

采用自制流动电位装置测定包铁石英砂的  $\zeta$  电位\*李忠意<sup>1,2</sup> 徐仁扣<sup>1†</sup>

(1 土壤与农业可持续发展国家重点实验室(中国科学院南京土壤研究所), 南京 210008)

(2 中国科学院大学, 北京 100049)

**摘要** 为方便准确地表征大颗粒包被物的带电特征, 采用自制的流动电位测定装置测定了包铁石英砂的流动电位, 并计算获得其  $\zeta$  电位。结果表明, 该装置能够准确测定包铁石英砂在不同液压差 ( $\Delta P$ ) 的流动电位 ( $\Delta E$ ), 二者具有极好的直线相关性, 因此能保证由  $\Delta P$  与  $\Delta E$  拟合得到的流动电位系数 ( $C$ ) 的准确性。由  $C$  计算得到包铁石英砂的  $\zeta$  电位能够很好地表征其表面电化学特征。在同一种电解质溶液中, 包被物  $\zeta$  电位的绝对值随着包被度的增加而减小。低离子强度下双电层厚度占毛管孔径的比例较大, 因此采用流动电位测定包被物  $\zeta$  电位时必须考虑表面电导的影响。随着离子强度的增加, 包铁石英砂的表面双电层受到压缩而造成  $\zeta$  电位的绝对值减小。采用流动电位法测得包铁石英砂的等电点为 4.6。当溶液 pH 高于等电点时, 包被物的  $\zeta$  电位为负值, 且随着 pH 升高, 其  $\zeta$  电位向负值方向位移。当溶液 pH 低于等电点时, 包被物的  $\zeta$  电位为正值, 且其数值随着 pH 降低而增加。流动电位法测得的石英砂的  $\zeta$  电位与传统电泳法测得的石英胶体的  $\zeta$  电位之间呈极显著的正相关关系, 说明流动电位法测定的  $\zeta$  电位结果可靠。

**关键词** 流动电位; 包铁石英砂;  $\zeta$  电位**中图分类号** S153.2 **文献标识码** A

自然界中铁锰氧化物及其氢氧化物主要以胶膜形式包被在土壤和沉积物的表面, 它们通过影响土壤和沉积物的表面电化学性质, 从而影响物质在环境中的迁移和转化<sup>[1]</sup>。为了模拟这一自然过程, 常常将铁锰氧化物包被在石英砂粒(主要成分为  $\text{SiO}_2$ ) 表面以研究其环境行为<sup>[2-3]</sup>。如采用包被物来模拟重金属和有机污染物与土壤和沉积物的相互作用<sup>[4-6]</sup>, 研究微生物与有机和无机物质在包被物表面的相互作用<sup>[7-8]</sup>, 或者将包被物作为吸附材料用于水处理<sup>[9-10]</sup>。由于包被物颗粒间的孔隙具有极好的透水性, 还常用于淋溶试验中以模拟物质在土壤和沉积物中的运移<sup>[11]</sup>。

包被物对物质的迁移转化存在影响的重要原因是表面带电, 近年来越来越多的研究者注意到包被物表面带电对物质迁移转化的影响<sup>[8, 12]</sup>。 $\zeta$  电位是表征包被物表面电化学性质的一个重要参数, 是带电物体在电解质溶液中发生动电现象时剪切面处的电位<sup>[13]</sup>。有的研究者采用微电泳法测定包被

物的  $\zeta$  电位<sup>[14]</sup>, 但需要将包被物研磨成细小的胶体颗粒才能进行该项测定。由于  $\text{SiO}_2$  为刚性结构很强的矿物颗粒, 不易磨碎, 更难进行超声分散, 因此制备成稳定的胶体悬液的难度很大。本研究采用自制的流动电位装置测量包铁石英砂在不同条件电解质溶液中的  $\zeta$  电位, 以期为大颗粒固体物质  $\zeta$  电位的测定提供有效的技术手段。

流动电位测定带电表面  $\zeta$  电位的原理是基于电解质溶液通过带电表面时产生电位差。当电解质溶液在外力 ( $\Delta P$ ) 作用下通过带电毛细管或多孔介质时, 带电表面所形成双电层的扩散层中的离子也会随之移动, 形成流动电流 ( $I_s$ )。同时, 由于固相带电表面和电解质中离子的静电作用, 电解质溶液中与固相带电符号相反的离子会沿电解质溶液的流动方向产生积累, 从而在毛细管或多孔介质两端产生电位差 ( $\Delta E$ ),  $\Delta E$  称为流动电位。在  $\Delta E$  的作用下, 会沿电解质溶液流动的相反方向产生电导电流 ( $I_c$ )。当体系稳定时,  $I_s$  和  $I_c$  大小相等, 方向相反。

