

Emil CHIBOWSKI
Andrzej WAKSMUNDZKI

Zakład Chemii Fizycznej
Instytutu Chemii UMCS w Lublinie

ZASTOSOWANIE POMIARÓW ELEKTROKINETYCZNYCH
DO BADANIA WŁASNOŚCI FILMÓW CIECZY ORGANICZNYCH
NA POWIERZCHNI MINERAŁÓW

Pomiary elektrokinetyczne często stosuje się w badaniach układów mineralnych. Wynika to między innymi ze stosunkowo prostych metod pomiarowych. Jednakże interpretacja uzyskiwanych wyników pomiarowych odnośnie stanu powierzchni ciała stałego często budzi szereg wątpliwości [1]. Mimo to wykazano, że we wszystkich efektach elektrokinetycznych podstawową rolę odgrywa potencjał dzeta [2, 3], czyli wielkość potencjału w płaszczyźnie poślizgu względem fazy objętościowej roztworu. Ważnym zagadnieniem jest więc umiejscowienie płaszczyzny poślizgu w obszarze podwójnej warstwy elektrycznej [3-6]. Przy stałym ciśnieniu, temperaturze i potencjale chemicznym składników w układzie, nadmiar ładunku w fazie stałej σ_s , i przeciwny mu co do znaku w roztworze σ_r , wyznaczany jest pochodną napięcia międzyfazowego γ względem potencjału elektrody (równanie Lippmanna) [7]:

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial E}\right)_{p,T,u} = -\sigma_s = \sigma_r \quad (1)$$

Układ taki nie osiąga równowagi elektrochemicznej i określany jest jako polaryzowalny.

Przyjmując, że przykładany poprzez granicę faz potencjał E powoduje zmianę napięcia Galvani'ego $\Delta\phi$, równanie Lippmanna można powiązać z równaniem Younga - Dupre:

$$\left\{ \frac{\partial (\gamma_{sv} - \gamma_{sl})}{\partial (\Delta\phi)} \right\}_{p,T,u} = \gamma_{lv} \left\{ \frac{\partial (\cos \theta)}{\partial (\Delta\phi)} \right\}_{p,T,u} = \sigma_{sl} - \sigma_{sv} \quad (2)$$

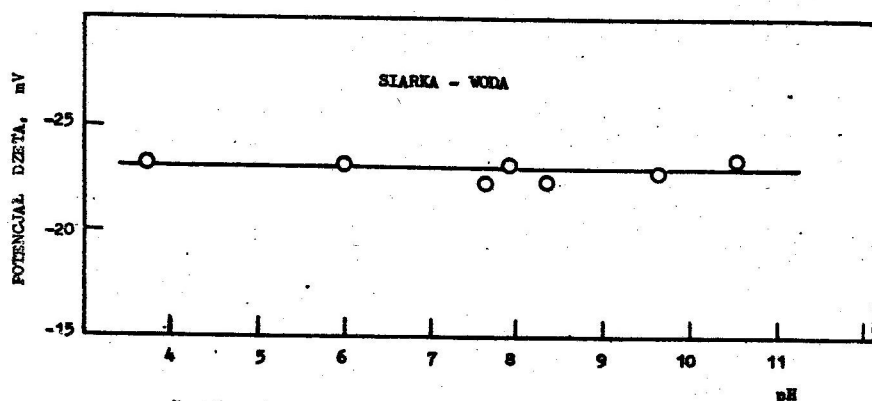
w którym indeksy s , l , v - oznaczają odpowiednio: ciało stałe, ciecz i parę cieczy, a θ jest kątem zwilżania.

Holly [8] sugeruje, że dla dielektryków, przy niskim stężeniu elektrolitu nie zawierającego jonów potencjałotwórczych, potencjał dzeta można uznać jako niezależną zmienną, proporcjonalną do potencjału powierzchniowego. Z równania (2) wynika, że w takich układach zmiany potencjału dzeta powinny być związane ze zmianami swobodnej energii powierzchniowej ciała stałego, która zmienia się na przykład w wyniku pokrywania powierzchni tego ciała filmem cieczy organicznej. Zmiany ładunku elektrycznego mogą tu wynikać z efektów polaryzacyjnych. Pomiar potencjału dzeta w wodzie powinien więc dostarczyć informacji o zmianach energetycznych powierzchni ciała stałego.

