

CONTINUE CAPACITIEVE ONTZOUTING

R.W. ter Bogt BSc

ELEKTROTECHNIEK WISKUNDE EN INFORMATICA MESA+ / BIOS - LAB ON A CHIP

EXAMENCOMMISSIE S.H. Roelofs MSc Dr. M. Odijk

DOCUMENTNUMMER BIOS - 2015-1

UNIVERSITEIT TWENTE.

JAN 2015

VOORWOORD

In het kader van mijn opleiding tot eerstegraads docent natuurkunde aan de Universiteit Twente, heb ik het genoegen gehad om onderzoek te mogen doen binnen de vakgroep BIOS-Lab on a Chip. Gedurende de tien maanden die het onderzoek in beslag heeft genomen, heb ik ervaren hoe het is om in een vakgroep te werken. Dit is een prettig ervaring geweest, zeker iets waar ik mijn leerlingen later graag over zal vertellen.

Mijn dank gaat uit naar alle leden van de vakgroep BIOS-Lab on a chip voor de leuke tijd, met in het bijzonder mijn begeleiders Susan en Mathieu voor de dagelijkse begeleiding, de constructieve gesprekken en vrijheid. Als student van de lerarenopleiding was mijn parttime beschikbaarheid vooral in het begin lastig. Maar er was altijd ruimte voor een vraag of overleg.

Ook wil ik Yawar Abbas, Johan Bomer, Hans de Boer, Bjorn de Wagenaar, Rik Rurup, Rogier Schoeman en Paul ter Braak bedanken voor hun tips en hulp. Tien maanden lang heb ik met plezier mijn onderzoek kunnen doen, met als resultaat veel data, nieuwe kennis en vaardigheden.

Bedankt!

Rogier ter Bogt

Enschede, 18 december 2014

SAMENVATTING

Inleiding

In grote delen van de wereld dreigt er een tekort aan drinkwater. Een oplossing voor dit probleem is het ontzouten van zee- en brakwater. Een manier om dit te ontzouten is met behulp van capacitieve ontzouting. In dit onderzoek wordt de mogelijkheid om op deze manier druppels te ontzouten onderzoekt. Naast het ontzouten van de druppels, is het maken van de druppels ook onderdeel van dit onderzoek. Daarvoor is er onderzoek gedaan naar het genereren van druppels op een chip. Samen vormen deze twee onderdelen een basis voor een ontzoutingschip waarmee zout water druppels alternerend ontzout kunnen worden. Het complete onderzoek bestaat uit drie onderdelen. Elektrode fabricage, elektrode testen en druppels genereren.

Methode

Allereerst is de ontzoutingselektrode gefabriceerd. Deze elektrode bestaat uit een zijde zilver waar Nafion op gespind is, Nafion is semipermeabel en laat alleen positief geladen ionen passeren. De andere zijde bestaat uit kaal zilver, hierop kan zich zilverchloride vormen. Met deze ontzoutingselektrode is vervolgens de impedantie gemeten van een druppel van 2 µl NaCl oplossing met verschillende concentraties. Door de elektrode op een potentiostaat aan te sluiten wordt de impedantie gemeten tussen de elektrodes en tegelijkertijd kan er een spanning over de druppel gezet worden om deze te ontzouten. Naarmate de concentratie in de druppel afneemt, wordt er een toenemende impedantie gemeten. In de experimenten is gebruik gemaakt van een 1mM en 3mM NaCl oplossing. De totale meting duurde 1 minuut en 40 seconden. De eerste en laatste twintig seconden werd geen spanning aangelegd, maar alleen de impedantie van de vloeistof gemeten. De minuut daartussen werd er een spanning van 0,5 V aangelegd. Gedurende de meting werd elke 7 tot 10 seconden de impedantie van de druppel bepaald. Er is gekozen voor deze spanning, omdat bij deze lage spanning geen elektrolyse optreedt. Aan de hand daarvan is uiteindelijk de mate van ontzouting bepaald en in grafieken weergegeven. Voor het genereren van de druppels is een opstelling gemaakt die bestaat uit twee aanvoeren en één afvoer, met daartussen een Y-splitsing. De aanvoer bestaat aan de ene kant uit gedeionizeerd water en aan de andere kant uit stikstof. De water aanvoer is met een injectiespuit pomp gecontroleerd. De stikstof aanvoer is met een gas flow meter/controller voldaan. Het resultaat is geanalyseerd met behulp van foto's.

Resultaten

Na tien seconde is een druppel 1mM NaCl gemiddeld voor 12,9% ontzout. Een druppel van 3mM is na tien seconde voor 14,2% ontzout. Na dertig seconde is een 1mM druppel gemiddeld voor 18,4% ontzout en een 3mM druppel gemiddeld voor 28,5%.

Het maken van druppels kan al bij een toevoer van 2 μ l/min gedeionizeerd water en 0,77 ml/min stikstof. Echter is het volume van de gegenereerde druppels in de huidige opstelling, bij deze lage toevoer niet stabiel. Pas vanaf een toevoer van 5 μ l/min gedeionizeerd water en 0,77 ml/min stikstof, is de druppel stabiel van volume met een gemiddelde van 0,19 ±0,02 μ l.

Conclusie

Uit de resultaten blijkt dat het mogelijk is om met een elektrode configuratie bestaande uit een zilver elektrode en zilvernafion elektrode, druppels te ontzouten. Uit de experimenten is naar voren gekomen dat een druppel van 1mM NaCl in tien seconde voor 12,9% te ontzouten is, bij een spanning van 0,5 V. Voor een druppel van 3mM NaCl bleek in tien seconde 14,2% ontzout te zijn. Uit het experiment met de druppelopstelling blijkt dat het mogelijk is om met een Y-splitsing configuratie, stabiel water druppels in stikstofgas te genereren. Als aanvoer is hiervoor gedeionizeerd water en stikstof gebruikt. Bij een aanvoer van 5 µl water en 0,77 ml gas per minuut, kan met de beschreven opstelling druppels gemaakt worden. Het behaalde resultaat in dit onderzoek laat zien dat het mogelijk is om in een vervolgstudie een alternerend ontzoutende chip te ontwikkelen.

SUMMARY

Introduction

Large regions of the world are threatened by a shortage of fresh water. A solution for this problem is the desalination of sea water and brackish water. One way to desalt this water is by using capacitive deionization. In this study the ability to desalt droplets that way, is investigated. In addition to the desalination research, the process of making droplets is also a part of the study. Together these two separate studies form a basis for a desalination chip, in which salt water can be alternating desalinated. The complete study consists of three parts. Electrode manufacturing, electrode testing and droplet generation.

Method

First of all, a set of two capacitive deionization electrodes is manufactured. The electrode consists of a sputtered silver layer on which Nafion is spun, Nafion is semipermeable for positive ions. The second side consists of bare silver, at this side silver chloride will be formed. By connecting the electrode to a potentiostat, the impedance is measured as well as a voltage is put across the droplet in order to desalinate it. A decrease of salt concentration of the droplet results in an increase in the measured impedance. To prove that theory, a series of experiments has been done with a 1 mM and a 3 mM sodium chloride solution. After a set of three baseline measurements, a potential of 0.5 V was set over the droplet and finally again a set of three baseline measurements. During the time that there was a voltage across the droplet, a set of five impedance measurements where done. These measurements form a basis for the final determination whether there is desalination or not, and finally shown in graphs.

The droplets are generated with a Y-junction with two feeding channels and one outlet. The feed consists of deionized water and nitrogen gas. The water supply is controlled by a syringe pump and the gas supply by a gas flow meter/controller. The results are analyzed through the use of photos.

Results

After ten seconds of measuring the impedance a 2 μ l droplet of 1 mM sodium chloride is desalinated by an average of 12.9%. A drop of 3 mM is desalted for 14.2% in the same amount of time. After thirty seconds an average result of 18.4% desalination for the 1 mM droplet and 28.5% for the 3 mM droplet is measured.

The results show that the generation of droplets is possible starting with an inlet flow of 2 μ l/min water and 0.77 ml/min gas, but the stability is very low. The droplets generated at this low supply of water are of an inconsistent volume. Starting from a supply rate of 5 μ l/min water, the droplet generation is stable with an average volume of 0.19 ± 0.02 μ l.

Conclusion

The results show that it is possible to use an electrode configuration consisting of silver and silver with a layer of Nafion, for the deionization of droplets. The experimental results have shown that a drop of 1 mM sodium chloride can be deionized for 12.9% in ten seconds, at a voltage of 0.5 V. For a droplet of 3 mM sodium chloride was found that it can be deionized for 14.2% in ten seconds, at a voltage of 0.5 V.

The experimental results with the droplet generation setup show that it is possible to generate droplets of water in nitrogen, with a stable volume, by using a Y-junction. This is possible with a flow of 5 μ l/min of deionized water and 0.77 ml/min nitrogen gas, with the used setup.

The results achieved in this study show that it is possible to develop an alternating deionization chip in a follow-up study.

INHOUDSOPGAVE

Voorwoord

Samenvatting

Summary

1	Inlei	ding1
	1.1	Probleemstelling1
	1.2	Hoofdvraag2
	1.3	Deelvragen2
	1.4	Leeswijzer2
2	Theo	orie4
	2.1	Elektrische dubbellaag4
	2.2	Capacitief ontzouten
	2.3	Platina6
	2.4	Membranen7
	2.4.1	Agarose7
	2.4.2	Nafion8
	2.5	Zilver9
	2.6	Druppelvorming
	2.7	Theoretisch besluit
3	Expe	riment14
	3.1	Elektrode fabricage14
	3.2	Ontzouting meten met de elektrode16
	3.2.1	Materialen16
	3.2.2	2 Methode
	3.3	Druppels
	3.3.1	Opstelling
	3.3.2	2 Methode
4	Resu	ltaten en Discussie23
	4.1	Resultaten ontzoutingselektrode23
	4.2	Resultaten druppelexperimenten29
	4.3	Discussie
5	Cond	lusie en Aanbevelingen
	5.1	Conclusie
	5.2	Aanbevelingen
6	Refe	renties

Appendix	ΑΙ			
A.1	Metingen aan platina elektrodeI			
A.2	Afnemende impedantieII			
A.3	Metingen aan platina elektrode met agarose membraanIII			
A.4	Metingen aan platina elektrode met Nafion membraanV			
Appendix	BVII			
Appendix	CVIII			
Appendix	Appendix DIX			
Appendix	ΕΧ			
Appendix	FXI			

1 INLEIDING

1.1 PROBLEEMSTELLING

Een tekort aan drinkwater is een dreigend probleem in grote delen van de wereld. Een mogelijke oplossing is het ontzouten van zee- en brakwater. Een manier om dit te doen is met de techniek capacitieve deionizatie. Dit is gebaseerd op het principe dat cat- en anionen, die zich in een zoutoplossing bevinden, aangetrokken worden door tegenovergesteld geladen elektrodes. Dit is het effect van de zogenaamde 'double-layer charging', een fenomeen wat onder andere wordt gebruikt in supercondensatoren.

De opdracht past in de lijn van het onderzoek van Roelofs et al. naar capacitief ontzouten op chip [1, 26]. Het probleem met de huidige techniek is dat na verloop van tijd de elektrode verzadigd raakt. Hierdoor moet de elektrode eerst ontladen worden door het met gedeionizeerd water te reinigen. Bij de huidige techniek wordt een batch zout water in zijn geheel ontzout. In deze opdracht wordt getracht dit probleem op te lossen door van een dergelijke batch zout water, druppels te maken en deze alternerend te ontzouten en uiteindelijk de hoge en lage concentratie druppels te scheiden. Wat betreft de druppels wordt er onderzoek gedaan naar een zo ideaal mogelijke geometrie. Dit houdt in: een zo klein mogelijk volume en een zo groot mogelijk contactoppervlak, dit om het op- en ontladen zo snel mogelijk te laten verlopen.

Het werkingsprincipe is in Figuur 1 weergegeven. Druppels met zout passeren een set elektrodes (C) waar ontzouting plaatsvindt door middel van capacitieve deionizatie. Het zout dat opgeslagen is aan het oppervlak van de elektrodes wordt vervolgens afgegeven aan de volgende druppel (D). Uiteindelijk worden druppels met hoge zoutconcentratie (B) en lage zoutconcentratie (A) van elkaar gescheiden door middel van een elektrisch veld, zogenaamde DEP sortering.



Druppel sortering d.m.v DEP

FIGUUR 1 VISUALISATIE VAN HET PRINCIPE VAN ALTERNEREND ONTZOUTEN EN HET SCHEIDEN VAN HOGE ZOUTCONCENTRATIE (B) EN LAGE ZOUTOCENTRATIE (A) DRUPPELS DOOR MIDDEL VAN DEP SORTERING

Het doel van dit onderzoek is het verkrijgen van een elektrode configuratie die druppels NaCl kan ontzouten en een configuratie waarmee druppels gegenereerd kunnen worden.

1.2 HOOFDVRAAG

Hoe kunnen, met behulp van een chip, druppels continu alternerend ontzout worden?

1.3 DEELVRAGEN

- 1. Hoe kan een druppel met een zo klein mogelijk volume gemaakt worden?
- 2. Hoe kan een druppel ontzout en bezout worden?
- 3. In welke mate treedt er ontzouting op?

1.4 LEESWIJZER

Om de structuur van het verslag te verduidelijken is er een leeswijzer opgenomen. Het onderzoek bestaat uit drie experimenten. In het eerste experiment is de elektrode gefabriceerd, in het tweede is onderzocht of het mogelijk is om met de elektrode te ontzouten. Het derde experiment betreft het maken van druppels.