\* 中国科学院知识创新工程重要方向性项目 (KZCX2—EW—405) 和国家自然科学基金项目 (41230855) 资助

† 通讯作者, E-mail: rkxu@issas.ac.cn

作者简介: 李忠意 (1987—), 男, 博士研究生, 主要从事土壤表面电化学研究

收稿日期: 2013-09-27; 收到修改稿日期: 2013-11-26

根据  $I_s$  和  $I_c$  相等的关系,当  $\Delta P$  改变时, $\Delta E$  的大小也会发生改变。对于给定的带电表面和电解质溶液, $\Delta E$  与  $\Delta P$  呈直线相关,两者的比值(直线斜率)是一特定值,称为流动电位系数( $C = d\Delta E/d\Delta P$ )。根据流动电位系数,采用 Helmholtz-Smoluchowski (H-S) 方程可计算带电表面的  $\zeta$  电位<sup>[15]</sup>。

当不考虑表面电导时,H-S 方程的表达式为:

$$\zeta = C \frac{\eta \lambda_0}{\varepsilon} \quad (1)$$

式中, $C$  为流动电位系数, $C = d\Delta E/d\Delta P$ , $\Delta E$  为流动电位(mV); $\Delta P$  为压差(Pa); $\eta$  为电解质溶液的黏度(Pa S); $\lambda_0$  为电解质溶液的电导率( $S m^{-1}$ ); $\varepsilon$  为电解质溶液的介电常数( $F m^{-1}$ )。

当电解质溶液离子强度较低时,双电层厚度增加,双电层占整个毛管孔径的比例较大。由双电层产生的表面电导占总电导的比例较大,此时必须考虑表面电导的影响。考虑表面电导时,H-S 方程为<sup>[16]</sup>:

$$\zeta = C \frac{\eta \lambda_h R_h}{\varepsilon R} \quad (2)$$

式中, $\lambda_h$  为高浓度电解质溶液的电导率( $S m^{-1}$ ); $R_h$  为高浓度电解质溶液充满测量室时,测量室两端的电阻( $\Omega$ ); $R$  为测量样品时某一浓度电解质溶液充满测量室时,测量室两端的电阻( $\Omega$ )。高浓度电解质溶液一般选用  $0.1 mol L^{-1}$  KCl 溶液。

## 1 材料与方法

### 1.1 仪器装置

自制的流动电位装置如图 1 所示,它由测量室、电解质溶液箱、泵组成。电位计通过一对 Ag/AgCl 电极连接在测量室两端以测量样品两端产生的电位差,电导率仪通过一对铂金电极连接在测量室两端以测量样品的电阻,样品两端的液压差通过连接在测量室上的压力计测定。电解质溶液贮存在电解质溶液箱中,在水泵的作用下流经测量室后循环回到溶液箱。通过控制阀门调节流量达到改变样品两端压差的目的。盛装样品的样品管固定于测量室中央,样品管由有机玻璃制成,包括管身和管帽两部分,管身下面和管帽上面固定一层尼龙网,以达到既能将样品固定于样品管中央又能使电解质溶液流过样品的目的。取一定量的样品装满样品管,盖上样品帽,然后将装有样品的样品管固定于测量室中央便可进行测量。

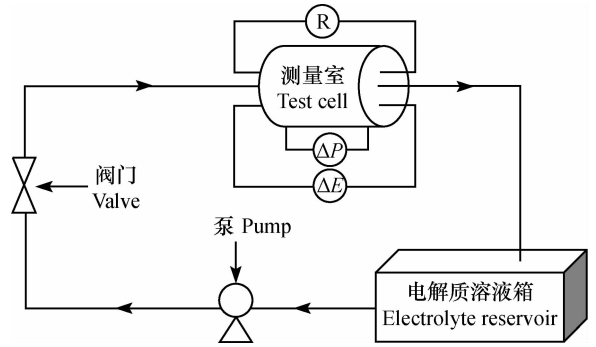


图 1 流动电位测定装置示意图

Fig. 1 Schema of the streaming potential measuring device

### 1.2 样品制备

石英砂购自国药集团化学试剂有限公司,纯度大于 98%,平均粒径为  $500 \mu m$ 。参照文献报道的方法对石英砂进行前处理和包铁处理<sup>[17]</sup>。将石英砂于  $0.01 mol L^{-1}$  NaOH 溶液中超声 30 min 后用去离子水洗涤至电导率与去离子水相当,然后再在  $0.01 mol L^{-1}$  HCl 溶液中超声 30 min 后用去离子水洗净,  $105^\circ C$  烘干。将  $87.5 ml 0.17 mol L^{-1}$  的  $Fe(NO_3)_3$  溶液与 500 g 洗净烘干的石英砂混合,再加入  $90.0 ml 0.52 mol L^{-1}$  的 NaOH 溶液混匀后于  $105^\circ C$  的烘箱中烘干。在烘干过程中定期搅拌混合体系以防止结块。将制备的包被物用  $1.0 mmol L^{-1}$  HCl 溶液清洗 10 min 以去除包被较为松散的氢氧化铁,再用去离子水洗净后  $105^\circ C$  烘干备用。