Tego typu badania rozpoczęto kilka lat temu w Zakładzie Chemii Fizycznej UMCS w Lublinie [9-14]. Część z nich omówiona będzie poniżej.

Badania na siarce i teflonie

Przeprowadzono pomiary potencjału dzeta siarki i teflonu, których suchą powierzchnię zwilżano przez imersję n -alkanem lub n -alkoholem [9,10]. Zwilżone próbki badanych ciał posiadały konsystencję "wilgotnego proszku" i przed pomiarem przemywano je znaczną ilością wody (ok. 4-5 dm³) dwukrotnie destylowanej, w celu odmycia "nadmiaru" węglowodoru lub alkoholu. Potencjał dzeta wyznaczano metodą potencjału przepływu w wodzie dwukrotnie lub trójkrotnie destylowanej. Wcześniej zbadano wpływ pH wody na potencjał dzeta siarki. Stwierdzono że w zakresie pH = 4 - 10 potencjał ten jest praktycznie stały, co ilustruje rys.1. Dlatego też, jeżeli po-

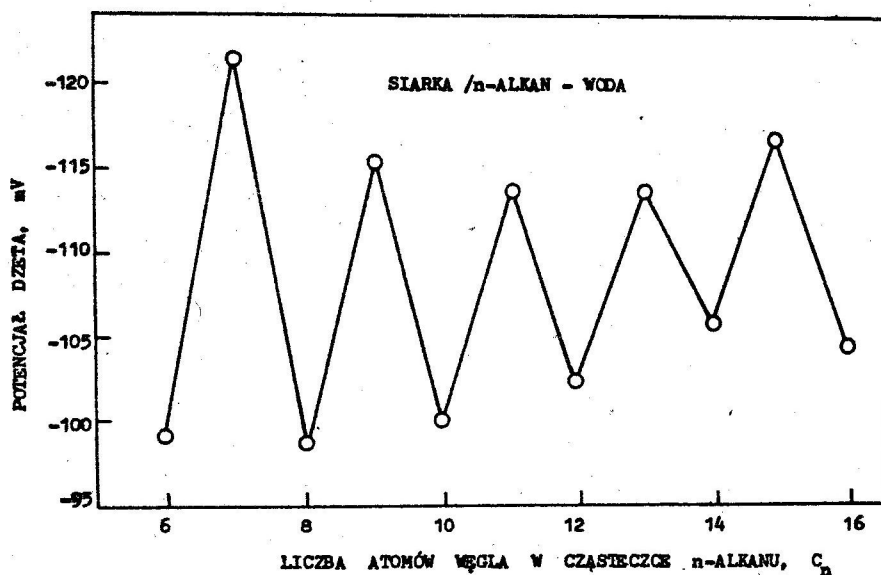


Rys. 1. Zależność potencjału dzeta siarki od pH

tencjał dzeta siarki zmienia się po zwilżeniu jej powierzchni węglowodorem lub alkoholem, to można uznać, że przyczyną tego jest obecność filmu tych cieczy.