De theorie behorende tot de drie experimenten wordt in hoofdstuk 2 besproken. Hierin is een scheiding gemaakt tussen de elektrode en het maken van druppels. Dit houdt in dat de theorie die betrekking heeft op het eerste en tweede experiment achtereen wordt besproken, met als laatste paragraaf de theorie die betrekking heeft op het maken van de druppels.

Het derde hoofdstuk bevat de uitleg over de gebruikte materialen en methode voor de uitvoering van de experimenten. Dit hoofdstuk start met het eerste experiment, het maken van de elektrode. Daarna zal uitgeweid worden over de metingen die aan de elektrode zijn gedaan. Als laatste wordt in dit hoofdstuk de opstelling en methode voor het genereren van druppels besproken.

Het vierde hoofdstuk bevat de resultaten van het tweede en derde experiment. Als eerste zal het resultaat van de ontzoutingsexperimenten uiteengezet worden en daarna het resultaat van de druppelgeneratie. Als afsluiting van het hoofdstuk worden de resultaten bediscussieerd.

Als laatste hoofdstuk sluit de conclusie het verslag af.

2 THEORIE

In dit hoofdstuk zal de voor dit onderzoek benodigde achterliggende theorie behandeld worden. Allereerst wordt een inleiding gegeven over de elektrische dubbellaag en de gebruikte ontzoutingstechniek: capacitief ontzouten. Vervolgens worden de eigenschappen van agarose en Nafion als membraan onderzocht. Uiteindelijk zal de theorie achter de vorming van druppels behandeld worden.

2.1 ELEKTRISCHE DUBBELLAAG

De elektrische dubbellaag is een laag ionen die nabij de elektrode ontstaat onder invloed van de lading die zich op de elektrode bevindt. Een dergelijke laag ontstaat zodra er een elektrolyt, een druppel zoutoplossing met een bekende concentratie NaCl daarin opgelost, zich tussen de anode en kathode van een capaciteit bevindt. Doordat de ionen een eindige afmeting hebben vormen zij een laag nabij het oppervlak van de elektrode, de compacte laag. De ionen die zich niet in de laag nabij de elektrode bevinden, vormen een diffuse laag. In Figuur 2 is het potentiaal verloop door deze lagen weergegeven. Dergelijke lagen werden voor het eerst beschreven door Helmholtz, verder onderzoek op dit gebied is gedaan door Gouy, Chapman en Stern. Waar Helmholtz voor het eerst het bestaan van een gepolariseerde laag suggereerde, heeft Stern aangetoond dat deze laag een compacte laag bevat. Samen vormen de compacte en diffuse laag, de elektrische dubbellaag waaraan gerekend kan worden. In Figuur 2 is het verloop van de potentiaal door een oplossing van 10⁻² M elektrolyt in water bij 25°C weergegeven. [2]



FIGUUR 2 (A) EEN NETWERK WEERGAVE VAN HET STERN MODEL, MET C_H = CAPACITEIT HELMHOLTZ/COMPACTE LAAG, C_D = CAPACITEIT DIFFUSE LAAG EN C_d = SAMENGESTELDE CAPACITEIT. (B) WEERGAVE VAN HET POTENTIAAL VERLOOP DOOR DE DUBBEL LAAG VAN DE OPLOSSING VOLGENS STERN. [2]

De compacte laag, ook wel Helmholtz laag, bestaat uit een laag ionen. Deze laag heeft de breedte van één ion. De lading van de ionen in de laag is tegenovergesteld polair aan die van de elektrode. De potentiaal in de elektrische dubbellaag neemt in af naar mate de afstand tot de elektrode groter wordt, zie Figuur 2. De grootste potentiaal afname vindt plaats in de compacte laag.

2.2 CAPACITIEF ONTZOUTEN

De theorie die in de voorgaande paragraaf is beschreven, wordt toegepast in het principe capacitief ontzouten. Door een spanning aan te brengen over de zoutoplossing, worden de ionen aangetrokken door de positieve of negatieve lading van de elektrode en vormen ze de elektrische dubbellaag. Een dergelijke situatie kan als volgt beschreven worden:

- Bij elke elektrode ontstaat in de oplossing een elektrische dubbellaag.
- Hierdoor ontstaan vier capaciteiten en een weerstand, zie Figuur 3.
 - 1. Helmholtz laag bij de anode
 - 2. Diffuse laag 1
 - 3. Weerstand tussen beide diffuse lagen.
 - 4. Diffuse laag 2
 - 5. Helmholtz laag bij de kathode





Doordat de ionen aangetrokken worden door de spanning over de elektrodes is het mogelijk om een oplossing te ontzouten. Daarnaast zullen de ionen weer de vloeistof in migreren zodra de spanning weer van de elektrodes af wordt gehaald. De mate van ontzouting is af te leiden uit de toename in impedantie. Doordat de ionen naar een dubbellaag migreren, neemt weerstand R toe. De vloeistof zal vervolgens tussen de elektrodes uitgehaald kunnen worden. De ionen blijven hierbij aangetrokken tot het oppervlak van de elektrodes, zolang daar een spanning overheen blijft staan. [1] Wanneer de vloeistof die tussen beide elektrodes uitgehaald wordt minder ionen bevat dan de oorspronkelijke druppel, zal de weerstand in de vloeistof toenemen. Om de mate van ontzouting te bepalen kan er dus een impedantie meting gedaan worden.

2.3 PLATINA

De mate van ontzouting die met een kale platina elektrode te behalen is, kan berekend worden. Hiervoor is de volgende berekening gedaan, hierbij is de maximaal mogelijke ontzouting bij een zeker contactoppervlak bepaald:

Vergelijkingen die ingevuld moeten worden daar toe te komen.

(1)
$$A = \pi r^2$$

$$(2) \qquad C = A \times C_{dl}$$

$$(3) \qquad Q = C \times U$$

(4)
$$\Delta C = \frac{Q}{r}$$

(5)
$$\frac{\Delta C * V}{C} * 100\% = D$$

Variabelen

- A [m²] = Elektrode contactoppervlak
- C_{dl} [F/m²] = Dubbellaag capaciteit van platina
- r [m] = Straal van het contactoppervlak
- C [F]= Capaciteit
- U [V] = Spanning
- Q [C] = Maximale lading
- F = Constante
- ΔC[mol] = Maximale ioncapaciteit van de elektrode
- V [L] = Volume in Liter
- S [mM] = Sample concentratie
- D [%] = Relatieve ontzouting

In de vergelijkingen 1 t/m 5 kunnen de gegevens ingevuld worden. Na het invullen van vergelijking 1, kan met het antwoord hiervan vergelijking 2 ingevuld worden et cetera. De uitkomst van vergelijking 5 geeft aan hoeveel er procentueel ontzout kan worden.

Er wordt uitgegaan van een contactoppervlak van $\pi 10^{-6}$ m² en een dubbellaag capaciteit van 0,2 F/m². De spanning die wordt aangebracht is 0,5 V en de constante F is gelijk aan 1*10⁵. Door de vergelijkingen in te vullen blijkt dat de maximale ioncapaciteit van platina met dit contactoppervlak gelijk is aan $\frac{\pi}{10} 10^{-11}$ mol Hieruit volgt dat bij een druppelvolume van 2 µL en een sample concentratie van 1 mM, de relatieve ontzouting van deze druppel 6,3 * 10^{-13} % is. Een dergelijk laag percentage toont aan dat het niet mogelijk is om met een platina elektrode significant te ontzouten.

2.4 MEMBRANEN

In deze paragraaf wordt de mogelijkheid om een membraan op de elektrode aan te brengen onderzocht. De eigenschappen van de onderzochte membranen zijn samengevat en uiteengezet in Tabel 1.

2.4.1 AGAROSE

Agarose is een polysacharide en heeft een interne structuur die te vergelijken is met een bos. Grote moleculen kunnen hier lastig doorheen bewegen en liggen naar verloop van tijd dus ook achter op de kortere moleculen. In dit onderzoek is onderzocht of het te gebruiken is als membraan. Agarose gel wordt bereid door het agarose poeder op te lossen in demiwater en vervolgens tot tegen het kookpunt, ±100°C, te verwarmen. Afhankelijk van het gewenste massapercentage worden de hoeveelheid agarose poeder en demiwater op elkaar afgestemd. In dit onderzoek is gebruik gemaakt van een massapercentage van 2% agarose in gedeionizeerd water. Door de gel voor het afkoelen op een elektrode aan te brengen en deze te spinnen, zal de gel gelijkmatig verdeeld worden. Op basis van Figuur 4 kan de dikte van de agarose laag bepaald worden, het figuur is afkomstig uit het onderzoek van Everse [3]. Het figuur toont de dikte van de agarose laag, bij een bekende concentratie, voor bepaalde spinsnelheden.

Een nadeel van agarose gel is dat het een beperkte houdbaarheid heeft als gel. Over ionselectiviteit is in de literatuur geen duidelijk aanwijzing gevonden. Uit het onderzoek zal moeten blijken of agarose permeabel is voor natrium of chloride.



FIGUUR 4 GRAFIEK MET DAARIN DE DIKTE VAN DE AGAROSEGEL MET VERSCHILLENDE MASSAPERCENTAGES BIJ VERSCHILLENDE SPINSNELHEDEN. [3, 4]

2.4.2 NAFION

Nafion is een 'proton exchange' membraan dat al sinds de jaren '60 wordt geproduceerd door DuPont. De chemische benaming van Nafion is poly(perfluorsulfonzuur).[5]

In dit onderzoek zal gebruik gemaakt worden van Nafion DE 2020, in Figuur 6 is de structuurformule van dit type Nafion weergegeven. Dit type Nafion bevat 34% water en 20 massaprocent in lager alifatisch alcohol en water, de dichtheid is 1,02 g/ml @ 25°C. [23]

Van Nafion is in tegenstelling tot agarose wel bekent dat het een ion specifiek membraan is. Dat komt doordat de



FIGUUR 5 STRUCTUURFORMULE VAN NAFION DE 2020

sulfonaatgroep natrium wel het Nafion zal laten passeren, maar chloride niet.

Nafion is permeabel voor positieve ionen, omdat er in dit onderzoek gebruik wordt gemaakt van een natriumchloride oplossing zal alleen de natrium het membraan kunnen passeren.

Het aanbrengen van de Nafion op een elektrode, met als resultaat een membraan, kan op verschillende manieren. Drie voorbeelden hiervan zij de Langmuir-Blodgett, Langmuir-Schaefer en spin coating methoden. Deze laatste twee methoden beschrijven een manier om een monolaag van Nafion aan te brengen op een oppervlak. Bij Langmuir-Blodgett wordt er een monolaag op een vloeistof aangebracht, om deze laag vervolgens over te brengen op een vast oppervlak. Bij Langmuir-Schaefer wordt er ook een monolaag op een vloeistof aangebracht [17]. In dit onderzoek zal gebruik gemaakt worden van de spin coating methode [6]. [7, 8, 9]

TABEL 1 DE VOOR- EN NADELEN VAN AGAROSE EN NAFION OP EEN RIJ.

Membranen	Voordelen	Nadelen
Agarose	Lage prijs [24] Natuurproduct	Beperkte houdbaarheid
Nafion	Ion specifiek blokkeert chloride	Hoge prijs
	en is permeabel voor natrium en	
	kalium[10]	

De in Tabel 1 weergegeven voor- en nadelen van beide onderzochte membranen zijn aanleiding om beide membranen uit te proberen. In het hoofdstuk Experiment wordt de toepasbaarheid van beide membranen in dit onderzoek getest.

2.5 ZILVER

Omdat de oplossing die in dit onderzoek gebruikt wordt uit natrium en chloride bestaat, is ook onderzocht hoe chloride uit de oplossing onttrokken kan worden. Om chloride uit de oplossing te onttrekken, kan gebruik gemaakt worden van zilver [16]. Zilver heeft de eigenschap reversibel te reageren met chloride, tot zilverchloride volgens onderstaande reactie

(1) $Ag_{(s)} + Cl^- \leftrightarrow AgCl_{(s)} + e^-$

Chloride zal neerslaan op de laag zilver. Door de spanning over de elektrodes om te keren komt de chloride weer vrij van de zilver laag.

Volgens Grygylowicz-Pawlak zal een elektrode met een Nafion zijde en een zilver zijde in staat zijn om natrium en chloride uit een oplossing te onttrekken. In zijn onderzoek over de analyse van zeewater monsters met behulp van een zilver/zilverchloride elektrode, wordt gebruik gemaakt van de scheidingseigenschappen van Nafion en de chemische reactie die optreed tussen zilver en chloride, zie Figuur 6. [16]



FIGUUR 6 VOORBEELD VAN IONSCHEIDING IN ZEEWATER MONSTERS MET BEHULP VAN EEN NAFION MEMBRAAN EN EEN ZILVER ELEKTRODE DOOR GRYGYLOWICZ-PAWLAK[16]

In dit onderzoek zal er dus gebruikt worden gemaakt van een elektrode met aan de ene zijde Nafion en aan de andere zijde zilver. In het volgende hoofdstuk zal duidelijk worden hoe dit er in de praktijk uitziet.

2.6 DRUPPELVORMING

Druppels kunnen op verschillende manieren gevormd worden in een kanaal. In dit onderzoek worden water druppels in stikstofgas gevormd. Er is gekozen voor stikstof, omdat stikstof geen resten op de elektrode achterlaat en het veel toegepaste olie daarentegen wel. Twee configuraties die hiervoor geschikt zijn worden in deze paragraaf behandelt. In beide configuratie die aan bod komen, worden waterdruppels in olie gemaakt. Maar het onderzoek van Günther heeft aangetoond dat het ook mogelijk is om waterdruppels in gas te maken, met dezelfde voorwaarden als bij water in olie [18]. De theorie in deze paragraaf is toegespitst op het maken van druppels met een zo klein mogelijk volume.