包被物 Fe 含量采用盐酸溶解-原子吸收分光光度法测定,测得包被物 Fe 含量为  $1.0 mg g^{-1}$ 。XRD 的鉴定结果表明包被于石英砂表面的氢氧化铁为无定形态。

### 1.3 样品测量与数据处理

将  $1.40 g$  待测样品填充到测量室中,测量在不同  $\Delta P$  下包铁石英砂产生的  $\Delta E$ 。根据测得的  $\Delta P$  和  $\Delta E$  拟合出流动电位系数  $C$ ,根据拟合得到的  $C$  代入式(1)和式(2)可分别计算出不考虑表面电导和考虑表面电导时包被物的  $\zeta$  电位。 $\Delta P$  和  $\Delta E$  的线性关系越好,则拟合得到的流动电位系数  $C$  准确度越高,计算得到的  $\zeta$  电位越准确。

分别考察了包被度、离子强度、pH 对包被物  $\zeta$  电位的影响。将包铁石英砂和未包铁石英砂按不同比例混合以达到不同包被度的目的,分别按包铁石英砂/石英砂质量比为  $1.40g/0.00g$ 、 $1.05g/0.35g$ 、 $0.70g/0.70g$ 、 $0.35g/1.05g$ 、 $0.00g/1.40g$  设置 5 种包被度,电解质为  $0.1 mmol L^{-1}$  NaCl 溶液。

采用  $0.01 \text{ mmol L}^{-1}$ 、 $0.1 \text{ mmol L}^{-1}$ 、 $1 \text{ mmol L}^{-1}$ 、 $10 \text{ mmol L}^{-1}$  共 4 个浓度梯度的 NaCl 溶液研究离子强度对包被物  $\zeta$  电位的影响,四种浓度的电解质溶液的 pH 均在 6.0 左右。不同 pH 电解质溶液的配制方法是先用 HCl 或 NaOH 配置不同 pH 的电解质溶液,然后用  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  的 NaCl 溶液调至电导率均为  $100 \mu\text{S cm}^{-1}$ ,最后测得溶液的 pH 分别为 3.72、4.16、5.33、5.80、6.52、8.87。每个处理设置 2 个平行,每个平行重复测量 3 次。

#### 1.4 电泳法测定样品的 $\zeta$ 电位

为考察流动电位法测定结果的可靠性,将流动电位法测定的石英砂的  $\zeta$  电位与传统的电泳法测定的石英胶体的  $\zeta$  电位进行了比较。用玛瑙研钵将石英砂磨细过  $0.044 \text{ mm}$  筛,称取  $0.250 \text{ g}$  研磨后的石英砂于  $1 \text{ L}$   $0.5 \text{ mmol L}^{-1}$  的 NaCl、KCl、 $\text{CaCl}_2$ 、 $\text{MgCl}_2$ 、 $\text{AlCl}_3$  溶液中,超声分散 1 h。静置平衡一夜后用 zeta 电位仪 (ZetaPlus, 布鲁克海文仪器公司,美国) 测定悬液  $\zeta$  电位。

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同包被度包铁石英砂的流动电位

从图 2 可以看出,对各种包被度的包铁石英砂处理,流动电位  $\Delta E$  绝对值均随测量室两端液压差  $\Delta P$  的增大而增加, $\Delta E$  与  $\Delta P$  具有极好的线性相关性,说明用该自制装置测定包铁石英砂的流动电位能取得满意结果。从图 2 中拟合直线的斜率可获得包铁石英砂的流动电位系数  $C$ 。对包被度分别为 1.40/0.00、1.05/0.35、0.70/0.70、0.35/1.05、0.00/1.40 的包铁石英砂, $C$  值分别为:  $-0.0432 \pm 0.0011 \text{ mV Pa}^{-1}$ 、 $-0.0315 \pm 0.0006 \text{ mV Pa}^{-1}$ 、 $-0.0241 \pm 0.0005 \text{ mV Pa}^{-1}$ 、 $-0.0198 \pm 0.0007 \text{ mV Pa}^{-1}$ 、 $-0.0159 \pm 0.0003 \text{ mV Pa}^{-1}$ 。随着包铁石英砂含量的增加,包铁石英砂在电解质溶液中的流动电位系数绝对值减小。