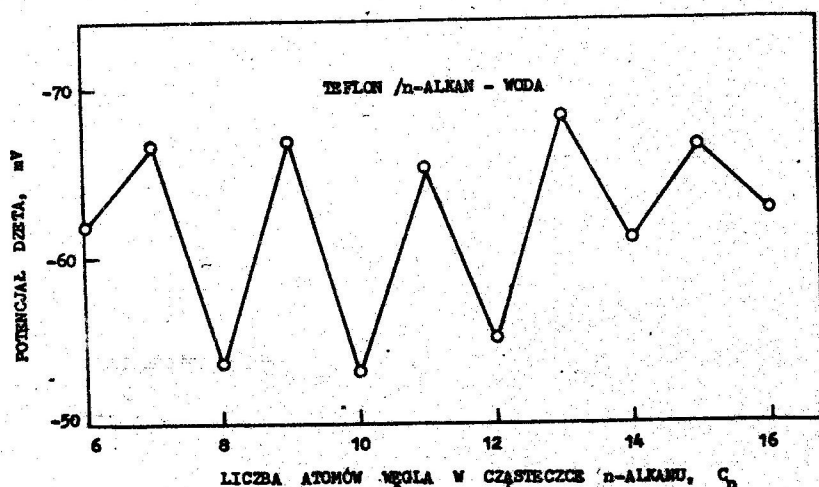
Interesujący jest również wpływ pH na potencjał elektrokinetyczny węglowodoru. Parreira i Schulmann [15] określili metodą potencjału potencjał dzeta parafiny, który w przedziale pH 6 - 10 jest stały w zakresie 2 mV i wynosi -28 - 30 mV. Poniżej pH = 5 ujemny potencjał maleje i w kwaśnych roztworach przybiera niewielkie wartości dodatnie (ok. + 10 mV). Autorzy wnioskują, że jony OH^- adsorbują się preferencyjnie na atomach wodoru w łańcuchach węglowodorowych parafiny. Ze wzrostem stężenia jonów H^+ zachodzi również adsorpcja tych jonów na atomach węgla. Do podobnych wniosków dochodzi także Aronson i wsp. [16] na podstawie pomiarów ruchliwości elektroforetycznej kropelek tetradekanu w wodzie o zmiennej wartości pH. W tym przypadku jednak, wartość ujemnego potencjału dzeta zmienia się z -20 mV do -60 mV, przy zmianie pH od 6 do 9.

Własności badanych przez nas filmów mogą różnić się od własności danego węglowodoru w fazie objętościowej, ponieważ filmy te znajdują się w polu sił ciała stałego. Uzyskane wyniki zmian potencjału dzeta siarki zwilżonej n-alkanami przedstawia rys. 2, a teflonu zwilżonego tymi węglowodoraми - rys. 3. Na rys. 4 zilustrowano natomiast zmiany potencjału dzeta siarki zwilżonej n-alkoholami. Na rysunkach tych potencjał dze-

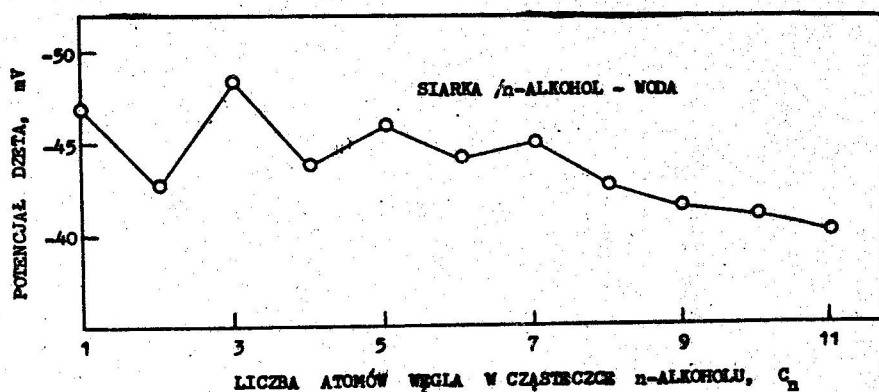


Rys. 2. Zmiany potencjału dzeta siarki w zależności od liczby atomów węgla w cząsteczce n-alkanu.

ta przedstawiono jako funkcję długości łańcucha n-alkanu lub n-alkoholu. Jak widać, we wszystkich przypadkach zachodzi skokowa zmiana potencjału z długością łańcucha, z tym, że dla alkoholi ten skokowy charakter staje się coraz mniejszy powyżej 7 atomów węgla. Parzystej liczbie atomów



