

# 非对称混合电解质体系中恒电荷颗粒表面与 Stern 电位的测定\*

樊会敏 赵艳 刘新敏<sup>†</sup> 李航 李睿 何云华

(土壤多尺度界面过程与调控重庆市重点实验室, 西南大学资源环境学院, 重庆 400715)

**摘要** 双电层中的电位对研究土壤颗粒相互作用、土壤中营养元素的有效性等有着重要意义。本文建立了一种测定表面和 Stern 面电位的新方法, 当考虑离子在强表面电场中的极化作用时, 准确描述了 Stern 面电位; 当考虑离子空间位阻与极化作用的耦合时, 获得了颗粒的表面电位。结果发现: 只有作为点电荷的  $H^+$  (无空间位阻和极化作用) 才能作为信号传输表征带电颗粒表面性质, 测得的表面电位约为 Stern 面电位的 5 倍; 从电位分布来看, Stern 层中的电位降服从线性下降, 而扩散层中服从 Boltzmann 分布, 且 Stern 层的下降速度远远大于扩散层中电位下降速度。

**关键词** 离子交换; 极化作用; 空间位阻; 表面电位

**中图分类号** S153.3; O648.12\*3 **文献标识码** A

土壤/水界面电位是一个基本的电化学性质参数, 对土壤中物理、化学以及生物过程具有重要影响。胶体颗粒的表面电位在研究离子-表面相互作用<sup>[1]</sup>、颗粒间相互作用<sup>[2]</sup>、颗粒的运动速率<sup>[3]</sup>以及电化学性质<sup>[4]</sup>等方面均具有重要意义。

离子在带电颗粒表面上的吸附力除了静电引力外, 还存在特性吸附力。由特性吸附在表面的离子与颗粒结合非常紧密, 能够与颗粒一起运动。由于离子有一定大小, 离子与表面的特殊吸附层具有一定的厚度(约为一个离子直径), 这一吸附层称为 Stern 层。吸附反离子中心构成的平面称为 Stern 面或扩散层起始面。Stern 面上的电位即为 Stern 电位或扩散层起始面的电位。目前已经存在一些 Stern 电位测定的理论和方法, 例如通过测定表面电荷密度, 利用双电层理论计算 Stern 电位<sup>[5]</sup>, 用 zeta 电位代替 Stern 电位<sup>[6]</sup>, 负吸附法<sup>[7]</sup>, pH 指示分子法<sup>[8]</sup>等等。基于测定表面电荷密度来计算 Stern 电位, 此方法不能适用于同时含有可变电荷与恒电荷的体系, 因为  $H^+$  会强烈影响电荷密度<sup>[9]</sup>。负吸附法又不容易控制测定误差<sup>[10]</sup>, 从而导致实验数据比较分散<sup>[7]</sup>。Zeta 电位远远小于 Stern 电位<sup>[7, 11]</sup>。因

此用 zeta 电位代替 Stern 电位计算蒙脱石-水体系的膨胀压完全偏离实验值<sup>[12]</sup>。二次谐波产生法<sup>[13]</sup>是测定 Stern 电位的经验方法, 而且只能适用于恒电荷体系。此外, 还有一些扩展的方法来测定 Stern 电位, 比如 pH 指示分子法<sup>[8]</sup>, 原子力显微镜法<sup>[14]</sup>, 遗憾的是这些方法会对表面产生破坏<sup>[13]</sup>。

近年来, Hou 和 Li<sup>[9]</sup>、Li 等<sup>[15-16]</sup>及 Liu 等<sup>[17]</sup>在双电层理论的基础上建立了测定 Stern 电位的方法并不断完善。此方法基于离子正吸附原理, 实验误差容易控制, 适用于包括恒电荷与可变电荷在内的土壤样品, 而且不会对表面产生破坏。虽然 Stern 层中离子吸附力很强, 但是同样能被吸附能力更强的离子所替代, 即 Stern 面的位置会随着离子组成的变化而变化, 唯一不变的是带电颗粒的表面位置。带电颗粒表面电位仍然是一个非常重要的参数, 但是目前还没有对其测定的理论和方法。