根据测得的流动电位系数按式(2)计算出石英砂和不同包被度的包铁石英砂在电解质溶液中的  $\zeta$  电位(图 3),未包铁石英砂在  $0.1 \text{ mmol L}^{-1}$  NaCl 中的  $\zeta$  电位为  $-94.08 \pm 3.46 \text{ mV}$ ,包铁后其数值变为  $-35.43 \pm 0.87 \text{ mV}$ ,说明包铁使石英砂表面电学性质发生显著变化。在本文所研究的包被度下,包铁石英砂的  $\zeta$  电位均为负值,说明其表面带净负电荷。随着氢氧化铁在石英砂表面的包被度增加,包被物的  $\zeta$  电位绝对值减小,说明表面的净负电荷数

量随氧化铁包被程度增加而减少。 $\text{SiO}_2$  的等电点约为  $3^{[18-19]}$ ,氢氧化铁的等电点为  $7 \sim 9^{[1]}$ ,因此在本文所研究的 pH 和离子强度条件下,石英砂表面带负电荷,而包被在石英砂表面的氢氧化铁带正电荷,氢氧化铁与石英砂之间通过分子间作用力、静电力和化学成键作用结合在一起<sup>[20]</sup>,通过物理覆盖降低石英砂表面的负电荷。另一方面,氢氧化铁表面的正电荷与石英砂表面负电荷的电性中和作用也使表面的净负电荷数量减少,特别在离子强度较低的情况下。这两方面原因导致包铁石英砂  $\zeta$  电位绝对值减小。

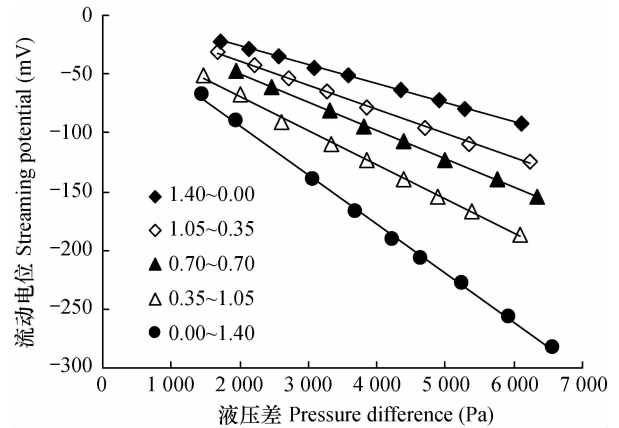


图 2 不同包被度下包铁石英砂的流动电位随液压差的变化趋势

Fig. 2 Variation of the streaming potential of Fe hydroxide-coated quartz with hydraulic differential relative to coating degree

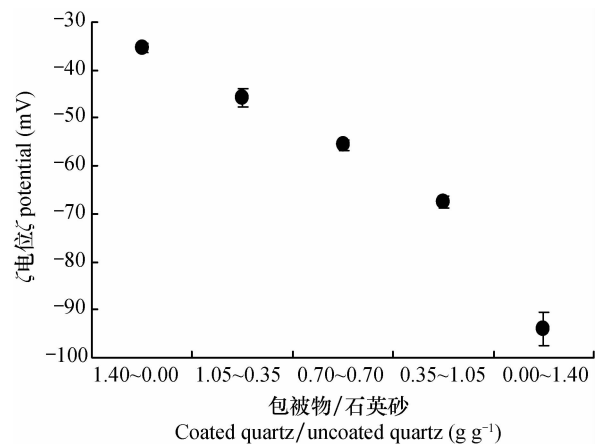


图 3 不同包被度下包铁石英砂的  $\zeta$  电位

Fig. 3  $\zeta$  potential of Fe hydroxide-coated quartz relative to coating degree

### 2.2 离子强度对包铁石英砂流动电位的影响

表 1 列出不同离子强度下包铁石英砂的流动电位系数,结果表明包铁石英砂在不同浓度 NaCl 溶液

中的流动电位与压差之间存在极显著的线性相关关系。包铁石英砂在 NaCl 溶液中的流动电位系数的绝对值随着离子强度增加而降低。

分别采用式(1)和式(2)计算出未考虑表面电导和考虑表面电导时包铁石英砂在不同离子强度电解质溶液中的  $\zeta$  电位,结果列于图 4 中。结果表明,未考虑表面电导时,包铁石英砂的  $\zeta$  电位的绝对值随着离子强度的增加先增大然后减小,与理论预期不一致。在考虑表面电导时,包铁石英砂的  $\zeta$  电位的绝对值随着离子强度的增加而减小,与理论预期一致。不同离子强度下,考虑表面电导计算得到的包铁石英砂的  $\zeta$  电位的绝对值均大于未考虑表面电导时计算得到的  $\zeta$  电位的绝对值,且二者的差值随着离子强度的降低而增加。这是因为在低离子