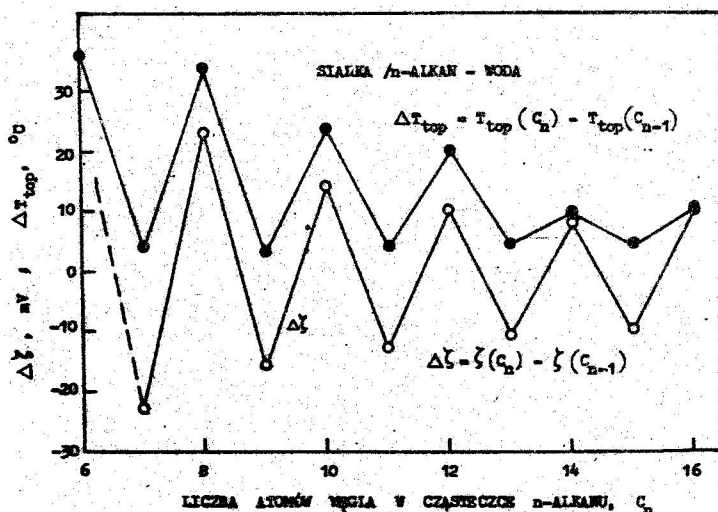
Rys. 3. Zmiana potencjału dzeta teflonu w zależności od liczby atomów



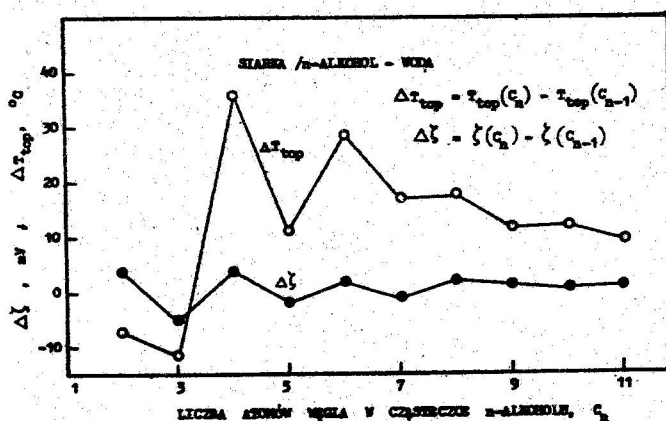
Rys. 4. Zmiana potencjału dzeta siarki w zależności od liczby atomów węgla w cząsteczce n-alkoholu

węgla w cząsteczce odpowiadają mniejsze zmiany potencjału dzeta. Obserwowany przebieg zmian potencjału podobny jest do zmian temperatur topnienia tych węglowodorów lub alkoholi. W przypadku n-alkanów stwierdzono że w podobny sposób zmieniają się kąty zwilżania pęcherzyka powietrza

na siarce zwilżonej tymi n-alkanami [17,18], a nawet czas retencji w kolumnie z glikolu polietylenowego [19]. Na rys. 5 i 6 pokazano omawiane korelacje pomiędzy zmianami potencjału dzeta siarki zwilżonej n-alkanami (rys. 5) lub n-alkoholami (rys. 6) i temperaturami topnienia tych cieczy. W celu uzyskania lepszej przejrzystości, na rysunkach naniesiono różnice temperatur topnienia dwu kolejnych homologów względem liczby atomów węgla w cząsteczce i analogicznie zmiany różnic potencjału dzeta. Szczególnie dobrą korelację widać w przypadku węglowodorów (rys. 5).



Rys. 5. Zależność $\Delta \zeta$ i ΔT_{top} od liczby atomów węgla w cząsteczce n-alkanu dla układu siarka /n-alkan



Rys. 6. Zależność $\Delta \zeta$ i ΔT_{top} od liczby atomów węgla w cząsteczce n-alkoholu dla układu siarka /n-alkohol

Warto również zwrócić uwagę na fakt, że mimo całkowitej rozpuszczalności w wodzie kilku pierwszych z serii alkoholi, na powierzchni siarki pozostaje film po przemyciu próbek wodą. Świadczy o tym wzrost ujemnego potencjału dzeta siarki z ok. -24 mV (rys. 1) do ok. -45 mV (rys. 3).

