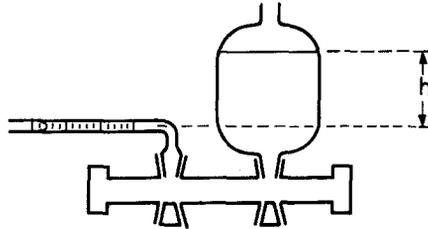


Abb. 7. Die Messung der Diaphragmapermeabilität

$$\Phi_D = \frac{V \cdot f}{t \cdot \Delta h} \quad (7)$$

wobei V = Flüssigkeitsvolumen; t = Zeit; Δh = Differenz des Flüssigkeitsniveaus gemäß Abb. 7; f = Umrechnungsfaktor = $1.0235 \cdot 10^{-2} \text{ cm} \cdot \text{s}$ bei 20°C .

Zur Bestimmung des elektroosmotischen Quotienten D/U für verschiedene Elektrodenpaare wurde D nach Gl. (4) ermittelt, der Spannungsabfall von Diaphragma U wurde im Falle von Palladium und Ag/AgCl-Elektroden direkt und für Kalomelektroden mit Hilfe von perforierten Platinelektroden, die das Diaphragma begrenzen, gemessen.

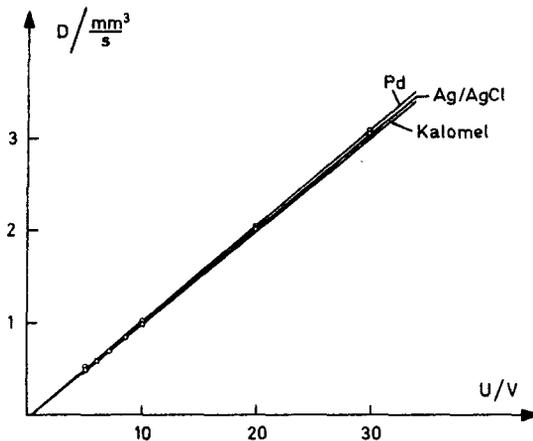


Abb. 8. Messung des Volumenstroms mit verschiedenen Elektroden

Die Messungen selbst wurden an einem Diaphragma von Polyacrylnitrilfasern in 10^{-4} n KCl-Lösungen vorgenommen. Aus den in Abb. 8 und Tab. 2 dargestellten Meßergebnissen geht hervor, daß die mit unterschiedlichen Elektrodenpaaren gemessenen Werte für D/U sehr gut übereinstimmen. Die maximale Abweichung beträgt nur ca. 1%. Es wird weiterhin ein

Tabelle 2. Die Bestimmung des Volumenstroms D_{EO} mit verschiedenen Elektroden

Elektrode	U/V	t_{obs}/s	$D_{EO}/\frac{mm^3}{s}$	$\frac{D_{EO}}{U}/\frac{mm^3}{U \cdot s}$
Ag/AgCl	5	20.53	0.4948	$r = 1.0000$
	10	10.14	0.9940	$a = -0.0291$
	20	4.98	2.016	$b = 0.1029$
	30	3.27	3.066	$U_0 = 0.28$ V
Pd	5	20.15	0.5059	$r = 1.0000$
	10	9.99	1.013	$a = -0.0159$
	20	4.92	2.049	$b = 0.1034$
	30	3.26	3.088	$U_0 = 0.15$ V
Kalomel	5	20.48	0.4979	$r = 0.9999$
	6	17.70	0.5988	$a = -0.0151$
	7	14.55	0.6978	$b = 0.1023$
	8.5	11.83	0.8565	$U_0 = 0.15$ V

ausgezeichneter linearer Zusammenhang zwischen D und U festgestellt, wobei die D vs. U Gerade jedoch nicht durch den Ursprung des Koordinatensystems verläuft. Das Auftreten der Restspannung U_0 von maximal 0.28 V ist möglicherweise auf eine Asymmetrie der verwendeten Elektroden zurückzuführen.

Vergleich von Elektroosmose- und Strömungsstrom-Messungen

Zur Bestätigung der in Gl. (1) enthaltenen Aussage wurden an identischen Faserdiaphragmen in 10^{-4} n KCl-Lösungen die Quotienten $I/\Delta p$ und D/U mit Hilfe von Ag/AgCl-Elektroden gemessen. Dabei wurden die in Abb. 9 dargestellten Ergebnisse erhalten.

Es ist ersichtlich, daß beide Meßgrößen nur geringfügig voneinander abweichen. Aus Tab. 3 geht hervor, daß diese Abweichungen unabhängig vom Faserstoff und von der Packungsdichte sind, d. h. sie sind auf unsystematische Meßfehler zurückzuführen.

Insgesamt wird also die bereits von *Biefer* und *Mason* [5] getroffene Aussage, daß auch an Faserdiaphragmen durch Elektroosmose- und Strömungsstrom-Messungen identische Werte erhalten werden, bestätigt.