强度下,包铁石英砂在电解质溶液中形成的扩散双电层厚度较大,双电层厚度占整个毛管孔径的比例较大。在此条件下双电层上产生的表面电导占总电导的比例也会较大,此时如果只考虑溶液电导而忽视表面电导的贡献,所得结果就会偏离实际值,不准确。只有在高浓度电解质溶液中,由于双电层受到压缩而厚度减小,双电层厚度占整个毛管半径的比例可以忽略不计,此时可忽略表面电导对总电导的贡献,而只考虑溶液电导。双电层模型中认为随着离子强度的增加,带电表面在电解质溶液中形成的双电层会受到压缩而使  $\zeta$  电位的绝对值减小<sup>[21]</sup>,而采用式(2)计算的结果与理论相符,因此采用流动电位法测定低离子强度中带电表面的  $\zeta$  电位时,需要考虑表面电导的影响。

表 1 不同离子强度下包被物的流动电位系数及计算  $\zeta$  电位所需参数

Table 1 Streaming potential coefficient of Fe hydroxide-coated quartz relative to ionic strength and parameters needed for calculation of  $\zeta$  potential

浓度 Concentration (mmol L <sup>-1</sup> )	EC ( $\mu\text{S cm}^{-1}$ )	黏度 Viscosity (10 <sup>-3</sup> Pa S)	介电常数 Permittivity (10 <sup>-10</sup> F m <sup>-1</sup> )	d $\Delta E$ /d $\Delta P$ (mV Pa <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
0.01	2.4	0.897 3	6.933	-0.067 31 $\pm$ 0.004 47	0.997 9 $\pm$ 0.000 8
0.1	13.7	0.897 3	6.933	-0.015 92 $\pm$ 0.000 31	0.999 1 $\pm$ 0.000 2
1.0	133.1	0.897 3	6.933	-0.001 35 $\pm$ 0.000 06	0.997 0 $\pm$ 0.000 7
10	1 242	0.897 3	6.933	-0.000 09 $\pm$ 0.000 01	0.975 8 $\pm$ 0.009 7

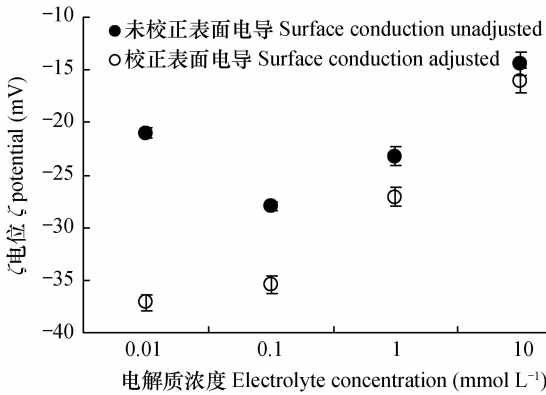


图 4 不同离子强度下包铁石英砂的  $\zeta$  电位

Fig. 4  $\zeta$  potential of Fe hydroxide-coated quartz relative to ionic strength

### 2.3 pH 对包铁石英砂流动电位的影响

不同 pH 下测得的包铁石英砂的流动电位列于图 5 中,结果表明不同 pH 条件下包铁石英砂的流动电位与液压差呈极好的线性相关关系,因此可采用流动电位法研究 pH 对包铁石英砂  $\zeta$  电位的影响。在 pH 5.33 ~ 8.87 的范围内,包铁石英砂的流动电位均为负值,且随着 pH 的升高,包铁石英砂的

流动电位绝对值增加。在 pH 3.72 ~ 4.16 范围内,包铁石英砂的流动电位均为正值,且随着 pH 的降低,包铁石英砂的流动电位数增大。

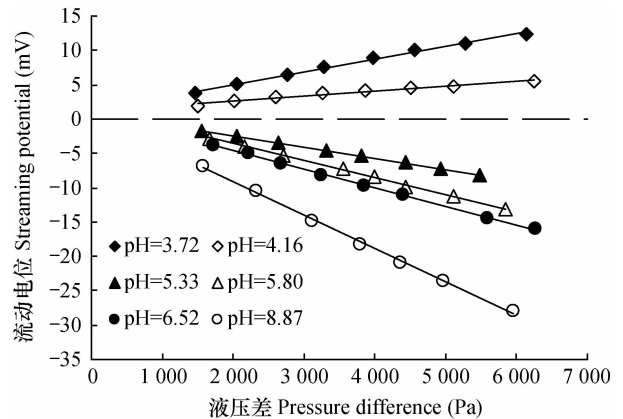


图 5 不同溶液 pH 条件下包被物流动电位随液压差的变化

Fig. 5 Variation of  $\Delta E$  with hydraulic differential relative to electrolyte pH