Na podstawie omówionych wyników można zatem wnioskować, że w zmianach potencjału dzeta odzwierciedlają się własności molekularne cząsteczek n-alkanów i n-alkoholi. Potwierdzeniem tego wniosku są również zmiany napięcia powierzchniowego n-alkanów. W temperaturze 20°C zmienia się ono monotonicznie do dodekanu, natomiast w pobliżu temperatur ich topnienia zmiany napięcia z długością łańcucha są skokowe [18]. Ponieważ pomiary prowadzono w 20°C , a zmiany potencjału dzeta podobne są do zmian napięcia powierzchniowego w pobliżu temperatur topnienia, sugeruje to, że struktura filmu n-alkanów na siarce może być podobna do węglowodoru w stanie stałym. Podobne wnioski odnośnie struktury tych filmów wy prowadził Jańczuk i Waksmundzki [18] na podstawie pomiarów kąta zwilżania. Mniejszy wpływ filmu n-alkanu na zmianę potencjału dzeta teflonu (rys. 3) niż siarki (rys. 2) wynika zapewne z różnicy swobodnej energii powierzchniowej tych ciał, która dla teflonu wynosi około $18\text{--}25$ erg/cm² (mJ/m^2), a dla siarki $100\text{--}140$ erg/cm². Stąd też zmiany energetyczne w filmie na teflonie będą znacznie mniejsze niż na siarce. Jednakże typ oddziaływań w obu przypadkach jest natury dyspersyjnej, dlatego też charakter zmian potencjału z długością łańcucha n-alkanu jest podobny.

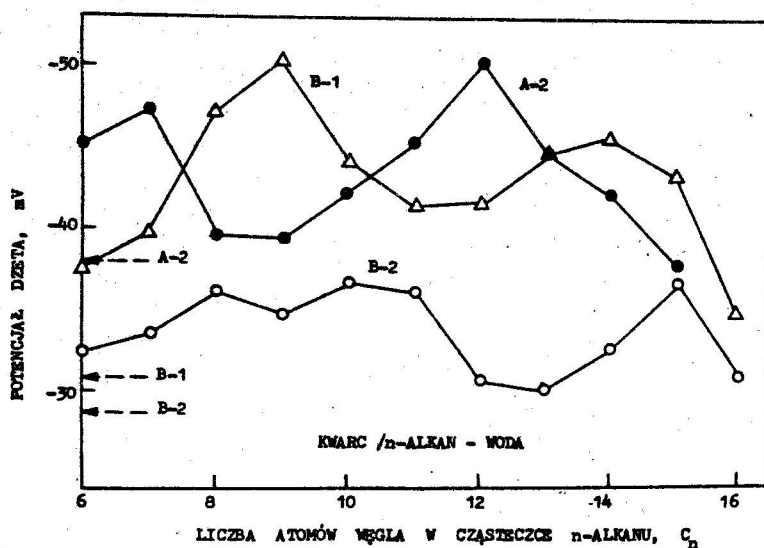
Badania na kwarcu

Wykonano analogiczne jak dla siarki i teflonu badania na trzech próbkach kwarcu, który pochodził z dwu źródeł. Poniżej zestawiono charakterystykę tych próbek.

Kwarc z Olesznej Podgórskiej - próbka kwarcu (A-2) poddana była wcześniej procesowi oczyszczania [20], czystość tego kwarcu wynosiła powyżej 99,99 %. Przed pomiarami działano nań roztworem HCl, przemywano wodą do zaniku reakcji na jony Cl^- , ogrzewano w 480°C przez 5 h a następnie w 800°C przez 2 h i przechowywano w eksykatorze. Kwarc brazylijski (do celów optycznych) - próbkę o ziarnach poniżej 0,06 mm rozdrabniano "na mokro" w moździerzu, ogrzewano w 480°C przez 5 h i przechowywano w wodzie (kwarc B-1). Drugą część tej próbki rozdrabniano w stanie suchym, po czym ogrzewano jak powyżej i przechowywano w eksykatorze (kwarc B-2).

Kwarc A-2 stosowany był do pomiarów metodą potencjału przepływu, a kwarc B-1 i B-2 - do pomiarów metodą mikroelektroforezy.