Eén manier om langgerekte druppels te vormen is met behulp van een zogeheten T-splitsing [11]. In Figuur 7 is schematisch weergegeven hoe een dergelijke configuratie werkt. Een T-splitsing configuratie bestaat uit twee aanvoerende kanalen en één afvoerend kanaal. De twee aanvoerende kanalen staan loodrecht op elkaar. In dit geval staat water loodrecht op olie, omdat er waterdruppels in olie worden gemaakt. Tevens staat de aanvoer van de scheidingsstof in het verlengde van het afvoerende kanaal. Door de olie in continue fase aan te voeren en het water in disperse fase kan volgens Garstecki et al. de lengte van de gevormde druppel gevarieerd worden. Garstecki gebruikt hiervoor rechthoekige kanalen met een hoogte (h) die over de gehele lengte van het kanaal gelijk is en de breedte van het afvoerende kanaal (w) is minimaal gelijk aan de breedte van de aanvoer (w_{in}) tot maximaal vier keer zo breed.



FIGUUR 7 WATER DRUPPELVORMING IN OLIE MET BEHULP VAN EEN T-JUNCTION CONFIGURATIE. A) EEN SCHEMATISCHE WEERGAVE VAN DE KANALEN. DE HOOGTE H EN BREEDTE W ZIJN OVER HET GEHELE KANAAL GELIJK. B) SCHEMATISCHE WEERGAVE VAN DE VORMING VAN EEN DRUPPEL WATER IN OLIE. [11]

Een tweede mogelijke configuratie is het maken van druppels in een Y-splitsing.



FIGUUR 8 SCHEMATISCHE WEERGAVE VAN EEN Y-SPLITSING WAARMEE WATERDRUPPELS IN STIKSTOF WORDEN GEMAAKT.

In het onderzoek van Steegmans wordt een Y-splitsing configuratie omschreven. In Figuur 8 is deze Y-splitsing configuratie weergegeven, de doorsnede van het kanaal is cirkelvormig en de diameter over de hele lengte gelijk. Hierbij is de vorm en het volume van de druppel afhankelijk van de onderlinge oppervlakte spanning tussen beide stoffen, de viscositeit, dichtheid en tevens het debiet van beide stoffen. Door het gas en de vloeistof met een gelijke relatieve druk aan te leveren bij de splitsing, zal een druppel gevormd worden. Het variëren van deze druk zorgt voor een andere karakteristiek van de gevormde druppel. [19]

Volgens Steegmans is het maken van druppels is in een Y-splitsing beter geschikt voor dit onderzoek dan in een T-splitsing, want een Y-splitsing presteert constanter bij lage druk [20]. Het is hierom dat er in dit onderzoek, tijdens het experiment gebruik gemaakt wordt van een Y-splitsing.

Om met een Y-splitsing druppels te kunnen maken moet aan de volgende voorwaarde voldaan worden:

- (1) $V_1 \approx V_2$
- (2) $V_3 < V_1$

Hierin is P de druk in het kanaal. De druk in het kanaal is afhankelijk van de weerstand in het kanaal en het debiet van de vloeistof of het gas. P kan worden bepaald met de volgende formule:

 $(3) \quad V = I \times R$

Wanneer de druk niet ongeveer gelijk is maar, bijvoorbeeld V_1 veel groter is dan van V_2 , dan worden er geen druppels gemaakt. In dat geval overheerst de druk van V_1 en zal alleen die stof aan de uitvoer komen.



FIGUUR 9 SCHEMATISCH OVERZICHT VAN DE Y-SPLITSING, WELKE TWEE AANVOER KANALEN EN ÉÉN AFVOER KANAAL BEVAT. V_{1,2,3} ZIJN DE DRUKKEN PER KANAAL, RESPECTIEVELIJK N2 AANVOER, H2O AANVOER EN DRUPPEL AFVOER. VOOR DE FLOWS I_{1,2,3} EN DE WEERSTANDEN R_{1,2,3} GELDT DEZELFDE RESPECTIEVELIJKE VERDELING.

Figuur 9 toont inzicht in de eerder genoemde variabelen en de betekenis daarvan. Dit overzicht is gebruikt bij het maken van de druppelopstelling en de keuzes die daarbij komen kijken.

Uit de theorie blijkt dat een Y-splitsing geschikt is voor het maken van druppels met een klein volume. Dit in combinatie met een elektrode van zilver en Nafion vormt de basis van het experiment.

2.7 THEORETISCH BESLUIT

Omdat er uiteindelijk op basis van de theorie gekozen wordt voor zilver, kan de techniek die toegepast worden geen capacitief ontzouten genoemd worden. Voor een deel is dit nog wel het geval, namelijk voor de Nafion. Echter doordat zilver een chemische reactie aangaat met chloride, mag dit geen capacitief ontzouten genoemd worden.

Een kanaal met een zo klein mogelijke breedte levert dit in potentie een zo klein mogelijke ruimte tussen beide elektrische dubbellagen op. Doordat ionen die zich in deze ruimte bevinden niet uit de oplossing onttrokken kunnen worden, zal het minimaliseren van deze 'tussenruimte', in combinatie met een zo groot mogelijk elektrode contactoppervlak en een zo klein mogelijk volume, de mogelijkheid tot een zo groot mogelijke procentuele ontzouting bevorderen.

Het volgende hoofdstuk beschrijft de experimenten die uitgevoerd zijn gedurende dit onderzoek.

3 EXPERIMENT

In dit onderzoek zijn er twee experimenten gedaan. Het eerste experiment betreft het maken van de elektrode en het meten hieraan. Het tweede experiment is het maken van druppels, met als doel een druppel met een zo klein mogelijk volume te verkrijgen. De theorie uit het voorgaande hoofdstuk is het fundament voor beide experimenten. In dit hoofdstuk zal dus beschreven worden hoe de elektrode is gefabriceerd, hoe hieraan gemeten is en op welke wijze de druppels gegenereerd zijn.

3.1 ELEKTRODE FABRICAGE

Uit de resultaten van het vooronderzoek met de platina elektrodes en membranen, uiteengezet in Appendix A, is gebleken dat de elektrode configuratie met een Nafion membraan op de kathode de beste resultaten opleverde. De keuze voor zilver is onderbouwd in het vorige hoofdstuk, Theorie.



FIGUUR 10 SCHEMATISCHE WEERGAVE VAN HET VOORAANZICHT VAN DE ONTZOUTINGSELEKTRODE. BOVEN DE ELEKTRODECONFIGURATIE. ONDER SCHEMATISCHE WEERGAVE VAN DE ONTZOUTINGSELEKTRODE IN WERKING.

In Figuur 10 is schematisch weergegeven hoe de ontzoutingselektrode er in het vooraanzicht uitziet. Het figuur is niet op schaal. Het bovenste deel van het figuur toont de ontzoutingselektrode na aanbrengen van de Nafion. Het onderste deel van de figuur toont de elektrode tijdens een meting.

Door een groef van 50 μ m door een wafer met een zilverlaag te frezen, is er een scheiding gemaakt tussen twee zilver oppervlakken. Het principe is in Figuur 11 schematisch weergegeven. Hierin is een afbeelding weergegeven van de hoofdcomponenten van de elektrodeconfiguratie. De elektrode is gefabriceerd volgens het volgende protocol:

Zilver elektrode preparatie:

- 1. Wassen met gedeionizeerd water.
- 2. Drogen met instrumentenlucht.
- 3. In een bekerglas met aceton plaatsen.
- 4. Bekerglas 5 minuten in een ultrasoonbad.
- 5. Schoonspoelen met Isopropanol.
- 6. 30 minuten in een oven op 80°C.

Nafion aanbrengen:

- 1. Dek één elektrode inclusief de groef af met scotch tape.
- 2. Zilver elektrode op spinner plaatsen.
- 3. Spinner instellen op 2000 rpm en 1000 rpm/s. [6]
- 4. Pipetteer een druppel van 1 ml Nafion op de elektrode
- 5. Spin voor 30 seconde.
- 6. Verwijder de scotch tape
- 7. Plaats de elektrode voor 30 minuten in een oven op 75°C.

Afwerking:

- 1. Plak met behulp van secondelijm, Loctite 401, de ontzoutingselektrode op een printplaat.
- 2. Verbind de elektrode met drie wirebonds op de anode en drie op de kathode, hierdoor is hij verbonden met het printplaatje, let er wel op dat de juiste circuits van de printplaat worden aangesloten.

Soldeer een connector op het einde van de printplaat om de potentiostaat er op aan te kunnen sluiten, zie onderstaande Figuur 11.



FIGUUR 11 DE VOLLEDIGE ONTZOUTINGSELEKTRODE IN BEELD EN IN WERKING.

Figuur 11 toont het resultaat van de fabricage van de elektrode. Met deze elektrode zijn de metingen, beschreven in de volgende sectie, uitgevoerd. Links in het figuur is de ontzoutingselektrode te zien, in het midden tien horizontale circuits en rechts de connector met daarop aangesloten een potentiostaat.

3.2 ONTZOUTING METEN MET DE ELEKTRODE

3.2.1 MATERIALEN

Impedantie sensor

De impedantie sensor, zie Figuur 12, is de second opinion in het experiment. Hiermee is bepaald of de metingen aan de ontzoutingselektrode stabiel waren. De chip van de impedantiesensor bevat twee elektrodes die in elkaar grijpen en zo samen één capaciteit vormen waarover de weerstand bepaald wordt. Door een druppel op de chip te plaatsen, vult de ruimte tussen de elektrodes van de impedantiesensor zich. Tussen de metingen door wordt de sensor gereinigd met gedeionizeerd water en gedroogd met instrumentenlucht.



FIGUUR 12 A = IMPEDANTIE SENSOR MET LINKS TWEE CONTACTEN EN RECHTS DE CHIP. B = DE CHIP VAN DE IMPEDANTIESENSOR UITGELICHT.

Voor de metingen zijn NaCl in MilliQ oplossingen gebruikt met een concentratie van:

50 mM, 40 mM, 30 mM, 20 mM, 10 mM, 5 mM, 3 mM en 1 mM

FIGUUR 13 A = DE ELEKTRODE UITGELICHT, MET DAAROP EEN DRUPPEL. B = DE ONTZOUTINGSELEKTRODE IN WERKING. LINKS BEVINDT ZICH DE ELEKTRODE, RECHTS DE AANSLUITING OP DE POTENTIOSTAAT.

In Figuur 13 is de zelf gefabriceerde elektrode afgebeeld. In de volgende paragraaf zal de fabricage van de elektrode beschreven worden.

Appendix D toont de meetopstelling zoals deze tijdens het experiment is gebruikt. De impedantie sensor, die gebruikt is ter controle van de metingen die met de ontzoutingselektrode gedaan zijn en de ontzoutingselektrode zelf. De potentiostaat is als volgt aangesloten: werk elektrode P1 en S1, referentie elektrode S2, counter elektrode S3 en P2.

3.2.2 METHODE

De zoutconcentratie in de druppel is gemeten met impedantie spectroscopie aan de ontzoutingselektrode. Om dit te meten is er een potentiaal aangebracht. Het potentiaal bestaat uit twee componenten. Het eerste component is een DC potentiaal van 0,5 V, hierdoor ontstaat het elektrisch veld waardoor de ionen beïnvloed worden. Het tweede component levert een impedantie spectrum op en betreft een AC potentiaal met een amplitude van 10 mV en een frequentie die oploopt van 10 kHz tot en met 1 MHZ.

Een meting bestaat uit drie cycli. De eerste cyclus bestaat uit drie metingen waarbij geen DC potentiaal wordt aangebracht. Deze metingen worden nulmetingen genoemd. Cyclus twee bestaat uit vijf metingen waarbij wel een DC potentiaal van 0,5 V wordt aangebracht. De laatste cyclus is een kopie van de eerste, uit deze cyclus zal blijk of de oplossing weer naar zijn begin concentratie teruggaat. De exacte instellingen van de potentiostaat zijn weergegeven in Appendix B.

Er zijn meerdere metingen uitgevoerd, met de oplossingen van 1 mM en 3 mM, allen bij kamertemperatuur en volgens hetzelfde meetprotocol. Dit meetprotocol is uiteengezet in Appendix C.

Alvorens een volgende meting gestart werd, is de ontzoutingselektrode eerst gereinigd. De eerste stap van de reiniging bestaat uit het schoonspoelen van de elektrode met MilliQ en drogen met instrumentenlucht. De tweede stap is het plaatsen van een druppel ter grootte van het totale elektrode oppervlak op de ontzoutingselektrode. Om er zeker van te zijn dat de ionen voldoende tijd hebben gehad om in de MilliQ druppel opgenomen te worden is de druppel pas na één uur van de elektrode verwijderd. Door de ontzoutingselektrode daarna te drogen met instrumentenlucht is hij klaar voor een volgende meting.

Door het meten van de impedantie, kan uiteindelijk de ontzouting bepaald worden. De resultaten worden gepresenteerd in grafieken in het volgende hoofdstuk.

3.3 DRUPPELS

Voor het maken van druppels is gebruik gemaakt van een Y-splitsing configuratie. Deze configuratie heeft twee aanvoeren, in dit onderzoek betreffen dit stikstofgas en MilliQ. De afvoer is een hydrofoob kanaal. In de eerste sectie van deze paragraaf wordt de opstelling tot in detail beschreven. In de tweede sectie is de methode beschreven.