基于颗粒表面电场作用<sup>[18]</sup>下离子极化作用<sup>[1]</sup>以及它与空间位阻耦合效应<sup>[19]</sup>的离子交换平衡新模型, 本文提出了测定 Stern 电位以及真正表面电位的新方法, 并通过 Ca/Na 交换平衡进行分析, 为进一步完善双电层理论、DLVO 理论提供理论基础。

\* 国家自然科学基金项目(41371249, 41201223)、中央高校基本业务费专项资金(XDJK2015C059)和西南大学光炯创新项目(20120110)资助

<sup>†</sup> 通讯作者, E-mail: lucimir@163.com

作者简介: 樊会敏(1991—), 女, 陕西宝鸡人, 主要从事土壤化学研究。E-mail: 826466057@qq.com

收稿日期: 2014-04-22; 收到修改稿日期: 2014-09-15

# 1 材料与方 法

## 1.1 实验材料

提纯蒙脱石,购自内蒙古物华天宝矿物资源有限公司。实验样品过 10 000 目筛,比表面积约 730 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> [16-17],表面电荷数量为 115 cmol kg<sup>-1</sup> [11]。

## 1.2 实验步骤

样品的前处理:称取一定量的蒙脱石样品于三角瓶中,向其中加入 0.1 mol L<sup>-1</sup> 的 HCl 溶液(固/液 = 1/10),放入恒温振荡器中在 298 K 温度下平衡 5 h,离心,去除上清液。再向余下沉淀中加入等量 HCl 溶液,重复上述操作 4 次。然后水洗至悬液 pH 约为 4,在 70℃ 下烘干,过 0.25 mm 筛,混匀备用。

Stern 电位与 zeta 电位测定步骤:参照文献 [16] 中的 H<sup>+</sup> 饱和蒙脱石的交换平衡步骤。不同的是,当达到平衡时离心的上清液,需分成两部分,一部分测定 Na<sup>+</sup> 和 Ca<sup>2+</sup> 的浓度,另一部分测定在 zeta 电位仪(zetaPlus,美国 Brookhaven 公司生产)上测定 zeta 电位。

# 2 结果与讨论

## 2.1 表面电位、Stern 电位与选择系数关系的建立

扩散层中离子的平均浓度定义为:

$$f_i = \frac{N_i}{V} = \frac{N_i \kappa}{S} = \kappa \int_0^{1/\kappa} f_i(x) dx \quad (1)$$

式中,N<sub>i</sub> (mol g<sup>-1</sup>) 为离子在扩散层中的吸附量;V (L) 为双电层的体积;κ (dm<sup>-1</sup>) 为 Debye-Hückel 参数,S (dm<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) 为颗粒的比表面积。

根据考虑离子间相互作用后的 Boltzmann 方程,反离子的浓度分布函数为 [20]:

$$f_i(x) = f_i^0 e^{-[Z_i F \varphi(x) - RT \ln \gamma_i]/RT} = a_i^0 e^{-Z_i F \varphi(x)/RT} \quad (2)$$

式中,f<sub>i</sub><sup>0</sup> (mol L<sup>-1</sup>) 为离子 i 在本体溶液中的浓度;Z<sub>i</sub> 为离子的化合价;F (C mol<sup>-1</sup>) 为 Faraday 常数;a<sub>i</sub><sup>0</sup> (mol L<sup>-1</sup>) 为本体溶液中离子的活度;φ(x) (V) 为扩散层中电位分布;R (J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>) 为气体常数;T (K) 表示绝对温度。