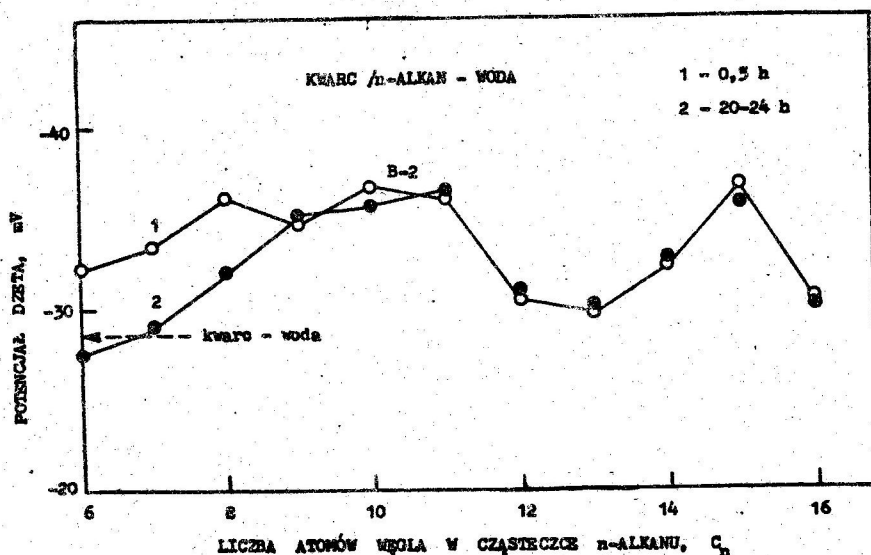
Na rys. 7 pokazane są zmiany potencjału dzeta badanych próbek jako funkcja długości łańcucha n-alkanu tworzącego film. Dla każdej próbki przebieg zmian potencjału jest inny, co prawdopodobnie wynika z różnego sposobu przygotowania próbek do pomiarów. Ogrzewanie kwarcu powoduje wzrost hydrofobowego charakteru powierzchni poprzez zmianę wzajemnego stosunku liczby powierzchniowych miejsc polarnych, jonogennych i oddziaływujących siłami dyspersyjnymi. Liczba tych miejsc może być różna w każdej z badanych próbek. Wpływa to na strukturę filmu i w konsekwencji na wartość potencjału dzeta. Pewnym potwierdzeniem tego wniosku mogą być również wyniki dla kwarcu B-1 i B-2, które wyznaczono tą samą metodą (mikroelektroforezy), a mimo to zmiany potencjału nie przebiegają w podobny sposób. Różnice w zmianach potencjału dla kwarcu A-2 i B-1 oraz B-2 mogą wynikać także z faktu, że w przypadku tych drugich, po zwilżeniu węglowodorem nie przemywano ich wodą ze względu na duże rozdrobnienie. Pomiary te przeprowadzano po upływie 0,5 h od chwili przygotowania suspensji kwarcu, na frakcji która w tym czasie nie uległa sedimentacji.



Rys. 7. Zmiana potencjału dzeta trzech różnych próbek kwarcu w zależności od liczby atomów węgla w cząsteczce n-alkanu

Badane filmy n-alkanów prawdopodobnie zaadsorbowane są przynajmniej na statystycznej monowarstwie wody obecnej na powierzchni kwarcu, co wynika ze stosowanych warunków doświadczalnych. W celu określenia stabilności badanych filmów przeprowadzono pomiary potencjału dzeta na tych samych suspensjach kwarcu B-2, ale po upływie 20-24 h od chwili ich

przygotowania. Uzyskane wyniki pokazano na rys. 8, na którym naniesiono również wartości wyznaczone po upływie 0,5 h od przygotowania suspensji. Widać że począwszy od nonanu potencjał dzeta nie zmienia się w badanym czasie, co przemawia za stabilnością filmów węglowodorów o łańcuchu



Rys. 8. Zmiana potencjału dzeta kwarcu w zależności od liczby atomów węgla w cząsteczce n-alkanu dla kwarcu po różnych czasach

dłuższym niż 8 atomów węgla w cząsteczce [16]. W przypadku heksanu i heptanu, potencjał dzeta po 20-24 h zbliża się do wartości potencjału "czystego" kwarcu, co świadczy o odmywaniu się filmu tych n-alkanów. Wynika to prawdopodobnie ze znacznej ich lotności w temperaturze 20°C.

Badania korelacji zmian potencjału dzeta i swobodnej energii powierzchniowej ciała stałego.

W tej części omówione będą badania, których celem było wyznaczenie swobodnej energii dyspersyjnej ciała stałego z doświadczalnej zależności: potencjał dzeta - objętość filmu n-alkanu [10-12]. Przesłanki dla takiej możliwości wyznaczania swobodnej energii powierzchniowej wynikają z zależności omówionych we wstępie oraz z wyników przedstawionych w poprzednich częściach pracy.