3.3.1 OPSTELLING

In Figuur 14 is de mass flow meter/controller, die in dit experiment gebruikt is voor de aanvoer van stikstofgas, weergegeven. De Bronkhorst High-Tec EL-FLOW wordt aangestuurd met behulp van de benodigde software van Bronkhorst High-Tec, te weten FLOW-DDE en FLOW-PLOT.

Gedeionizeerd water wordt aangevoerd met behulp van een Harvard syringe pump.

Afvoer

Als afvoer is gebruik gemaakt van Tygon tubing met een binnen diameter van 0,5 mm en een buiten diameter van 0,15 mm. De Ysplitsing is een Upchurch Y-connector, zie Figuur 16, type P-512 met een binnendiameter van 0,5 mm, onder een hoek van 120°. Beide aanvoeren bestaan uit fused silica tubing met een binnendiameter van 0,1 mm.

In Figuur 16 is op basis van elektrische symbolen de opstelling schematisch weergegeven. De variabelen komen overeen met de in het hoofdstuk theorie getoonde Figuur 9. Doordat de soortelijke weerstand van stikstof in het fused silica kanaal lager is dan die van het gedeionizeerde water, is de lengte van het kanaal voor het gas twee keer zo lang als die van het gedeionizeerde water.

FIGUUR 14 BRONKHORST HIGH-TEC EL-FLOW, MASS FLOW METER/CONTROLLER. MAXIMALE GASTOEVOER: 50 MLN/MIN BIJ 20°C.

FIGUUR 15 UPCHURCH Y CONNECTOR, TYPE P-512. [21]

FIGUUR 16 SCHEMATISCHE WEERGAVE VAN DE OPSTELLING, ALS ELEKTRISCH SCHEMA.

De onderstaande Figuur 17 geeft een overzicht van de opstelling zoals die in dit onderzoek is gebruikt.

FIGUUR 17 OVERZICHT VAN DE GEBRUIKTE APPARATUUR VOOR HET MAKEN EN CONTROLEREN VAN DE DRUPPELS.

Met rood is in Figuur 17 de toevoer van gas en H₂O aangegeven. Daarbij is met groen het opvang reservoir aangegeven. De camera, met blauw aangegeven, functioneerde zelden naar behoren. De paar beelden die zijn gemaakt, leverde geen resultaat op en hierdoor is uiteindelijk er voor gekozen om de druppels op de volgende manier in beeld te brengen:

Het MilliQ gedeionizeerde water is aangekleurd met Allura Red AC. Vervolgens zijn er foto's gemaakt met een Panasonic Lumix DMC-FZ45. Deze foto's zijn met Adobe Photoshop CS6 geanalyseerd. De resultaten zijn in het volgende hoofdstuk uiteengezet.

FIGUUR 18 DE DRUPPELOPSTELLING. GROEN: GAS AANVOER. BLAUW: GEDEIONIZEERD WATER AANVOER. ROOD: Y-SPLITSING. ORANJE: DRUPPELAFVOER.

In Figuur 18 is de Harvard syringe pump weggelaten om de overige componenten van de opstelling beter in beeld te brengen, hierdoor is de stroomrichting en configuratie van de aan- en afvoer duidelijker zichtbaar dan in de voorgaande Figuur 18. Met groen is het gas aanvoercircuit weergegeven, met blauw het gedeionizeerde water en met oranje de druppel afvoer. De pijltjes geven de stroomrichtingen aan. Hieronder in Figuur 19 is schematisch ingezoomd op de Y-splitsing. Van boven wordt het gedeionizeerde water aangevoerd en van onder het stikstof gas.

FIGUUR 19 SCHEMATISCHE WEERGAVE VAN (FIGUUR 18) DE DRUPPELOPSTELLING. ROOD IS DE Y-SPLITSING. BLAUW IS DE H₂O TOEVOER [100 µL SPUIT EN FUSED SILICA TUBING]. GROEN IS DE N₂ GAS TOEVOER [GAS FLOW METER/CONTROLELR, KRAAN EN FUSED SILICA TUBING]. ORANJE IS HET KANAAL DAT DE AFVOER REPRESENTEERD

De kleuren in Figuur 19 komen overeen met die van Figuur 18.

Materiaallijst:

- Y-Splitsing (Upchurch Y connector, met P-235/P-200, ¹/₁₆ inch, 1/4-28, .020 inch (0,5 mm) thru hole PEEK™, IDEX Health & Science, Oak Harbor [Washington].)
- Tubing afmetingen.
 - Gedeionizeerd water aanvoer kanaal (Upchurch Fused Silica $11\frac{3}{8}$ inch of 28,9 cm, IDEX Health & Science, Oak Harbor [Washington].)
 - Gas aanvoer kanaal (Upchurch Fused Silica 23 $7/_8$ inch of 60,6 cm, IDEX Health & Science, Oak Harbor [Washington].).
 - druppel afvoer kanaal (Ismatec Tygon 31 1/8 inch of 79,1 cm. Binnendiameter 0,02 inch of 0,5 mm, IDEX Health & Science, Oak Harbor [Washington].)
- Sleeves (Upchurch Sleeves, IDEX Health & Science, Oak Harbor [Washington].)
 - o F-242, 3 stuks.
 - o F-246, 1 stuk
- Ferrules 3 stuks (Upchurch P-200 ferrule, IDEX Health & Science, Oak Harbor [Washington].)
- Reducing Union 1 stuk (Upchurch UH-402, IDEX Health & Science, Oak Harbor [Washington].)
 - Van injectiespuit naar fused silica. Zie Figuur 18 links naast de blauwe pijl.
- Reducing Union 1 stuk (SS-200-6-1, Swagelok Nederland, Waddinxveen).
 Van mass flow meter/controller naar fused silica.
- Software voor de mass flow meter/controller.
 - Flow DDE
 - o Flow Plot
- Reservoir.
- 100 µl injectiespuit.
- Injectiespuit pomp, bijvoorbeeld Harvard syringe pump PHD-2000.
- Mass flow meter/controller (EL-FLOW 50mln/min, Bronkhorst High-Tec, Ruurlo)
- Stikstofgas.
- MilliQ gedeionizeerd water, gekleurd met Allura Red AC.

3.3.2 METHODE

Bij het uitvoeren van de experimenten is gebruik gemaakt van het meetprotocol uit Appendix E. In het meetprotocol staat beschreven op welke wijze de software en de Harvard pomp aangestuurd zijn.

De mass flow meter/controller werd ingesteld op 0,77 mln/min en ingeschakeld. Daarna werd de kraan in de opstelling geopend. Vervolgens werd de injectiespuit pomp ingesteld op het gewenste volume per minuut en ingeschakeld. Er zijn experimenten gedaan met een wateraanvoer variërend van 2 μ L/min tot en met 5 μ L/min. Om de druppels in beeld te brengen is de camera stabiel aan het begin van de uitvoer geplaatst. Door het maken van een film zijn de druppels in beeld gebracht. Uit deze film zijn vervolgens snapshots gehaald en geanalyseerd, de resultaten hiervan staan uiteengezet in het volgende hoofdstuk.

Om de stabiliteit van de opstelling te bepalen bij elke gemeten wateraanvoer, is de standaarddeviatie van elk experiment bepaald.

4 RESULTATEN EN DISCUSSIE

De resultaten van de experimenten uitgevoerd met de ontzoutingselektrode en de druppelopstelling, zijn in dit hoofdstuk uiteengezet. Dit hoofdstuk bevat daardoor ook twee onderdelen, de elektrode en de druppels.

4.1 RESULTATEN ONTZOUTINGSELEKTRODE

Contactoppervlak 2 µl druppel met de ontzoutingselektrode

De ontzouting van een druppel is onder meer afhankelijk van het contactoppervlak van de druppel. Hoe groter het contactoppervlak, hoe groter de geleiding tussen beide elektrodes. Het contactoppervlak heeft dus invloed op de gemeten impedantie. Ook heeft het contactoppervlak invloed op de capaciteit van de elektrode. Daarom zal ten behoeve van de reproduceerbaarheid van het onderzoek het contactoppervlak bepaald worden. Om dit oppervlak te bepalen zijn er vijf druppels in beeld gebracht. Omdat de druppels ellipsvormig zijn is de formule voor de bepaling van het oppervlak van een ellips gebruikt. Van de druppels is de breedte en lengte bepaald en daarmee is het oppervlak bepaald, dit is weergegeven in Tabel 2. De formule die hiervoor is gebruikt is:

$$A = \pi \left(r_{breedte} * r_{lengte} \right)$$

Hierin is $r_{breedte}$ en r_{lengte} respectievelijk de straal van de breedte en lengte van de druppel. A is het contactoppervlak. De breedte van het glasplaatje is 10 mm. Met dit als referentie is de diameter van elke druppel bepaald met behulp van Adobe Photoshop CS6.

In de berekening van elk contactoppervlak is het missende oppervlak door de 50 µm groef verwaarloosd.

	r _{breedte} [mm]	r _{lengte} [mm]	Gemiddeld contactoppervlak in [mm ²]
Druppel 1	0,72	0,98	2,22
Druppel 2	0,75	1,48	3,49
Druppel 3	0,88	1,05	2,90
Druppel 4	0,80	1,31	3,29
Druppel 5	0,84	1,07	2,82
Gemiddeld	0,80	1,18	2,94
Standaard Deviatie	0,06	0,21	0,49

TABEL 2 MEETRESULTATEN VAN DE CONTACTOPPERVLAKTE BEPALING.

Figuur 20 toont een druppel zoals deze tijdens het experiment op de elektrode lag en daarnaast ook de wijze waarop het contactoppervlak afgeleid is. Voor de duidelijkheid is hierin de breedte van het glasplaatje aangegeven, welke als referentie is gebruikt. Bij elk figuur is deze breedte opgemeten om de afmetingen van de betreffende druppel te kunnen bepalen. Het resultaat van de contactoppervlak bepalingen is weergegeven in Tabel 2.

FIGUUR 20 DRUPPEL 1. MET BLAUW DE BREEDTE EN GEEL DE LENGTE VAN DE DRUPPEL AANGEGEVEN DAAR WAAR DIE BEPAALD IS.

Om te onderzoeken of er een verband is tussen de impedantie in een druppel en de concentratie NaCl in de druppel, is een kalibratielijn gemaakt. Hiervoor is gebruik gemaakt van de impedantiesensor.

FIGUUR 21 IMPEDANTIE ALS FUNCTIE VAN DE CONCENTRATIE VAN EEN DRUPPEL NACI OPLOSSING BEPAALD MET BEHULP VAN DE IMPEDANTIESENSOR BIJ EEN FASEDRAAIING VAN BIJ BENADERING 0°.

Voor de kalibratielijn uit Figuur 21 is gebruik gemaakt van een verdunningsreeks van 1 mM tot en met 50 mM NaCl in MilliQ. Uit deze figuur blijkt een lineair verband bij een logaritmische schaal, tussen de impedantie en de concentratie NaCl in de druppel.

Ontzouting

Om te onderzoeken of er met deze elektrodeconfiguratie een druppel ontzout kan worden is er een vijftal metingen gedaan aan een 1mM NaCl oplossing en een drietal metingen aan een 3mM NaCl oplossing. Eerst worden de resultaten van de 1mM oplossing getoond, daarna de 3mM resultaten en als afsluiting een analyse van de resultaten.

1 MM NACL

Ontzoutingselektrode

FIGUUR 22 GEMETEN IMPEDANTIE EN SPANNING ALS FUNCTIE VAN DE TIJD VAN EEN DRUPPEL MET EEN VOLUME VAN 2 μL EN EEN CONCENTRATIE VAN 1 mM NACL. DE METING IS VIJF KEER UITGEVOERD MET EEN TUSSENPOZE VAN ÉÉN UUR. DE VOLGORDE VAN UITVOERING IS BLAUW, GROEN, PAARS, ROZE EN GRIJS. ROOD BETREFT DE AANGEBRACHTE SPANNING OVER DE DRUPPEL.

De metingen zijn uitgevoerd volgens de eerder beschreven methode. Het resultaat hiervan is weergegeven in de bovenstaande Figuur 22. Elke meting is uitgevoerd aan een druppel van 2 µl NaCl met een molariteit van 1mM, in Appendix B zijn de instellingen van de potentiostaat afgebeeld. Na de eerste cyclus van een drietal impedantie metingen bij 0 V, om te bepalen wat de impedantie van de druppel is. Vervolgens wordt een spanning aangebracht van 0,5 V om de druppel te ontzouten. Als laatste wordt er driemaal gemeten bij 0 V, hieruit blijkt of de vloeistof weer naar zijn begin concentratie terugkeert Het resultaat hiervan is een toename in impedantie. Dit duidt er op dat de concentratie NaCl in de oplossing afneemt, zoals aangetoond in Figuur 21.

De resultaten van de metingen laten zien dat er een verschil is in het resultaat van de eerste cyclus. Dit zou kunnen komen door ionen die op de ontzoutingselektrode achtergebleven zijn na het doen van een eerdere meting, ondanks de reiniging die toegepast is. Hiernaast zou dit ook kunnen komen door een verschil in contactoppervlak tussen de verschillende druppels. Hetzelfde geldt als mogelijke verklaring voor het lager uitvallen van de laatste meetcyclus van meting 1. Het meten van een lagere impedantie op meetpunt 11 ten opzichte van meetpunt 1, 2 en 3, duidt op een toename in concentratie. Toch vertonen de resultaten, uitgezonderd meting 3, een vergelijkbare trend. In de sectie analyse, aan het eind van deze paragraaf, is bepaald of de resultaten van alle metingen overeenkomen.