将式(2)代入式(1),得到

$$f_i = a_i^0 \kappa \int_0^{1/\kappa} e^{-Z_i F \varphi(x)/RT} dx \quad (3)$$

将非线性 PB 方程的解 [21] (各体系下电位分布函数 φ(x)) 代入式(3),即可计算离子在扩散层起

始面的电位值。对于 1:1 与 2:1 混合体系(如 NaCl 与 CaCl<sub>2</sub>),解的结果为:

$$\varphi_{0i} = \frac{2RT}{Z_i F} \ln \left( \frac{a_i^0 S \sqrt{3 + f_i^0/f_j^0}}{N_i \kappa} \right) \quad (4)$$

$$\varphi_{0j} = \frac{2RT}{Z_j F} \ln \left( \frac{a_j^0 S \sqrt{3 + f_i^0/f_j^0}}{N_j \kappa} \right) \quad (5)$$

式中,f<sub>i</sub><sup>0</sup>、f<sub>j</sub><sup>0</sup> 分别为本体溶液中反离子(i 代表一价反离子,j 代表二价反离子)的浓度,a<sub>i</sub><sup>0</sup>、a<sub>j</sub><sup>0</sup> 分别为本体溶液中反离子的活度,N<sub>i</sub>、N<sub>j</sub> 分别为反离子在扩散层中的吸附量。

离子选择系数做如下定义:

$$K_{j/i} = \frac{a_i^0 N_j}{a_j^0 N_i} \quad (6)$$

选择系数反映吸附能力的强弱,例如 Ca<sup>2+</sup> 与 Na<sup>+</sup> 在土壤矿物颗粒表面的吸附能力是 Ca<sup>2+</sup> > Na<sup>+</sup>,那么 K<sub>Ca/Na</sub> > 1;反之,K<sub>Ca/Na</sub> < 1。

由式(4)、式(5)以及式(6)可得:

$$K_{j/i} = e^{-\frac{w_{j(C)} - w_{i(C)}}{2RT}} = e^{-\frac{Z_j F \varphi_{0j} - Z_i F \varphi_{0i}}{2RT}} \quad (7)$$

式中,w<sub>(C)</sub> = -ZFE(1/κ) = ZFκ(φ<sub>0</sub> - φ<sub>1/κ</sub>)(1/κ) ≈ ZFφ<sub>0</sub> 表示离子与表面的平均库仑能,φ<sub>0</sub> 为 Stern 电位。

显然,对于同一体系,所得电位应该相等,即 φ<sub>0j</sub> = φ<sub>0i</sub> = φ<sub>0</sub>,那么式(7)变为:

$$K_{j/i} = e^{-\frac{(Z_j - Z_i) F \varphi_0}{2RT}} \quad (8)$$

式(8)只考虑离子价电子与表面之间的库仑效应。但是离子与其表面除了受到库仑力作用外,离子的色散力 [22]、体积 [23] 等因素同样影响着它们之间的相互作用能。研究发现离子色散力与体积效应在高浓度(0.1 mol L<sup>-1</sup>) 下起作用 [24],即随着离子浓度降低,这两种效应减弱。另一方面,颗粒表面带有大量电荷,在表面附近能够产生强大电场 [1],将对离子产生重大影响。首先,离子外层电子本身会发生量子涨落而极化,这种极化作用较弱。其次,吸附在颗粒表面的离子,极化作用必然受到强电场的影响,其偶极矩被电场放大 [25]。再次,被放大的离子偶极矩又会反过来降低电场,而且离子的色散力、水化作用、离子体积效应相互交织,共同影响着离子的极化 [26]。对于不同的离子,其外层电子的柔软程度不同,那么在电场中的放大作用也不相同,例如 K<sup>+</sup> 较 Na<sup>+</sup> 多一层电子而使 K<sup>+</sup> 更容易受电场影响,其极化作用更强。

上述分析表明,多种作用力共存于离子-表面相

互作用中,而且这些作用均受到表面电场的影响,那么可在式(8)中库仑项前加入校正系数来表征这些相互作用能,其校正式为<sup>[16]</sup>:

$$K_{j/i} = e^{-\frac{w_j(T) - w_i(T)}{2RT}} = e^{-\frac{(\beta_j Z_j - \beta_i Z_i) F \varphi_0}{2RT}} \quad (9)$$