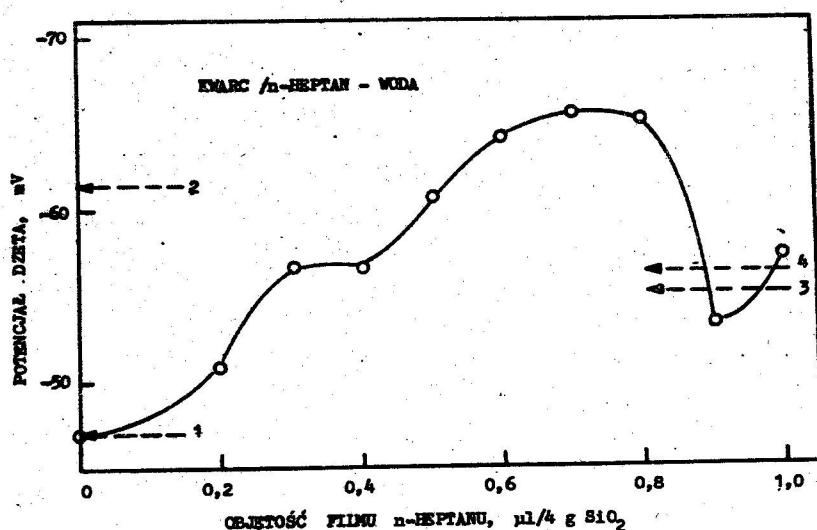
W celu wyznaczenia wartości ciśnienia filmu π zastosowano równanie adsorpcji Gibbsa, które po raz pierwszy wykorzystane było do tego celu przez Banghama i Razouka [21]. Przyjmując że w badanych układach potencjał dzeta jest parametrem adsorpcyjnym [8], po wprowadzeniu go w miej-

sce ciśnienia adsorbentu, równanie to przybiera postać;

$$\pi = \gamma_s - \gamma_{sf} = -\frac{RT}{V_0 A} \int_{\zeta_0}^{\zeta} v \cdot d \ln \zeta \quad (3)$$

gdzie: $\gamma_s - \gamma_{sf}$ - obniżka swobodnej energii powierzchniowej ciała stałego spowodowana filmem n-alkanu, V_0 - objętość molowa n-alkanu, A - powierzchnia próbki, ζ_0 - potencjał dzeta "czystej" powierzchni ciała stałego w wodzie, ζ - potencjał dzeta powierzchni pokrytej filmem o objętości v , R, T - mają zwykłe znaczenie.

Ponieważ opracowano [9-11] metodykę ilościowego nanoszenia n-alkanu na próbki badanego ciała stałego, umieszczonego w szklanej ampułce, możliwe było wyznaczenie zależności: objętość filmu - potencjał dzeta.



Rys. 9. Zmiany potencjału dzeta kwarcu w zależności od objętości filmu n-heptanu na kwarcu.

Na rys. 9 pokazano taką zależność wyznaczoną dla kwarcu zwilżanego n-heptanem. Potencjał dzeta wyznaczano metodą potencjału przepływu. Próbki kwarcu w ampułkach zwilżano znanymi objętościami heptanu przy pomocy mikrostrzykawki i wylot ampulek szybko zatapiano w płomieniu palnika. Następnie ogrzewano je w 120°C przez 2 h i po ochłodzeniu mierzono potencjał dzeta w wodzie. Próbek tych nie przemywano dużą ilością wody, a jedynie niezbędną do usunięcia powietrza z membrany w aparacie pomiarowym (ok. 0,5 dm³). Na rys. 9 zaznaczono również potencjał dzeta: 1/ "czystego" kwarcu w wodzie trójкратно destylowanej, 2/ "czystego" kwarcu w wo-

Omówione badania nadal są kontynuowane na innych układach. Mają one na celu uzyskanie pełniejszych informacji o przydatności tej metody do wyznaczania zmian energetycznych na powierzchni ciał stałych, a także bliższe poznanie mechanizmu zmian potencjału dzeta, który prawdopodobnie związany jest z efektami polaryzacji orientacji dipoli wody.