3MM NACL

Ontzoutingselektrode

FIGUUR 23 GEMETEN IMPEDANTIE EN SPANNING ALS FUNCTIE VAN DE TIJD VAN EEN DRUPPEL MET EEN VOLUME VAN 2 μL EN EEN CONCENTRATIE VAN 3 mM NACL. DE METING IS DRIE KEER UITGEVOERD MET EEN TUSSENPOZE VAN ÉÉN UUR. DE VOLGORDE VAN UITVOERING IS BLAUW, GROEN EN PAARS. ROOD BETREFT DE AANGEBRACHTE SPANNING OVER DE DRUPPEL.

In Figuur 23 worden de resultaten van de metingen aan een druppel van 2 µl NaCl met een molariteit van 3mM getoond. De metingen zijn uitgevoerd volgens de eerder beschreven methode en de instellingen voor de potentiostaat zijn terug te vinden in Appendix B. Het protocol waarmee gemeten wordt, zie Appendix B, meet eerst driemaal de impedantie van de vloeistof bij een spanning van 0 V. Vervolgens wordt er vijfmaal gemeten bij een spanning van 0,5 V. Als afsluiting wordt er nogmaals driemaal gemeten bij 0 V, om te bepalen of de vloeistof naar de beginconcentratie terugkeert. De grafiek toont een trend waaruit blijkt dat de impedantie van de vloeistof toeneemt, zodra de spanning is aangebracht. Hieruit blijkt dat de concentratie ionen in de vloeistof afneemt.

Net als bij de 1 mM metingen, blijkt dat bij de 3 mM oplossing ook een verschil zit in het resultaat van de eerste cyclus. De offset neemt per meting af. Ook hier zou dit kunnen komen door ionen die achtergebleven zijn na het doen van de voorgaande meting, ondanks de reiniging van de ontzoutingselektrode of een verschil in contactoppervlak tussen de verschillende druppels.

ANALYSE

Om meer inzicht te krijgen in de meetdata, is de data voor beide concentraties genormaliseerd. Hierbij is vervolgens het gemiddelde van elk meetpunt genomen. In de figuur hieronder is van alle meetpunten uit de experimenten met 1 mM en 3 mM van hiervoor, omgezet naar meetpunten. Om tot meetpunt 1 te komen is, van elke meting die gedaan is, het gemiddelde van de eerste cyclus impedantiebepalingen bij 0 V berekend. Dit is dus het gemiddelde van vijftien impedantiemetingen. Om tot meetpunt 2 tot en met 6 te komen is, per meetpunt, het gemiddelde van de tweede cyclus genomen. Dit betekend dat voor bijvoorbeeld meetpunt 2 het gemiddelde van de impedantiemeting op dat tijdstip is genomen.

FIGUUR 24 GENORMALISEERDE MEETDATA MET BIJBEHORENDE STANDAARDDEVIATIE. ROOD IS 1 mM EN GEEL IS 3 mM. MEETPUNT 1: HET GEMIDDELDE VAN DE IMPEDANTIEBEPALINGEN BIJ 0 V, MEETPUNT 2: HET GEMIDDELDE VAN DE EERSTE IMPEDANTIEBEPALINGEN BIJ 0,5 V, MEETPUNT 3: HET GEMIDDELDE VAN DE TWEEDE IMPEDANTIEBEPALINGEN BIJ 0,5 V, MEETPUNT 4: HET GEMIDDELDE VAN DE DERDE IMPEDANTIEBEPALINGEN BIJ 0,5 V, MEETPUNT 5: HET GEMIDDELDE VAN DE VIERDE IMPEDANTIEBEPALINGEN BIJ 0,5 V, MEETPUNT 6: HET GEMIDDELDE VAN DE VIJFDE IMPEDANTIEBEPALINGEN BIJ 0,5 V.

Figuur 24 toont de genormaliseerde meetdata. In deze grafiek is te zien dat de standaarddeviatie van de 1mM metingen groot is, maar binnen 10% van het gemiddelde blijft. Daarnaast geldt voor de metingen met 3mM dat de standaarddeviatie kleiner is en ±3,4% van het gemiddelde bedraagt. De standaarddeviatie is bepaald met de volgende formule:

Standaarddeviatie =
$$\sqrt{\frac{\sum(x_i - \bar{x})^2}{n_x}}$$

Hierin is x_i de waarde van een datapunt, x de waarde van het gemiddelde van alle meetdata op dat meetpunt en n_x is het aantal datapunten in de reeks. Voor meetpunt 1 is n_x gelijk aan vijftien, voor de overige meetpunten is n_x gelijk aan vijf. Om een beter inzicht te krijgen in de mate van ontzouting en de toename in impedantie, zijn deze in Figuur 25 procentueel weergegeven als functie van het meetpunt. Hierin is te zien dat de ontzouting voor beide concentraties vooral in het begin snel toeneemt. De ionen in de oplossing worden in korte tijd door de elektrode aangetrokken. Zodra de spanning over de vloeistof weer op 0 V staat, migreren de ionen voor een groot deel terug de vloeistof in. Voor een molariteit van 1 mM blijkt dat de ontzoutingselektrode meer tijd nodig heeft om dezelfde procentuele toename in impedantie teweeg te brengen. Het tijdsinterval tussen elk datapunt bedraagt nagenoeg 10 seconden. Uit de resultaten blijkt ook de ionen bij de laatste drie meetpunten, waarbij geen spanning is aangebracht, maar voor een deel terug de druppel in migreren.

FIGUUR 25 DE GEMIDDELDE PROCENTUELE ONTZOUTING ALS FUNCTIE VAN HET MEETPUNT VAN EEN 2 μL DRUPPEL NACL 1mM (BLAUW) EN 3mM (GRIJS). ELK MEETPUNT IS WEERGEGEVEN MIDDELS EEN STIP.

Per meetpunt is vanuit de gemiddelde impedantie, de concentratie NaCl in de druppel berekend. Dit is gedaan door gebruik te maken van het lineaire verband tussen impedantie en concentratie op een logaritmische schaal. Met die wetenschap is de procentuele verandering berekend. Hieruit blijkt dat de procentuele ontzouting van een 2 µL druppel met 1 mM NaCl op meetpunt 4, 12,9% bedraagt. Op meetpunt 8, 40 seconden later, bedraagt de ontzouting zelfs 18,4%. De grafiek in Figuur 25 laat echter wel duidelijk zien dat ontzouting naar een maximum toe werkt. Daarnaast blijkt uit dezelfde Figuur dat een 2 µL druppel met 3 mM NaCl op meetpunt 4, voor 14,2% ontzout is en op meetpunt 8 voor 28,5%. Dit resultaat is reproduceerbaar, maar dat de 3 mM druppel procentueel meer ontzout wordt dan de 1 mM is opvallend. Uit onderzoek van Zhao blijkt het tegenovergestelde te gelden voor concentraties van 5, 10 en 20 mM bij een voltage van 1,2 V met gebruik van poreuze koolstof elektrodes, een hogere concentratie resulteert in een lagere procentuele ontzouting. Zhao maakt in zijn onderzoek gebruik van capacitieve ontzouting, maar in dit onderzoek met de ontzoutingselektrode treedt ook nog een reactie op tussen chloride en zilver. Het verschil tussen beide resultaten toont nogmaals aan dat er in dit onderzoek niet alleen van capacitieve ontzouting gesproken mag worden. [27]

Aangezien de kromme van de 3 mM metingen nog steeds een stijgend karakter toont op meetpunt 8, is het aannemelijk dat bij een langere meting de ontzouting nog hoger uitgevallen was. Daarnaast is het opvallend dat de migratie van ionen terug de druppel in na meetpunt 8, bij 1 mM procentueel groter is dan bij 3 mM.

Dit resultaat toont aan tot in welke mate het mogelijk is om een dergelijke druppel te ontzouten met de huidige ontzoutingselektrode. De volgende paragraaf geeft inzicht in de resultaten van de experimenten aan de druppelopstelling.

4.2 RESULTATEN DRUPPELEXPERIMENTEN

In dit deel van het experiment worden de resultaten van de druppel opstelling besproken. Om de druppels duidelijk zichtbaar te maken is het gedeionizeerde water gekleurd met Allura Red AC. Vervolgens is het experiment uitgevoerd volgens de beschreven methode. Elke druppel is opgemeten. De diameter van het kanaal is bekend, van daaruit is de lengte en het volume van de druppel berekend. Voor het bepalen van het gemiddelde volume per injectiesnelheid, zijn voor de snelheden 5, 4 en 3 μ l/min een zestal druppels geanalyseerd. Voor de injectiesnelheid van 2 μ l/min, zijn vier druppels geanalyseerd. De gemiddelden en bijbehorende standaard deviaties staan hieronder in Tabel 3. De standaard deviatie is op dezelfde wijze als de voorgaande paragraaf berekend.

TABEL 3 MEETRESULTATEN VAN DE DRUPPELOPSTELLING MET EEN GEDEIONIZEERD WATER DEBIET VAN 2 μL/MIN TOT EN MET 5 μL/MIN EN EEN GASTOEVOER VAN 0,77 ML/MIN.

5 μl/min	Lengte [mm]	Diameter [mm]	Volume [mm ³]
Gemiddeld	0,95	0,5	0,19
Standaard Deviatie	0,11		0,02
4 μl/min			
Gemiddeld	0,48	0,5	0,09
Standaard Deviatie	0,09		0,02
3 μl/min			
Gemiddeld	0,33	0,5	0,06
Standaard Deviatie	0,05		0,01
2 μl/min			
Gemiddeld	0,37	0,5	0,07
Standaard Deviatie	0,06		0,02

Figuur 26 tot en met Figuur 29Figuur 29 tonen voorbeelden van druppels bij de verschillende debieten. In Tabel 3 is te zien dat het gemiddelde volume van de druppels afneemt bij een afnemend debiet. Daarnaast is ook te zien dat het gemiddelde volume van de druppels bij 2 µl/min hoger is dan die van 3 µL/min. Een mogelijke oorzaak hiervoor is de discontinuïteit van de druppelproductie bij 2 µl/min, dit bleek uit de observatie gedurende het experiment. Tot slot is gebleken uit de resultaten in de tabel en de observaties, dat de meest stabiele druppelproductie plaatsvind bij een debiet van 5 µL/min, met als resultaat een volume van 0,19 ±0,02 mm³.

FIGUUR 26 A: VOORBEELD VAN EEN MEETRESULTAAT VAN HET EXPERIMENT MET EEN DEBIET VAN 5 μ L/MIN EN B: DEZELFDE DRUPPEL OPGEMETEN.

FIGUUR 27 A: VOORBEELD VAN EEN MEETRESULTAAT VAN HET EXPERIMENT MET EEN DEBIET VAN 4 $\mu L/MIN$ EN B: DEZELFDE DRUPPEL OPGEMETEN.

FIGUUR 28 A: VOORBEELD VAN EEN MEETRESULTAAT VAN HET EXPERIMENT MET EEN DEBIET VAN 3 $\mu L/MIN$ EN B: DEZELFDE DRUPPEL OPGEMETEN.

FIGUUR 29 A: VOORBEELD VAN EEN MEETRESULTAAT VAN HET EXPERIMENT MET EEN DEBIET VAN 2 $\mu L/MIN$ EN B: DEZELFDE DRUPPEL OPGEMETEN.

4.3 DISCUSSIE

VERDAMPING

Uit metingen aan platina elektrodes blijkt een externe factor invloed te hebben op de impedantie. Gezien het feit dat in elke meting de impedantie gelijkmatig afneemt komt dit naar verwachting door verdamping. Dit blijkt uit de resultaten van de metingen die minimaal drie minuten duren. Gedurende deze drie minuten nam de impedantie met ongeveer 10% af, zie Figuur 31 in Appendix A.2.

WIREBONDEN

De verbinding met de anode is meermalen stuk gegaan tijdens de meting. Het is gebleken dat dit een erg zwakke verbinding is. Dit kan voorkomen worden door het oppervlak van de elektrodes te vergroten en een druppel hars of lijm over de verbinding uit te laten harden. Ditzelfde is gedaan met de impedantiesensor, zie Figuur 12.

STABILITEIT VAN DE METINGEN MET ONTZOUTINGSELEKTRODE

Uit veel metingen met de ontzoutingselektrode bleek de laatste set metingen bij 0 V een lagere of gelijke impedantie te hebben dan de eerste set van drie metingen bij 0 V, die vooraf gingen aan de impedantie metingen bij 0,5 V. Volgens de theorie zou de impedantie van de druppel, na ontzouting toe moeten nemen. Het zou dus in theorie niet moeten kunnen dat de metingen bij 0 V, na de impedantie metingen bij 0,5 V, hoger uitkomen. Dit probleem kan voortkomen uit het niet 100% terug resorberen van de chloride en natrium ion. Na elke meting is de elektrode met behulp van demiwater schoongespoeld. Mogelijk blijven hierna toch nog een aantal ionen achter in of de Nafion membraan of op het zilveroppervlak. Vervolgens komen deze toch vrij na het uitschakelen van de spanning na een ontzoutingscyclus. Hierdoor zal de gemeten impedantie lager uitvallen dan voor de ontzouting.

Daarnaast is de offset van elke meting anders. Er is een vermoeden dat de oorzaak hiervan ligt in het verschil van contactoppervlak tussen elke druppel waaraan gemeten is. Bij een continu contactoppervlak van elke nieuwe meting, is de verwachting dat de offset van elke meting stabieler is. Dit vermoeden komt voort uit een theoretisch vermoeden, dat bij een groter contactoppervlak de impedantie kleiner is.