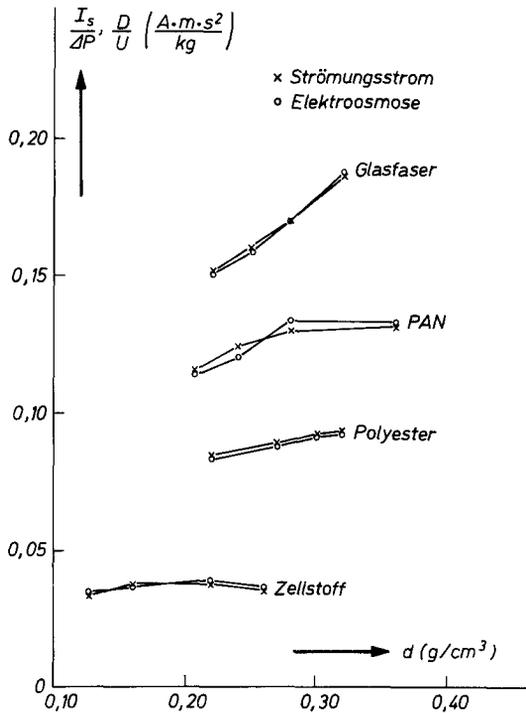


Abb. 9. Vergleich von Strömungsstrom und Elektroosmose für verschiedene Fasern und verschiedene Packungsdichten

Schlußfolgerungen

Aus den erhaltenen Meßergebnissen lassen sich die folgenden Schlüsse ziehen, die hinsichtlich der Aussagekraft elektrokinetischer Messungen an Polymeren von außerordentlicher Bedeutung sind:

— das Zeta-Potential ist zumindest in verdünnten Elektrolytlösungen eine eindeutig bestimmbare Größe,

— durch elektrokinetische Messungen wird unabhängig von der angelegten Spannung (für Elektroosmose) und der Druckdifferenz (im Falle von Strömungsmessungen) ein identischer Wert des Zeta-Potentials gemessen.

Dies deutet ebenso wie die Tatsache, daß elektroosmotische und Strömungsmessungen zum gleichen Ergebnis führen, darauf hin, daß das Zeta-Potential dem Potential an der Grenze starre/diffuse Doppelschicht, d. h. dem *Stern*-Potential entspricht.

Das Vorliegen von zwei Methoden, die die gleichen Meßergebnisse liefern, wirft die Frage nach dem günstigsten Anwendungsgebiet auf.

Tabelle 3. Prozentuelle Differenz zwischen $I/\Delta p$ und D/U bei verschiedenen Diaphragmadichten und -permeabilitäten von den vier untersuchten Fasern

Zellstoff			PAN		
$d/\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$	$10^{-6}\Phi_D/\text{mm}^3$	% Δ	$d/\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$	$10^{-4}\Phi_D/\text{mm}^3$	% Δ
0.127	8.05	+ 1.5	0.206	2.74	-1.3
0.167	7.11	+ 1.1	0.241	1.97	-2.6
0.215	4.03	-0.2	0.285	1.41	+ 3.0
0.269	2.24	-0.3	0.331	0.98	+ 1.0
PES			Glasfiber		
$d/\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$	$10^{-4}\Phi_D/\text{mm}^3$	% Δ	$d/\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$	$10^{-4}\Phi_D/\text{mm}^3$	% Δ
0.227	1.94	+ 0.9	0.224	3.73	-0.3
0.264	1.61	-2.0	0.251	3.26	-1.4
0.299	1.30	-1.5	0.288	2.75	+ 0.4
0.333	1.01	-2.2	0.335	2.29	+ 0.2

Hierzu läßt sich nach unseren Erfahrungen die folgende Aussage treffen:

Die Strömungspotential/Strömungsstrom-Methode unter Verwendung von Ag/AgCl-Elektroden ist wegen der durch die Automatisierbarkeit bedingten Vorzüge der schnelleren Meßwerterfassung und des höheren Bedienungskomforts die Methode der Wahl.

Die Elektrosmose muß jedoch angewendet werden im Falle

— sehr dichter Diaphragmen wie z. B. Asbest, Zellstoff, Membranen, biologische Substanzen,

— stärker konzentrierter Elektrolyte (Leitfähigkeit 1 m S), da hier die bei Strömungspotential/Strömungsstrom-Messungen auftretenden elektrischen Größen häufig zu klein sind, um reproduzierbar gemessen werden zu können,

— nicht neutraler Elektrolyte, da in diesem Falle Veränderungen an Ag/AgCl-Elektroden auftreten können,

— des Auftretens irreversibler Veränderungen der Proben infolge der Flüssigkeitsströmung (z. B. Ablösen von Präparationsmitteln von Faserstoffen).

Für elektroosmotische Messungen sollten vorrangig Palladiumelektroden verwendet werden, da sie die direkte Messung des Spannungsab-

falls im Diaphragma ermöglichen und auch in nichtneutralen Medien eingesetzt werden können.

Als günstigste Auswertemethode hat sich, wie bereits früher [3] publiziert, die Auswertung nach *Chang* und *Robertson* erwiesen. Mit Hilfe dieser Methode lassen sich die Zeta-Potentiale von beliebigen Faserstoffen reproduzierbar bestimmen.

Literatur

- [1] *Erk G* (1974) Dissertation TH Darmstadt
- [2] *Schausberger A, Schurz J* (1979) *Angew Makromol Chem* 80: 1—18
- [3] *Jacobasch H-J, Bauböck G, Schurz J* (1985) *J Colloid Polymer Sci* 263: 3—24
- [4] *Bauböck G* (1983) Dissertation Universität Graz
- [5] *Biefer G, Mason S* (1974) *J Colloid Sci* 9: 20