LITERATURA

1. Cook M.A., w "Hydrophobic Surfaces", F.M. Fowkes Ed., Academic Press, New York-London 1969, str. 205
2. Sparnaay M.J., "The Electrical Double Layer", Pergamon Press, New York-Toronto 1972, str. 14
3. "Surface Chemistry and Colloids", Vol. 7, M. Kraker Ed., Butterworths, London and Boston 1975
4. Wattillon A., Stone-Masui J., J. Electroanal. Chem., 37, 143, (1972)
5. Davis J.A., James R.O., Leckie J.O., J. Colloid Interface Sci., 63, 480, (1978)
6. Smith A.L., J. Colloid Interface Sci., 55, 525, (1976)
7. Kortüm G., "Elektrochemia", PWN Warszawa 1970, str. 448
8. Holly F.J., J. Colloid Interface Sci., 61, 435, (1977)
9. Chibowski E., Waksmundzki A., J. Colloid Interface Sci., 64, 380, (1978)
10. Chibowski E., Waksmundzki A., J. Colloid Interface Sci., 66, 213, (1978)
11. Chibowski E., J. Colloid Interface Sci., 69, 326, (1979)
12. Chibowski E., Przem. Chem., 57, 647, (1978)
13. Chibowski E., Waksmundzki A., Hołysz L., Przem. Chem., 58, 50, (1979)
14. Chibowski E., Hołysz L., J. Colloid Interface Sci., , , (1980)
15. Parreira H.C., Schulmann J.H., w "Solid Surfaces and Gas-Solid Interface", Adv. Chem. Ser., No. 33, Washington D.C., 1961, str. 160
16. Aronson M.P., Petko M.F., Princen H.M., J. Colloid Interface Sci., 65, 296, (1978)
17. Jańczuk B., Waksmundzki A., Roczniki Chemii, 51, 1165, (1977)
18. Jańczuk B., Dysertacja doktorska, UMCS Lublin, 1973
19. Vigdergaus M.S., Seomkin V.J., J. Chromatog., 158, 57, (1978)
20. Jasiński A., i inni et al., w "Fizykochemiczne Problemy Przeróbki Kopaliny", Vol. 10, Politechnika Wrocławska, Wrocław 1976, str. 81
21. Zettlemoyer A.C., w "Hydrophobic Surfaces", F.M. Fowkes Ed., Academic Press, New York - London, 1969, str. 1
22. Off. J. Int. Union Pure Appl. Chem., 31, 597, (1972)

23. Fowkes F.M., J. Colloid Interface Sci., 28, 493, (1968)
24. Bernett M.K., Zismann W.A., J. Colloid Interface Sci., 29, 413, (1969)

SUMMARY

STUDIES OF ORGANIC LIQUID FILMS ON MINERALS SURFACE BY ELECTROKINETIC MEASUREMENTS

It may be expected that at low ionic strenghts, in systems with nonconducting and nonionogenic solids, the Lippmann equation is useful. This equation together with Young-Dupre equation relates the changes of interfacial free energy, surface charge, and Galvani potential difference, as well as, the contact angle. Furthemore, the zeta potential of the solid would be proportional to the surface potential. If so, measurements of zeta potential could provide an information about energetic changes of the solid surface as caused by organic liquids, such as n-alkanes or n-alcohols.

For this purpose studies have been done on sulfur, Teflon and quartz covered with n-alkanes or n-alcohols. The obtained results seem to confirm the above suggestions. The negative value of zeta potential of these solids in water increases when one wets their surface with the above liquids. The nature of the zeta potential changes with chain lenght of n-alkane film on sulfur or Teflon suggests the solid like structure of the films. Probably, it is also the case for sulfur/n-alcohol films. The above is not stated for quartz/n-alkane - water system. It may be connected with the heterogenity of the quartz surface, where the polar, ionogenic, and hydrophobic centres are present.

Results are also presented for a relationship: volume of n-heptane film on quartz - zeta potential value, as measured in water at constant pH. This relationship is useful to determine the film pressure, and next, the surface dispersion free energy of quartz.