根据测得的流动电位和液压差计算流动电位系数,再按式(2)计算包铁石英砂在不同 pH 条件下的  $\zeta$  电位(图 6)。结果表明包铁石英砂的等电点约

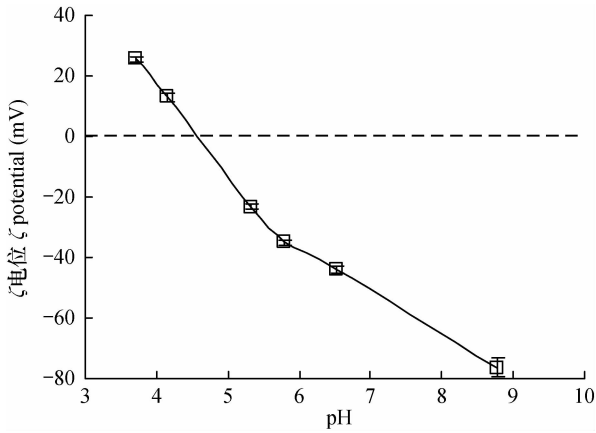


图 6 不同 pH 条件下包铁石英砂的  $\zeta$  电位

Fig. 6  $\zeta$  potential of Fe hydroxide-coated quartz relative to electrolyte pH

为 4.6。当 pH 高于等电点时,  $\zeta$  电位为负值, 且其绝对值随 pH 升高而增加; 当 pH 小于等电时,  $\zeta$  电位为正值, 且其数值随 pH 降低而增加。由于  $\text{SiO}_2$  表面的硅烷基和氢氧化铁表面的羟基为两性基团, 这些基团随介质 pH 变化产生可变电荷。当 pH 高于等电点时, 包被物表面的羟基发生去质子化, 使表面负电荷增多,  $\zeta$  电位为负值, 且随着 pH 的升高,  $\zeta$  电位变得更负。当 pH 低于等电点时, 包被物表面的羟基发生质子化而使表面带正电荷,  $\zeta$  电位为正值, 且其数值随着 pH 的增加而增大。 $\text{SiO}_2$  的等电点为 2~3, 氢氧化铁的等电点为 7~9, 包被氢氧化铁后等电点介于二者之间<sup>[1]</sup>。

#### 2.4 流动电位法和电泳法测定石英砂 $\zeta$ 电位的相关性

采用流动电位法测定的石英砂在不同种类电解质溶液中的  $\zeta$  电位与传统电泳法测得的石英胶体的  $\zeta$  电位之间的相关关系如图 7 所示。流动电位法测得石英砂  $\zeta$  电位的绝对值略高于电泳法测得的  $\zeta$  电位的绝对值, 但是两种方法的测定结果之间呈极显著的线性相关关系, 说明流动电位法的测定结果是准确和可靠的。

两种方法测得的石英砂的  $\zeta$  电位均随电解质溶液种类呈相似的变化趋势: 随着电解质溶液中阳离子价数的升高,  $\zeta$  电位向正值方向位移。在  $\text{NaCl}$ 、 $\text{KCl}$ 、 $\text{CaCl}_2$  和  $\text{MgCl}_2$  四种含 1 价和 2 价阳离子的电解质溶液中, 石英砂的  $\zeta$  电位为负值; 而在  $\text{AlCl}_3$  溶液中, 石英砂的  $\zeta$  电位为正值。这是由于带负电的  $\text{SiO}_2$  表面对高价阳离子的吸附亲和力大于低价阳离子, 高价阳离子更容易进入  $\text{SiO}_2$  表面扩散层而使  $\zeta$  电位绝对值降低。由于  $\text{Al}^{3+}$  可在  $\text{SiO}_2$  表面发生