式中,  $w_{(T)}$  为离子与表面总相互作用能,引入的相对电荷系数  $\beta_j$  和  $\beta_i$ , 表示两种离子有效电荷的相对值,是离子在双电层中被电场放大的偶极矩的函数<sup>[1]</sup>:

$$\begin{cases} \beta_j = 1 + \frac{\Delta w}{(Z_j + Z_i) F \varphi_0} \\ \beta_i = 1 + \frac{\Delta w}{(Z_j + Z_i) F \varphi_0} \end{cases} \quad (10)$$

式中,  $\Delta w = \Delta p \cdot E \cdot \cos\theta \approx \Delta w \cdot \kappa \varphi_0 \cos\theta = \Delta w \cdot \kappa \varphi_0$  为  $j$  离子与  $i$  离子在双电层中极化能的差,因此式(10)可改写为:

$$\begin{cases} \beta_j = 1 + \frac{\Delta p \kappa}{(Z_j + Z_i) F} \\ \beta_i = 1 + \frac{\Delta p \kappa}{(Z_j + Z_i) F} \end{cases} \quad (11)$$

式中,  $\Delta p = p_j - p_i$  是两种离子在双电层中被电场放大的偶极矩差。对于伊利石表面, Bolt 利用负吸附法测定其表面电荷密度为  $0.2895 \text{ C m}^{-2}$ <sup>[27]</sup>, 那么其表面电场强度为  $E_0 = 4.2 \times 10^8 \text{ V m}^{-1}$ 。如此强的电场必然会对离子产生强烈的影响,对离子外层电子的排斥,对原子核的吸引导致离子的偶极矩可能被急剧地放大,而且外层电子云越柔软的离子,其偶极矩被放大的程度就越强烈。

从  $\beta_j$  和  $\beta_i$  的表达式可以看出,相对电荷系数表示  $j$  离子与  $i$  离子在电场中极化作用被放大的相对强弱。对于 NaCl 与 CaCl<sub>2</sub> 混合体系,由于 Ca<sup>2+</sup> 较 Na<sup>+</sup> 多一层电子, Ca<sup>2+</sup> 更容易受外电场诱导产生极化,即  $\Delta p = p_{\text{Ca}} - p_{\text{Na}} > 0$ , 表明 Ca<sup>2+</sup> 因为极化作用增加的吸附能较 Na<sup>+</sup> 更强,因此 Ca<sup>2+</sup> 的相对电荷系数大于 1, 而 Na<sup>+</sup> 的相对电荷系数则小于 1, 且  $\beta_{\text{Ca}} + \beta_{\text{Na}} = 2$ 。

由于氢离子不含电子,没有极化作用 ( $p_{\text{H}} = 0$ ), 那么在颗粒表面也不会受电场的影响。氢离子和含有电子的离子(此处指 Ca<sup>2+</sup> 与 Na<sup>+</sup>) 比较,由于含有电子的离子在强电场中发生了极化作用而使其吸附能力增强,说明氢离子的交换能力应该最弱。对于 H/Na、H/Ca 体系,  $\Delta p = p_{\text{H}} - p_{\text{Na}} < 0$ 、 $\Delta p = p_{\text{H}} - p_{\text{Ca}} < 0$ , 由式(11)可得,  $\beta_{\text{H}} < \beta_{\text{Na}}$ 、 $\beta_{\text{H}} < \beta_{\text{Ca}}$ 。而事实上,离子交换能力序列为  $\text{H}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+$ <sup>[19]</sup>。这是因为只有氢离子才能看成是点电荷(在表面强电场作用下可忽略其水化体积<sup>[28]</sup>),而其他离子的空间位阻效应大大降低了吸附能力,即使发生了强

烈的极化作用也不能与氢离子的吸附能力相比<sup>[19]</sup>。只有作为点电荷的氢离子才能吸附在 Stern 层以内而到达表面,这也使得只有氢离子才能真正反映表面电位,我们可以利用氢离子的吸附平衡,作为信号传输来计算真正表面位置的电位。同时考虑离子体积与极化作用之后,式(8)则校正为<sup>[19]</sup>:

$$K_{i/j} = e^{-\frac{\Pi_i Z_i F \varphi_s - \Pi_j Z_j F \varphi_s}{2RT}} \quad (12)$$