NEERSLAG

Tijdens een ontzouting lijkt een deel van de zilverchloride permanent neer te slaan op de zilverlaag, terwijl de verwachting was dat de reactie volledig reversibel is zoals beschreven in de theorie. Een eventuele opbouw van een laag zilverchloride beïnvloedt het contactoppervlak en daarmee vermoedelijk de stabiliteit van de impedantie bepaling. Echter is de mate waarin het invloed heeft niet bekend, dit zal in een volgend onderzoek onderzocht kunnen worden.

DRUPPELS

Omdat uit de resultaten is gebleken dat er de hoogste druk, het meest stabiel druppels werd gemaakt, zal er in het vervolgonderzoek nog wat aangepast/verbetert kunnen worden. De gebruikte gas flow meter/controller was ingesteld op het minimum van zijn bereik. Met een gas flow meter/controller die een nog lager volume kan halen, zal onderzocht kunnen worden of de druppel nog stabieler gemaakt kan worden. Daarnaast zal er tussen de Y-splitsing en de gastoevoer een drukmeter geïmplementeerd kunnen worden, om te bepalen of de gemeten gas flow klopt.

Hiernaast bleek uit de beelden die gemaakt zijn tijdens het onderzoek, dat de druppels regelmatig een sleep vertoonde omdat de gebruikte tubing enigszins hydrofiel is. De Tygon tubing zal in een vervolgonderzoek vervangen moeten worden door een zeker hydrofobe tubing, bijvoorbeeld Teflon, om dit verschijnsel te voorkomen.

5 CONCLUSIE EN AANBEVELINGEN

5.1 CONCLUSIE

Uit het onderzoek is gebleken dat het mogelijk is om druppels alternerend te ontzouten met de volgende configuratie:

- De elektrode configuratie bestaat uit een positieve pool met daarop een zilverlaag en daar weer overheen een Nafion laag en een negatieve pool met daarop een zilverlaag.
- Een 60° Y-splitsing configuratie in het kanaal om druppels te genereren. Met als aanvoer water en stikstof.

Het is mogelijk om met de elektrode configuratie druppels te ontzouten door een spanning van 0,5 V over de druppel te zetten. Wanneer vervolgens de spanning op 0 V wordt gezet, blijken de ionen terug de druppel in te migreren. Uit het resultaat van het elektrode experiment is gebleken dat de gebruikte elektrode configuratie een 1mM druppel in 10 seconde ±12,9% ontzout en een 3mM druppel in 10 seconde ±14,2% ontzout.

Onderzoek naar het maken van druppels met een zo klein mogelijk volume heeft aangetoond dat het mogelijk is om, met de gebruikte configuratie, constante druppels te vormen van 0,19 \pm 0,02 μ l, bij een debiet van 5 μ l/min en een gas toevoer van 0,77 mln/min.

Hiermee is antwoord gegeven op de hoofdvraag en de deelvragen. Het resultaat van dit onderzoek biedt een goede uitgangspositie voor een vervolgonderzoek. In de volgende paragraaf zal beschreven worden welke onderdelen in een vervolgonderzoek aandacht verdienen.

5.2 AANBEVELINGEN

In een vervolgonderzoek kan gekeken worden naar de invloed van de lengte van de aanvoerkanalen op het maken van de druppels. De druppels die in dit onderzoek gemaakt werden, stonden onder een dusdanig hoge druk dat de snelheid in het kanaal erg hoog lag. Voor de ontzoutingschip zal de voortbewegingssnelheid van de druppel in het kanaal wat lager moeten liggen, zo laag dat de elektrode tijd genoeg heeft om de druppel te ontzouten.

Wat betreft de ontzoutingselektrode is het aan te bevelen om in een vervolgonderzoek de elektrode met alleen een zilverlaag te vervangen door een zilverchloride elektrode. Hierdoor ontstaat een elektrode configuratie die uit een zilverchloride en zilvernafion elektrode bestaat. Door het gebruik van een zilverchloride elektrode zal onderzocht kunnen worden of de vorming van neerslag invloed heeft op de impedantie bepaling.

Ook is het aan te bevelen in een vervolgonderzoek het contactoppervlak tussen de druppel en de elektrodes te vergroten. De ontzoutingselektrode is in dit onderzoek in een horizontaal vlak geplaatst. Door beide losse elektrodes verticaal en loodrecht op elkaar te plaatsen, kan het contactoppervlak wellicht vergroot worden. Wanneer een dergelijke configuratie in een chip geplaatst wordt, komt het onderzoek weer een stap dichterbij het uiteindelijke doel.

Tot slot, er is in het begin van het onderzoek ook onderzocht of het mogelijk is om de druppels te sorteren door middel van dielectricphoretic sorteren, oftewel DEP. Echter is dit onderzoek er niet aan toe gekomen om de theorie in de praktijk te brengen. Toch blijkt uit de berekening in Appendix F, dat het mogelijk is om de alternerend ontzoutte druppels te scheiden middels deze techniek. Daarom de volgende aanbeveling: In een vervolgonderzoek kan gekeken worden naar een manier om de druppels na het ontzoutingsproces te scheiden. Volgens de theorie uit Appendix F is het aan te bevelen te onderzoeken of dit mogelijk is door middel van DEP sortering.

6 **REFERENTIES**

- 1. Roelofs, S.H., et al., Effect of pH waves on capacitive charging in microfluidic flow channels. Ionics, 2014.
- Bard, A.J. and L.R. Faulkner, Electrochemical methods: fundamentals and applications. 2nd ed. 2001, New York: Wiley. xxi, 833 p.
- 3. Everse, J., W. Olthuis, and M. Odijk, Redox cycling in hydrogels, in BIOS Lab-on-a-Chip. 2008, Universiteit Twente. p. 24-30.
- 4. Riskbase. Consoil 2008: Special Sessions, 2008: p. 62-62.
- 5. Hickner, M.A., et al., Alternative polymer systems for proton exchange membranes (PEMs). Chemical Reviews, 2004. 104(10): p. 4587-4611.
- Palisoc, S., M. Natividad, and S. Tadios, Fabrication and morphological characterization of Nafion thin films spin coated on silica. Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, 2014. 16(5-6): p. 759-763.
- Moretto, L.M., et al., Electrochemiluminescence of Ru(bpy)(3)(2+) loaded in Nafion Langmuir-Blodgett films: Role of the interfacial ultrathin film. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2010. 640(1-2): p. 35- 41.
- Hussain, S.A. and D. Bhattacharjee, Langmuir-Blodgett Films and Molecular Electronics. Modern Physics Letters B, 2009. 23(29): p. 3437-3451.
- 9. Bertoncello, P. and P. Ugo, Preparation and voltammetric characterization of electrodes coated with Langmuir-Schaefer ultrathin films of Nafion (R). Journal of the Brazilian Chemical Society, 2003. 14(4): p. 517-522.
- 10. Pont, D. Nafion Perfluorinated Membranes "User's Guide". 2000 January 2000 [cited 2014 4-6-2014]; Available from: http://ion-power.com/German/oldsite/pdf/Nafion_06_01.pdf.
- 11. Garstecki, P., et al., Formation of droplets and bubbles in a microfluidic T-junction scaling and mechanism of break-up (vol 6, pg 437, 2006). Lab on a Chip, 2006. 6(5): p. 693-693.
- 12. Schwartz, J.A., J.V. Vykoukal, and P.R.C. Gascoyne, Droplet-based chemistry on a programmable micro-chip. Lab on a Chip, 2004. 4(1): p. 11-17.
- 13. Yang, C.G., Z.R. Xu, and J.H. Wang, Manipulation of droplets in microfluidic systems. Trac-Trends in Analytical Chemistry, 2010. 29(2): p. 141-157.
- 14. Yang, S. and J.D. Zahn, Lab-on-a-Chip Devices for Particle and Cell Separation, in Encyclopedia of Microfluidics and Nanofluidics, D. Li, Editor. 2008, Springer. p. 930-940.
- 15. Gascoyne, P.R.C. and J. Vykoukal, Particle separation by dielectrophoresis. Electrophoresis, 2002. 23(13): p. 1973-1983.
- 16. Grygolowicz-Pawlak, E., et al., Coulometric Sodium Chloride Removal System with Nafion Membrane for Seawater Sample Treatment. Analytical Chemistry, 2012. 84(14): p. 6158-6165.

- 17. Biolin Scientific, Langmuir, Langmuir-Blodgett, Langmuir-Schaefer Technique, http://www.biolinscientific.com/technology/l-lb-ls-technique/, 2014, bezocht: 03-12-2014
- 18. Günther A., et al., Micromixing of Miscible Liquids in Segmented Gas-Liquid Flow, Langmuir, 2005, 21(4), p. 1547-1555.
- 19. Steegmans MLJ, De Ruiter J, Schroën KGPH, Boom RM., A descriptive force-balance model for droplet formation at microfluidic Y-junctions, 2010, AIChE Journal, 56:2641–2649
- 20. Steegmans MLJ., Emulsification in microfluidic Y- and T-junctions, Thesis Wageningen University, 2009, p. 87-88, ISBN: 978-90-5858-457-9
- 21.
 IDEX
 Corporation,
 Low
 Pressure
 Multi-Port
 Connectors.

 http://www.upchurch.com/products/2544/Low-Pressure-Multi-Port Connectors.aspx?ProductTypeID=193&ProductFamilyID=48, 2014, bezocht: 05-12-2014
- 22. Bronkhorst High-Tec, Mass Flow / Pressure meters and controllers for gases and liquids. Instruction Manual, 2014, Doc no:9.17.0010, p. 4.
- Sigma Aldrich Co. LLC., Nafion Perfluorinated Resin Solution, http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/663492?lang=en®ion=NL, 12 mei 2014.
- 24. HEEO Agarose, Agarose pricelist, http://www.carlroth.com/media/_nlnl/Graphics/00049731_0.pdf, 14 maart 2014
- 25. Biologic SP 300: www.bio-logic.info/potentiostat/brochures/20101008_sp300_%2072dpi.pdf
- 26. Roelofs, S.H., et al., Capacitive deionization on-chip as a method for microfluidic sample preparation. Lab on a Chip, 2015, DOI: 10.1039/C4LC01410C
- 27. Zhao, R., Theory and Operation of Capacitive Deionization Systems, Thesis Wageningen University, 2013, p. 65-67, ISBN: 978-94-6173-639-0

APPENDIX A

Dit deel van de appendix bevat een passage uit het onderzoeksverslag dat bijgehouden is gedurende de experimenten met de platina elektrodes.

A.1 METINGEN AAN platina ELEKTRODE

Als eerste is het gedrag van een zoute druppel op de kale platina elektrodes bestudeerd. De bevindingen hiervan zijn hieronder uiteengezet.

De eerste testmetingen zijn uitgevoerd met een 1 μ L druppel. Na de eerste meting is gebleken dat dit volume gedurende de meting verdampt. Daarom is gekozen om verder te testen met een 2 μ L druppel. Ook hiervan verdampte vermoedelijk een deel (verdamping is al eerder behandelt in de discussie), maar er blijft voldoende over om het gedrag van de druppel op de elektrodes te bestuderen. Bij een spanning van 0,5 V bleek de weerstand van druppel goed te meten. Bij een test met een spanning van 1 V verdampte de druppel. Omdat het contactoppervlak van de druppel met de elektrode bepalend is voor de mate van ontzouting is er voor gekozen dit gebied af te bakenen. Door een gat, met een diameter van 2 mm, in een stukje Kaptontape is dit gebied afgebakend, zie A in Figuur 30. Hierdoor heeft de druppel een vaste diameter.

FIGUUR 30 PLATINA ELEKTRODE MET 50 μ M GROEF. (A) AFGEBAKEND GEBIED MET DIAMETER 2mm. (B) KAPTON TAPE. (C) CONTACTOPPERVLAK ANODE EN KATHODE

A.2 AFNEMENDE IMPEDANTIE

Verdamping op platina elektrode

FIGUUR 31 IMPEDANTIE VERSUS DE TIJD VAN EEN METING BIJ 0,5 V [ROOD] EN METING BIJ 0 V [BLAUW] VAN 1 mM NaCI OPLOSSING OP EEN PLATINA ELEKTRODE MET KAPTONTAPE.

Figuur 31 laat zien dat na verloop van tijd de impedantie alleen maar afneemt. Dit terwijl de verwachting is dat de impedantie toeneemt. De afname van de impedantie is een basis geweest om deze metingen nog enkele malen te herhalen, voor kortere en langere tijd. Echter blijkt zoals in dit figuur duidelijk zichtbaar is, de impedantie na verloop van tijd af te nemen. Deze bevindingen zijn de basis voor de alinea over verdamping in de discussie van het verslag.

A.3 METINGEN AAN PLATINA ELEKTRODE MET AGAROSE MEMBRAAN

Na de metingen met een kale platina elektrode zal er een membraan op de elektrode aangebracht worden. De dikte hiervan is bepaald aan de hand van bronnen uit de literatuur. In sectie 2.4 is al ingegaan op de theorie achter de verschillende membranen.

Om een Agarose membraan aan te brengen op een platina elektrode is gebruik gemaakt van het onderstaande protocol. In dit protocol is gebruik gemaakt van de spinning methode.

Let op: De gel dient gespind te worden voordat deze afgekoeld is, alleen op deze wijze zal de gel gelijkmatig verdeeld worden. Tevens is er gebruik gemaakt van een 2% agarose in gedeionizeerd water oplossing.