专性吸附, 因此使  $\zeta$  电位由负值变为正值。

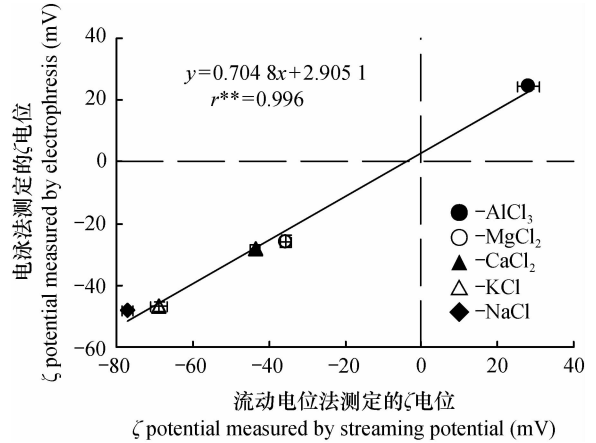


图 7 流动电位法和电泳法测得石英砂在不同种类电解质溶液中  $\zeta$  电位的相关性

Fig. 7 Relationship between  $\zeta$  potentials of quartz measured with the streaming potential method and the electrophoresis method

### 3 结 论

采用自制的流动电位装置能够准确测定包铁石英砂的流动电位, 获得流动电位系数, 并由此计算得到的包铁石英砂  $\zeta$  电位能够很好地表征其表面电化学特征。对于不同包被度的包铁石英砂, 由于氢氧化铁胶膜对石英表面的络合和胶结作用, 随着包被度的增加, 包被物的  $\zeta$  电位向正值方向移动。低离子强度下双电层厚度占毛管孔径的比例较大, 因此采用流动电位测定包被物  $\zeta$  电位时必须考虑表面电导的影响。随着离子强度的增加, 包铁石英砂在电解质溶液中形成的扩散双电层受到压缩, 导致  $\zeta$  电位绝对值减小。采用流动电位法测得包铁石英砂的等电点为 4.6, 介于  $\text{SiO}_2$  和  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  的等电点之间。当溶液 pH 高于等电点时, 包被物的  $\zeta$  电位为负值, 且随着 pH 升高, 包被物的  $\zeta$  电位向负值方向移动。当溶液 pH 低于等电点时, 包被物的  $\zeta$  电位为正值, 且其数值随 pH 降低而增加。流动电位法测定的石英砂的  $\zeta$  电位与传统电泳法测定的石英胶体  $\zeta$  电位之间呈极显著的正相关关系, 说明流动电位法测定结果可靠。

#### 参 考 文 献

[ 1 ] Hanna K. Adsorption of aromatic carboxylate compounds on the surface of synthesized iron oxide-coated sands. Applied Geochemistry, 2007, 22(9): 2045—2053  
 [ 2 ] Lin K D, Peng Y W, Huang X W, et al. Transformation of bisphenol