式中,  $\varphi_s$  为表面电位,有效电荷系数  $\Pi \approx \frac{\varphi_0}{\varphi_s} + \frac{p\kappa}{ZF}$   $\frac{\varphi_0}{\varphi_s}$ 。特别地,因为氢离子的偶极矩  $p_{\text{H}} = 0$ , 那么氢离子与表面的相互作用只有库仑作用(因为蒙脱石和伊利石表面为恒电荷,忽略氢键作用),此时  $\varphi_0 = \varphi_s$ , 由此得出  $\Pi_{\text{H}} = 1$ 。系数  $\Pi$  实际上反映的是离子空间位阻与极化的耦合效应。

因此,从式(9)和式(12)可以看出,只要通过离子交换平衡实验测得混合电解质体系中反离子在颗粒表面的选择吸附系数  $K_{i/j}$ , 同时标定系数  $\beta$  和  $\Pi$ , 即可计算出 Stern 电位和表面电位。

## 2.2 CaCl<sub>2</sub>/NaCl 混合溶液中表面电位与 Stern 电位的测定

根据我们已有的研究,获得了 Na<sup>+</sup> 和 Ca<sup>2+</sup> 之间的相对电荷系数的值<sup>[1]</sup>:  $\beta_{\text{Ca}} = 1.259$ ,  $\beta_{\text{Na}} = 0.741$ 。因此式(9)具体变为,

$$K_{\text{Ca/Na}} = e^{-\frac{(2 \times 1.259 - 1 \times 0.741) F \varphi_0}{2RT}} = e^{-\frac{1.777 F \varphi_0}{2RT}} \quad (13)$$

由式(13)可以看出,只要获得了 Ca/Na 交换的选择系数,那么就可计算体系的 Stern 电位  $\varphi_0$ 。

当考虑 H<sup>+</sup> 的空间位阻效应后,我们已经测得 Ca<sup>2+</sup> 和 Na<sup>+</sup> 的  $\Pi$  值为  $\Pi_{\text{Ca}} = 0.27$ 、 $\Pi_{\text{Na}} = 0.19$ <sup>[19]</sup>。因此, Ca/Na 体系的选择系数表达为

$$K_{\text{Ca/Na}} = e^{-\frac{0.35 F \varphi_s}{2RT}} \quad (14)$$

比较式(13)和式(14)可以看出,在伊利石表面的 Ca/Na 体系下,表面电位  $\varphi_s$  与 Stern 电位  $\varphi_0$  的比值为大于 1 的常数,即  $\varphi_s/\varphi_0 = 1.777/0.35 = 5.1$ 。

实验数据引用 Bolt 在恒电荷伊利石表面的 Ca/Na 交换平衡结果<sup>[27]</sup>, 列于表 1。由表 1 可知,以伊利石为表面的 Ca/Na 交换体系中,伊利石表面的离子吸附量为  $22 \text{ mmol}(\text{--}) \text{ g}^{-1}$ , 比表面积为  $74.3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ,  $K_{\text{Ca/Na}} > 1$ , 表明 Ca<sup>2+</sup> 的吸附能力远远强于 Na<sup>+</sup>。

图 1 表明选择系数随着离子强度的降低而增大,即 Ca<sup>2+</sup> 与 Na<sup>+</sup> 吸附能力的差异随着离子强度的降低而增大。该结果不能由离子体积效应,色散力等进行解释,因为这些效应只在高浓度下才变得重

要<sup>[29]</sup>,其变化趋势与实验结果相反。

基于式(4)和式(5),分别利用  $\text{Ca}^{2+}$  与  $\text{Na}^{+}$  的交换平衡结果(表 1)计算  $\varphi_{0\text{Ca}}$  和  $\varphi_{0\text{Na}}$ ,结果列于图 2。从图 2 可以看出,由于  $\text{Ca}^{2+}$  与  $\text{Na}^{+}$  的交换能力不同,根据交换平衡结果计算的 Stern 电位值也不相等。但是同一体系下,Stern 的电位只能是唯一值,