Platina elektrode preparatie:

- 7. Wassen met gedeionizeerd water.
- 8. Drogen met instrumentenlucht.
- 9. In een bekerglas met aceton plaatsen.
- 10. Bekerglas 5 minuten in een ultrasoonbad.
- 11. Schoonspoelen met Isopropanol.
- 12. 30 minuten in een oven op 80°C.

Agarose aanbrengen:

- 8. Agarose prepareren in magnetron.
- 9. Platina elektrode op spinner plaatsen.
- 10. Spinner instellen op 2200 rpm.
- 11. Pipetteer een druppel van 200 μ L op de elektrode
- 12. Spin voor 20 seconde.
- 13. Plaats de elektrode voor 30 minuten in de koelkast.

FIGUUR 32 PLATINA MEMBRAAN BEKLEED MET AGAROSE, DE SCHEIDING TUSSEN DE ELEKTRODES IS MET EEN SCALPEL HERSTELD.

MEETRESULTATEN

In de onderstaande blijkt dat de impedantie van de met agarose beklede elektrode in 22 uur tijd is toegenomen met 4-6 k Ω , oftewel 10-16%. Een dergelijk gedrag is bij de elektrode bekleed met Nafion niet waargenomen. Dit versterkt de verwachting dat agarose een beperkte houdbaarheid heeft.

Platina elektrode met agarose

FIGUUR 33 SPANNING [ROOD] EN STROOM ALS FUNCTIE VAN DE TIJD VAN EEN DRUPPEL VAN 2 μL 1 mM NaCl OPLOSSING OP EEN PLATINA ELEKTRODE BEKLEED MET AGAROSE [GROEN] VERSUS DEZELFDE ELEKTRODE 22 UUR LATER [BLAUW].

A.4 METINGEN AAN PLATINA ELEKTRODE MET NAFION MEMBRAAN

Om een Nafion membraan aan te brengen op een platina elektrode is gebruik gemaakt van het onderstaande protocol. In dit protocol is gebruik gemaakt van de spinning methode. Het protocol is deels gebaseerd op de methode van Palisoc [6], het verschil komt doordat Palisoc gebruik maakt van silica en in dit onderzoek is de ondergrond platina.

Platina elektrode preparatie:

- 13. Wassen met gedeionizeerd water.
- 14. Drogen met instrumentenlucht.
- 15. In een bekerglas met aceton plaatsen.
- 16. Bekerglas 5 minuten in een ultrasoonbad.
- 17. Schoonspoelen met Isopropanol.
- 18. 30 minuten in een oven op 80°C.

Nafion aanbrengen:

- 14. Platina elektrode op spinner plaatsen.
- 15. Spinner instellen op 2000 rpm en 1000 rpm/s.
- 16. Pipetteer een druppel van 200 µL op de elektrode
- 17. Spin voor 30 seconde.
- 18. Plaats de elektrode voor 30 minuten in een oven op 75°C.

MEETRESULTATEN

Ook bij deze metingen is er weer uitgegaan van een spanning van 0,5 V, zie Appendix B voor de overige instellingen van de potentiostaat.

FIGUUR 34 PLATINA ELEKTRODE GECOAT MET ±10 μL NAFION, VERVOLGENS IS DE SCHEIDING TUSSEN BEIDE ELEKTRODES HANDMATIG MET EEN SCALPEL HERSTELD.

Zoals in Figuur 34 in het onderschrift beschreven staat, is de scheiding tussen beide elektrodes handmatig hersteld. Om dit in het verdere onderzoek te voorkomen, is er tijdens de volgende fabricages scotch tape aangebracht op de delen waar geen Nafion gewenst is.

Platina elektrode vergelijking

FIGUUR 35 SPANNING [ROOD] EN STROOM ALS FUNCTIE VAN DE TIJD VAN EEN 1 mM NaCI OPLOSSING OP EEN PLATINA ELEKTRODE BEKLEED MET AGAROSE [GROEN] VERSUS NAFION [BLAUW] EN PLATINA [PAARS]

Uit Figuur 35 blijkt dat de stroom door de elektrode, na toevoeging van Nafion, is toegenomen ten opzicht van de platina elektrode en de agarose elektrode, de maximale stroom die door de druppel kan is bij Nafion minimaal tien maal groter dan bij agarose of platina. Ook hieruit blijkt dat Nafion als membraan geschikt is voor dit onderzoek.

APPENDIX B

De instellingen van de potentiostaat.

Experiment	
Advanced Settings	
Cell Characteristics	
External Devices	
Parameters Settings	
1 - PEIS	
FIGUUR 37 EXPERIMENTAL	
0 1 2	
• • • • •	
Mode Single Sine	
Hode Single Sine Multi Sine	
Mode Single Sine Multi Sine Set Evec to E = 0.5000 V via Ret	
Mode # Single Sine Multi Sine Multi Sine Sal Even In E = [0.500.0 V vs. for t _E = [0 h [0] mo Bessed every dli = [0.000 mA +	
Mode Single Sine 5st Even to E = 0.5000 V vs. Ref. for t E = 0 h (0) mo 5.000 s Biscord every dl = 0.000 mA = or dl = 0.000 s	
Mode # Single Sine Sall Evve to E = 0.5000 V vs. Ret • for t = 0 h 10 mn 5.000 s Becord every off = 0.000 nA • a a a	
$\label{eq:hode} \begin{array}{ c c c c c } \hline \textbf{Mode} & \begin{bmatrix} \textbf{w} & \text{Single Sine} \\ \hline \textbf{Multi Sine} \\ \hline \textbf{Sint E_{we} to E = [0.500 \ 0 & V \ vs & \textbf{Ret} & \bullet \\ \hline \textbf{tor t_E = [0] & h \ [0] \ mo \ [$5000 \ s \\ \hline \textbf{Bessel every dl = [0.000 \ s \\ \hline \textbf{cr dl = [0.000 \ s \\ \hline \textbf{Single Sine f_{j} = [10.000 \ s \\ \hline Matter sine sine sine sine sine sine sine sine$	
Mode # Single Sine Mode # Single Sine Multi Sine Multi Sine Sort E = [0.5000 V vs. Sort E = [0.000 N vs. Bassed every dl = [0.000 mA * or dl = [0.000 s Sizen from f = [10.000 s Vo. f = [1.000 MHz * v [w. Nd * B] ports per decade	
$\label{eq:state} \begin{array}{ c c c c } \hline \textbf{Mode} & \textbf{Single Sine} \\ \hline \textbf{Multi Sine} \\ \hline \hline \textbf{Sall E}_{We} \text{ to } \textbf{E} = 0.5000 & V \ \text{vs. Ref. \bullet} \\ \hline \textbf{tor } \textbf{t}_E = 0 & \textbf{h} \ \textbf{D} & \textbf{mn} \ \textbf{S.000} & \textbf{s} \\ \hline \textbf{Bissast every dl} = 0.000 & \textbf{mA \bullet} \\ \hline \textbf{or } \textbf{dt} = 0.000 & \textbf{s} \\ \hline \hline \textbf{Saar hom } \textbf{f}_i = 10000 & \textbf{kHz} & \bullet \\ \hline \textbf{tor } \textbf{f}_F = 10000 & \textbf{kHz} & \bullet \\ \hline \textbf{web} & \begin{bmatrix} \textbf{W} & \textbf{M}_d & \textbf{Hz} & \textbf{Hz} & \bullet \\ \textbf{W} & \textbf{M}_{Hz} & \textbf{Hz} & \textbf{Hz} & \bullet \\ \hline \textbf{W} & \textbf{M}_{Hz} & \textbf{Hz} & \textbf{Hz} & \textbf{Hz} & \bullet \\ \hline \textbf{W} & \textbf{W} & \textbf{W} & \textbf{W} & \textbf{Hz} & \textbf{Hz} & \textbf{Hz} & \textbf{Hz} & \bullet \\ \hline \textbf{W} & \textbf{W} & \textbf{W} & \textbf{Hz} $	
$\label{eq:hole_state} \begin{array}{ c c c c } \hline \textbf{Mode} & \hline \textbf{Single Sine} \\ \hline \textbf{Multi Sine} \\ \hline \hline \textbf{Sill Ewe to E = [0.500 \ 0 & V \ vs. \ \textbf{Ret} & \bullet \\ \hline \textbf{tor t_E = [0] \ h \ 0 & mo \ [$5000 \ s \]} \\ \hline \textbf{Biscard every dl = [0.000 \ mA \ \bullet \\ \hline \textbf{ar dt = [0.000 \ s \]} \\ \hline \textbf{Single Sine} \ \textbf{how \ f_i = [1.000 \ MHz \ \bullet \\ \hline \textbf{MHz} \ \bullet \\ \hline \textbf{with} \begin{bmatrix} \textbf{0} & \textbf{Nd \ \bullet \ [B points for decade \ model \ mathbf{model} \ s \ mathbf{model} \ s \ mathbf{model} \ \textbf{M} \ \textbf{Hz} \ \bullet \\ \hline \textbf{m} \ \textbf{Hz} \ \textbf{Hz} \ \bullet \ \textbf{hz} \ \textbf{how \ http: } \ \textbf{hz} \ $	
$\label{eq:holestrice} \begin{array}{ c c c c } \hline \textbf{Mode} & \hline \textbf{Single Sine} \\ \hline \textbf{Multi Sine} \\ \hline \hline \textbf{Sint Ewe to E = [0.500 \ 0 \ V \ va & \textbf{Ref} & \bullet \\ \hline \textbf{for t_E = [0] \ h \ [0] \ mn \ [5.000 \ s \]} \\ \hline \textbf{Resced every dI = [0.000 \ nA & \bullet \\ \hline \textbf{ar dI = [0.000 \ s \]} \\ \hline Single from f_i = [10.000 \ MHz & \bullet \\ \hline \textbf{h t_i $	
$\label{eq:harder} \begin{array}{ c c c c c } \hline \textbf{Mode} & \hline \textbf{Single Sine} \\ \hline \textbf{Mulli Sine} \\ \hline \hline \textbf{Sgl E}_{we} to E = [0.5000 & V \ vs. \ \textbf{Ref.} \\ \hline \textbf{sort}_E = [0] & h \ [0] \ \textbf{mo} \ \textbf{S.000} & \textbf{s} \\ \hline \textbf{Scape from f_i} = [0.000 & \textbf{mA} \ \textbf{*} \\ \hline \textbf{or dt} = [0.000 & \textbf{s} \\ \hline \textbf{Scape from f_i} = [10.000 & \textbf{MHz} \ \textbf{*} \\ \hline \textbf{with} \begin{bmatrix} \textbf{ie} & \textbf{N_d} + [\textbf{B} \ \textbf{points per decade} \\ \hline \textbf{or f_f} = [1.000 & \textbf{MHz} \ \textbf{*} \\ \hline \textbf{with} \begin{bmatrix} \textbf{ie} & \textbf{N_d} + [\textbf{B} \ \textbf{points per decade} \\ \hline \textbf{or f_f} = [\textbf{Scape from f_i to f_f} \\ \hline \textbf{m} \ \textbf{T} + [\textbf{S1} \ \textbf{points from f_i to f_f} \\ \hline \textbf{m} \ \textbf{m} \ \textbf{Loperthrist spacing} \\ \hline \textbf{shue amplitude V_a + [100 & \textbf{mV} \ \textbf{Nims} = 2.07 \ \textbf{mV} \\ \hline \end{array}$	
$\label{eq:hole_state} \begin{array}{ c c c } \hline \textbf{Mode} & \hline \textbf{Single Sine} \\ \hline \textbf{Multi Sine} \\ \hline \hline \textbf{Sat } \textbf{E}_{we} \text{ to } \textbf{E} = [0.500 \ 0 \ V \ va. \ \textbf{Ret} & \bullet & \bullet \\ \hline \textbf{tor } \textbf{t}_{E} = [0 \ h \ 0 \ mo \ \ \ \textbf{S}.000 \ \ \textbf{s} \\ \hline \textbf{Beccel} \text{ every } \textbf{dl} = [0.000 \ \ \textbf{mA} \ \ \textbf{s} \\ \hline \textbf{cor } \textbf{dt} = [0.000 \ \ \textbf{s} \\ \hline \textbf{MA} \ \ \textbf{s} \\ \hline \textbf{cor } \textbf{t}_{E} = [0.000 \ \ \textbf{s} \\ \hline \textbf{MA} \ \ \textbf{s} \\ \hline \textbf{s} \\ \hline \textbf{s} \\ \hline \textbf{Saan } \textbf{hom } \textbf{f}_{i} = [1000 \ \ \textbf{MHz} \ \ \textbf{s} \\ \hline \textbf{mo } \textbf{s} \\ \hline \textbf{M} \ \textbf{f} = [1000 \ \ \textbf{MHz} \ \ \textbf{s} \\ \hline \textbf{mo } \textbf{f}_{i} = [1000 \ \ \textbf{MHz} \ \ \textbf{s} \\ \hline \textbf{mo } \textbf{s} \\ \hline \textbf{m} \ \ \textbf{s} \\ \hline \textbf{m} \ \textbf{f}_{i} = [1000 \ \ \textbf{MHz} \ \ \textbf{s} \\ \hline \textbf{m} \ \textbf{m} \ \textbf{s} \\ \hline \textbf{m} \ \textbf{s} \\ \textbf{m} \ \textbf{s} \\ \hline \textbf{m} \ \textbf{s} \\ \hline \textbf{m} \ \textbf{m} \ \textbf{s} \\ \hline \textbf{m} \ \textbf{s} \\ \hline \textbf{m} \ \textbf{s} \ \textbf{s} \\ \hline \textbf{m} \ \textbf{m} \ \textbf{s} \ \textbf{m} \ \textbf{s} \\ \hline \textbf{m} \ \textbf{m} \ \textbf{s} \ \textbf{m} \ \textbf{m} \ \textbf{m} \ \textbf{m} \ \textbf{s} \ \textbf{m} \ \textbf{m} \ \textbf{s} \ \textbf{m} \ \textbf{m} \ \textbf{s} \ \textbf{m} $	•
$\label{eq:holestarder} \begin{array}{ c c c c c } \hline \textbf{Mode} & \hline \textbf{Single Sine} \\ \hline \textbf{Multi Sine} \\ \hline \hline \textbf{Sint E_we to E = [0.500 \ 0 \ V \ vs. Ret & \hline \textbf{Multi Sine} \\ \hline \textbf{tor t_E = 0 \ h \ 0 \ mo \ $5000 \ s} \\ \hline \textbf{Bissaid every dill = [0.000 \ mA \ s] \\ \hline \textbf{with I} = [0.000 \ mA \ s] \\ \hline \textbf{Single Sine I_1 = [1.000 \ MHz \ s] \\ \hline \textbf{Weth I} = [0.000 \ MHz \ s] \\ \hline \textbf{Weth I} = [0.000 \ MHz \ s] \\ \hline \textbf{W I} = [0.000 \ MHz \ s] \\ \hline \textbf{W I} = [0.000 \ MHz \ s$	ncy
$\label{eq:holestarder} \begin{array}{ c c c c c } \hline \textbf{Multi} Sine & \textbf{Multi} & $	ncy
$\label{eq:holestarder} \begin{array}{ c c c c } \hline \textbf{Multi} Sine & Mult$	ncy
$\label{eq:holdson} \begin{split} \begin{tabular}{ c c c c } \hline Mode & & & & & & & & & & & & & & & & & & &$	a) ncy
$\label{eq:holescale} \begin{array}{ c c c c } \hline \textbf{Mude} & \begin{tabular}{ c c c c } \hline \textbf{Single Sine} \\ \hline \textbf{Multi Sine} \\ \hline \end{tabular} \\ \hline t$	•
$\label{eq:holestarder} \begin{array}{ c c c c c } \hline \textbf{Mude} & \begin{tabular}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	ncy / acr
Mode Single Sine Sale Even to E = [0.5000 V vale ior t _E = [0] h [0] mo 5000 ior t _E = [0] h [0] mo 5000 Bassed every dl = [0.000 mA * or dl = [0.000 mA * or dl = [0.000 mA * with [*] N_d = [*] points per decade m with [*] N_d = [*] points per decade m or fr = [100 MHz * with [*] N_d = [*] points per decade m m [*] Logesthmic spacing since amplitude V_a = [100 mV Nims = 2.07 mV] wait for p_w [10] period before each freque average N_a = 2 average N_a = 2 measure(s) per frequency diff cometion diff cometion [*] frequency diff cometion diff cometion [*] m E Range = 10V: 10V [*] Bandwidh = 8 [*] 18 s	ncy / sci
Hode Single Sine Multi Sine Set E, we to E = [0.500.0 V vs. ior t _E = [0] h [0] mo [5.000] s Bassad every dl = [0.000] mA * or dl = [0.000] s Sign from f ₁ = [10.000] mA * or dl = [0.000] s Sign from f ₁ = [10.000] mA * or dl = [0.000] s Sign from f ₁ = [10.000] mA * or dl = [0.000] s Sign from f ₁ = [10.000] mA * with [] * Nd * [8] points per decade or f ₁ = [10.000] mH * points thom f ₁ to f ₁ m [] Logarithmic spacing Show lequences sinue amplitude V ₀ = [10.0] mV Nims = 7.07 mV] mail for p _w = [10.0] period before each freque overage N ₀ = [2] messue(b) per frequency diff connection [] Bispest n ₀ = [0] time(s) E Range = 10V: 10V * mail for per messare(b) per frequency diff connection [] Bandwidth * * Bandwidth * * ************************************	ncy / sci