- nol A by manganese oxide-coated sand. *Environmental Science and Pollution Research*, 2013, 20(3):1461—1467
- [ 3 ] Rusch B, Hanna K, Humbert B. Coating of quartz silica with iron oxides: Characterization and surface reactivity of iron coating phases. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2010, 353(2/3):172—180
- [ 4 ] Tanis E, Hanna K, Emmanuel E. Experimental and modeling studies of sorption of tetracycline onto iron oxides-coated quartz. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2008, 327(1/3):57—63
- [ 5 ] Han R, Zou W, Zhang Z, et al. Removal of copper (II) and lead(II) from aqueous solution by manganese oxide coated sand; I. Characterization and kinetic study. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 137(1):384—395
- [ 6 ] Han R, Lu Z, Zou W, et al. Removal of copper (II) and lead (II) from aqueous solution by manganese oxide coated sand; II. Equilibrium study and competitive adsorption. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 137(1):480—488
- [ 7 ] Kapetas L, Ngwenya B T, MacDonald A M, et al. Thermodynamic and kinetic controls on cotransport of pantoea agglomerans cells and Zn through clean and iron oxide coated sand columns. *Environmental Science and Technology*, 2012, 46(24):13193—13201
- [ 8 ] Abudalo R A, Ryan J N, Harvey R W, et al. Influence of organic matter on the transport of *Cryptosporidium parvum* oocysts in a ferric oxyhydroxide-coated quartz sand saturated porous medium. *Water Research*, 2010, 44(4):1104—1113
- [ 9 ] Arias M, Da Silva-Carballal J, Garcia-Rio L, et al. Retention of phosphorus by iron and aluminum-oxides-coated quartz particles. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2006, 295(1):65—70
- [ 10 ] Gupta V K, Saini V K, Jain N. Adsorption of As(III) from aqueous solutions by iron oxide-coated sand. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005, 288(1):55—60
- [ 11 ] Abudalo R A, Bogatsu Y G, Ryan J N, et al. Effect of ferric oxyhydroxide grain coatings on the transport of bacteriophage PRD1 and cryptosporidium parvum oocysts in saturated porous media. *Environmental Science and Technology*, 2005, 39(17):6412—6419
- [ 12 ] Zhuang J, Jin Y. Virus retention and transport through Al-oxide coated sand columns: Effects of ionic strength and composition. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2003, 60(3/4):193—209
- [ 13 ] Elimelech M, Nagai M, Ko C H, et al. Relative insignificance of mineral grain zeta potential to colloid transport in geochemically heterogeneous porous media. *Environmental Science and Technology*, 2000, 34(11):2143—2148
- [ 14 ] Wang D, Zhang W, Hao W, et al. Transport of biochar particles in saturated granular media: Effects of pyrolysis temperature and particle size. *Environmental Science and Technology*, 2013, 47(2):821—828
- [ 15 ] Hunter R J. Zeta potential in colloid science: Principles and applications. London: Academic Press, 1981:64—67
- [ 16 ] Fievet P, Sba M, Szymczyk A, et al. Determining the  $\zeta$ -potential of plane membranes from tangential streaming potential measurements: Effect of the membrane body conductance. *Journal of Membrane Science*, 2003, 226(1/2):227—236
- [ 17 ] Wang D, Bradford S A, Harvey R W, et al. Humic acid facilitates the transport of ARS-labeled hydroxyapatite nanoparticles in iron oxyhydroxide-coated sand. *Environmental Science and Technology*, 2012, 46(5):2738—2745
- [ 18 ] Zhou D, Wang D, Cang L, et al. Transport and re-entrainment of soil colloids in saturated packed column: effects of pH and ionic strength. *Journal of Soils and Sediments*, 2011, 11(3):491—503
- [ 19 ] Johnson P R, Sun N, Elimelech M. Colloid transport in geochemically heterogeneous porous media: Modeling and measurements. *Environmental Science and Technology*, 1996, 30(11):3284—3293
- [ 20 ] Ying X, Axe L. Synthesis and characterization of iron oxide-coated silica and its effect on metal adsorption. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005, 282(1):11—19
- [ 21 ] Wang D, Chu L, Paradelo M, et al. Transport behavior of humic acid-modified nano-hydroxyapatite in saturated packed column: Effects of Cu, ionic strength, and ionic composition. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2011, 360(2):398—407

## MEASURING $\zeta$ POTENTIAL OF Fe HYDROXIDE-COATED QUARTZ WITH A HOMEMADE STREAMING POTENTIAL DEVICE

Li Zhongyi<sup>1,2</sup> Xu Renkou<sup>1†</sup>

(1 State Key Laboratory of Soil and Sustainable Agriculture, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China)

(2 University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**Abstract** To easily and accurately characterize electrochemical properties of large particles, a homemade streaming potential device was used to measure streaming potential of Fe hydroxide-coated quartz for calculation of its  $\zeta$  potential. Results show that this device is capable of determining streaming potential ( $\Delta E$ ) accurately regardless of hydraulic differential ( $\Delta P$ ). Between the two exists an excellent linear relationship, which guarantees the accuracy of streaming po-

tential coefficient ( $C$ ) obtained through fitting  $\Delta E$  with  $\Delta P$ . Hence, the  $\zeta$  potential of Fe hydroxide-coated quartz figured out from  $C$  is good enough to characterize the surface electrochemical characteristics of the Fe hydroxide-coated quartz. In the same electrolyte solution, absolute value of the  $\zeta$  potential of Fe hydroxide-coated quartz decreases with the increase in coating degree. When ionic strength is low, the electric double layer on Fe hydroxide-coated quartz is quite thick, occupying a large proportion of a capillary pore, thus making it necessary to take into account the effect of surface electric conduction in measuring  $\zeta$  potential of coated particles based on streaming potential. The electric double layer on Fe hydroxide-coated quartz is compressed with increasing ionic strength of the electrolyte solution, thus causing the absolute value of  $\zeta$  potential to decline. The isoelectric point of Fe hydroxide-coated quartz measured with the streaming potential method was 4.6. When the electrolyte solution pH went above the isoelectric point,  $\zeta$  potential of Fe hydroxide-coated quartz was negative and turned more negative with rising pH. However, when the solution pH fell below the isoelectric point, the  $\zeta$  potential turned positive and increased with declining pH. A significantly positive relationship between the  $\zeta$  potential of quartz worked out from streaming potential and the  $\zeta$  potential of quartz colloids measured with the electrophoresis method was observed, suggesting that the streaming potential method for measuring  $\zeta$  potential of particles was reliable.

**Key words** Streaming potential; Fe hydroxide-coated quartz;  $\zeta$  potential

(责任编辑:陈德明)