FIGUUR 39 SETTINGS CYCLUS 2, IMPEDANTIE METEN BIJ 0,5 V [ONTZOUTEN]

FIGUUR 38 SETTINGS CYCLUS 2, IMPEDANTIE METEN BIJ 0 V.

Appendix C

Meetprotocol van de experimenten met de ontzoutingselektrode.

In het experiment zal de elektrode ontladen worden alvorens een volgende cyclus van ontzouting gemeten wordt. Dit zal gedaan worden door een druppel MilliQ water op de elektrode te plaatsen. Door diffusie worden de ionen, die nog aan het oppervlak van de elektrode verblijven, in het gedeionizeerde water opgenomen. Dit is in het meetprotocol opgenomen in stap 8.

De metingen zijn uitgevoerd aan de hand van de instellingen beschreven in Appendix B. Daarbij is het volgende meetprotocol gehanteerd:

- 1. Start de potentiostaat.
- 2. Start het programma EC-Lab en stel in volgens Appendix B.
- 3. Sluit de elektrodeconfiguratie aan volgens Appendix E.
- 4. Plaats een druppel van 2 μl van een zekere concentratie NaCl exact op het midden van de elektrode.
- 5. Start de meting met EC-Lab.
- 6. Spoel de elektrode met gedeionizeerd water.
- 7. Droog de elektrode met instrumentenlucht.
- 8. Plaats een druppel gedeionizeerd water, ter grootte van het totale oppervlak van de elektrode, op de elektrode.
- 9. Wacht ten minste 1 uur.
- 10. Droog de elektrode met instrumentenlucht.

Voor een volgende meting wordt het meetprotocol vanaf stap 4 gehanteerd.

De instelling van EC-lab zoals getoond in Appendix B voeren het volgende schema uit:

- 1. Drie maal nulmeting. De eigen impedantie van de druppel wordt hiermee bepaald.
- 2. Vijf maal ontzouten. Door de spanning in vijf cycli op 0,5 V in te stellen, zal de druppel ontzout worden. De mate van ontzout is af te leiden uit de verandering in impedantie.
- 3. Drie maal nulmeting. De uiteindelijke impedantie van de druppel wordt gemeten. Hieruit kan bepaald worden of de ontzouting succesvol is.

APPENDIX D

FIGUUR 40 DE MEETOPSTELLING. BOVEN DE ONTZOUTINGSELEKTRODE. ONDER DE IMPEDANTIE ELEKTRODE. OP BEIDE ELEKTRODES ZIJN AAN DE POSITIEVE POOL DE WERKELEKTRODES P1 EN S1 AANGESLOTEN EN AAN DE NEGATIEVE POOL RESPECTIEVELIJK DE REFERENTIE ELEKTRODE EN COUNTER ELEKTRODES P2, S2 EN S3.

In de bovenstaande Figuur 40 is de meetopstelling afgebeeld. Hierin is te zien op welke wijze de ontzoutingselektrode en de impedantie sensor aan de potentiostaat zijn aangesloten.

Appendix E

Meetprotocol van de druppelopstelling.

Nog voor er druppels gemaakt kunnen worden dient de mass flow meter/controller minimaal 30 minuten op te warmen volgens het voorschrift van Bronkhorst High-Tec [22].

Gas flow meter/controller.

- 1. Start Flow DDE.
- 2. Druk op F3, computer maakt connectie met de mass flow meter/controller.
- 3. Start Flow Plot.
- 4. Start meting in Flow Plot.
- 5. Zet aanvoer op 5%.
- 6. Open de kraan op de opstelling.
- 7. Zet de aanvoer op 1,55%. Let op! Het is niet mogelijk om de klep direct bij aanvang op 1,55% procent te zetten, stap 5 dient altijd opgevolgd te worden.
- 8. Wacht 5 minuten om de gas stroom te laten stabiliseren.
- 9. Controleer of het gas daadwerkelijk in het reservoir aankomt.

Harvard pomp.

- 1. Vul de injectiespuit met MilliQ gedeionizeerd water.
- 2. Zet de pomp aan.
- 3. Zet de infuse rate op gewenst volume per gewenst tijdseenheid.
- 4. Start de pomp.
- 5. Controleer de opstelling op vloeistof lekkage.

Appendix F

DRUPPEL SORTERING

Nadat de druppels alternerend ontzout zijn dienen deze nog gesorteerd worden op zout en minder zout. Daar de ene druppel meer zout bevat en de andere ontzout is, zal aan het eind van het kanaal een sortering plaats moeten vinden om succesvol te kunnen ontzouten. Wanneer er geen sortering optreedt worden alle druppels weer bijeen gebracht en het resultaat van ontzouting teniet gedaan. In Figuur 1 is te zien dat druppel A en B gesorteerd en gescheiden worden. Hieronder wordt beschreven met welke techniek het mogelijk is om de druppels te sorteren.

Het sorteren van druppels kan in een vervolgonderzoek met behulp van 'dielectricphoretic sortering' (DEP) gedaan worden. Dit is een techniek die gebruik maakt van de polariteit van de druppels [12]. Door twee elektrodes parallel ten opzichte van elkaar en loodrecht op de stroom druppels te plaatsen (zie Figuur 1), is het mogelijk om een elektrisch veld te creëren. Dit elektrische veld oefent een DEP kracht uit. Hierdoor zal de meer geleidende druppel weggeduwd worden, weg van de DEP elektrodes [13]. Door het kanaal y-vormige te splitsen vlak na de DEP elektrodes zullen de druppels gescheiden worden op basis van concentratie verschillen.

De mate van polarizeerbaarheid van een deeltje is bepalend voor de invloed van een DEP kracht op de vloeistof in het systeem. In het systeem zijn twee vloeistoffen aanwezig, namelijk olie en een zoutoplossing in water. Met de Clausius-Mossotti vergelijking kan de polarizeerbaarheid van de vloeistoffen bepaald worden. Hieruit kan worden opgemaakt wat de invloed van de DEP kracht op de stroomrichting van de vloeistof is. De mate waarin DEP kracht uitoefent op de zoutoplossing ten opzicht van de olie is van belang voor de sortering van de druppels. Een negatieve DEP zal betekenen dat de druppel door de DEP kracht wordt afgestoten. Een positieve DEP zal betekenen dat een druppel aangetrokken wordt door de DEP kracht. [14]

Zoals in de voorgaande alinea vermeld staat, zal een meer polarizeerbare druppel dus een meer positieve DEP kracht ondervinden. Een belangrijk onderdeel van de Clausius-Mossotti vergelijking is de Clausius-Mossotti factor. Deze factor kan worden berekend met de volgende vergelijking:

(1)
$$f_{cm}(\varepsilon_d^*, \varepsilon_m^*, \omega) = \frac{\varepsilon_d^*(\omega) - \varepsilon_m^*(\omega)}{\varepsilon_d^*(\omega) + 2\varepsilon_m^*(\omega)}$$

 ε_d^* en ε_m^* zijn respectievelijk de frequentie afhankelijke complexe permittiviteit van het deeltje en het medium waarin het zich bevindt. Deze complexe permittiviteiten hangen af van de diëlektrische constante ε en de geleidbaarheid σ . Samen met de complexe j kan de complexe permittiviteit berekend worden aan de hand van de volgende vergelijking:

(2)
$$\varepsilon^* = \varepsilon - j \frac{\sigma}{\omega}$$
, met $j = \sqrt{-1}$

Als het deeltje zich in een homogene vloeistof bevindt, mag aangenomen worden dat de complexe permittiviteit en geleidbaarheid voor het medium gelijk is aan de algehele permittiviteit en geleidbaarheid van het medium. [15]

Wanneer de Clausius-Mossotti factor vergeleken wordt met de gewenste situatie in Figuur 1, waarbij druppel A minder zout is en druppel B extra zout is, mag het volgende geconcludeerd worden. De vergelijking voor de Clausius-Mossotti factor voor druppel A en B ziet er respectievelijk als volgt uit:

(3)
$$f_{cmA} = \frac{\varepsilon_d - \varepsilon_m}{\varepsilon_d + 2\varepsilon_m}$$

(4) $f_{cmB} \frac{\sigma_d - \sigma_m}{\sigma_{d+2}\sigma_m}$

Deze vereenvoudiging volgt uit de volgende aanname:

Door het lage zout gehalte in druppel A zal de geleidbaarheid van druppel A laag zijn, veel lager dan van het basis monster. Hierdoor zal gelden: $\varepsilon >>> j\frac{\sigma}{\omega}$. Daardoor zal in vergelijking (2) de permittiviteit alleen nog afhankelijk zijn van ε , zodoende mag vergelijking (1) vereenvoudigd worden tot vergelijking (3). Voor druppel B geldt het tegenovergestelde: $\varepsilon <<< j\frac{\sigma}{\omega}$. Daardoor zal in vergelijking (2) de permittiviteit alleen nog afhankelijk zijn van de geleidbaarheid. Vergelijking (1) worden hierdoor vereenvoudigd tot respectievelijk vergelijking (4) en (5).

Kortom dielectricphoretic (DEP) sortering is een techniek waarbij gebruik gemaakt wordt van de verschillen in magnetische eigenschappen tussen twee te sorteren cellen, of in dit geval druppels. Doordat de elektrische configuratie en daarmee de magnetische eigenschappen verschillen tussen de alternerend ontzoutte druppels, zal de ene druppel aangetrokken worden en de andere niet of in mindere mate. Ionen hebben de eigenschap een grotere magnetische aantrekkingskracht te hebben en daardoor aangetrokken te worden door het magnetisch veld dat gecreëerd wordt bij DEP sortering.