即  $\varphi_{0\text{Ca}}$  和  $\varphi_{0\text{Na}}$  应该相等。可能原因是:在强表面电场中( $>10^8 \text{V m}^{-1}$ )离子外层电子云的构象不一样,导致离子被强电场诱导而产生极化,而  $\text{Ca}^{2+}$  与  $\text{Na}^{+}$  的极化程度差异导致了它们的交换吸附能力不同。因此,必须考虑这一因素,才能正确描述双电层中的电位,即图 2 中的  $\varphi_0$ (式(12))。

表 1 伊利石表面 Ca-Na 交换平衡结果

Table 1 Equilibrium of Ca - Na exchange on the surface of illite

$f_{\text{Na}}^0$	$f_{\text{Ca}}^0$	$a_{\text{Na}}^0$	$a_{\text{Ca}}^0$	$N_{\text{Na}}$	$N_{\text{Ca}}$	SCN 1)	$K_{\text{Ca/Na}}$
—————(mmol L <sup>-1</sup> )—————				—————(mmol g <sup>-1</sup> )—————		(mmol g <sup>-1</sup> )	
65	138	40.2	20.3	0.018	0.103	0.224	11
34	29.4	25.1	8.73	0.018	0.101	0.220	16
19	9.00	15.4	3.93	0.019	0.099	0.217	20
0.7	0.2	0.672	0.170	0.005	0.111	0.227	88
9	2.3	7.89	1.36	0.019	0.100	0.219	31
6	1.3	5.40	0.851	0.015	0.104	0.223	44
1	0.2	0.96	0.167	0.010	0.105	0.220	60
3.2	0.56	2.96	0.412	0.012	0.101	0.214	60
95	6.8	70.6	2.07	0.084	0.064	0.212	26
56	2.9	44.2	1.12	0.082	0.066	0.214	32
3.2	0.15	2.99	0.115	0.029	0.099	0.227	89
5.1	0.2	4.70	0.144	0.034	0.091	0.216	87

1)为表面电荷数量,  $\text{SCN} = N_{\text{Na}} + 2N_{\text{Ca}}$  1) surface charge number,  $\text{SCN} = N_{\text{Na}} + 2N_{\text{Ca}}$

分别考虑了离子在双电层中强电场作用下的极化差异以及化合价、空间位阻与极化耦合作用后,根据选择系数,利用式(12)和式(14)即可获得表面电位及 Stern 电位。同时将图 1 中的拟合趋势线代入式(12)和式(14)即为拟合的电位与离子强度的关系(实线),结果列于图 3 中。从图 3 可以看

出,电位的绝对值随着离子强度的降低而增加。Stern 电位值小于表面电位,获得了 Ca/Na 体系表面电位与扩散层起始面电位之间的定量关系,即 Stern 电位值约是表面电位值的 5 倍,有利于对双电层结构的理解以及对离子界面反应提供更加深入的认识。

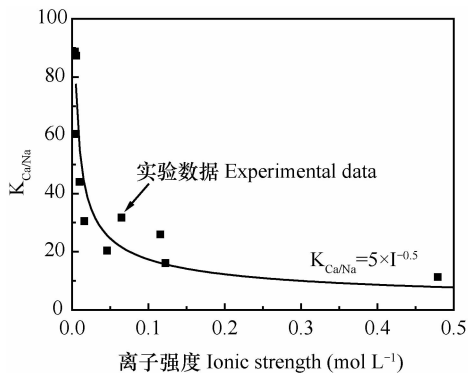


图 1 Ca-Na 交换选择系数与离子强度的关系(实线为趋势线)

Fig. 1 Relationship between selectivity coefficient in Ca-Na exchange and ionic strength(The solid line stands for trend)

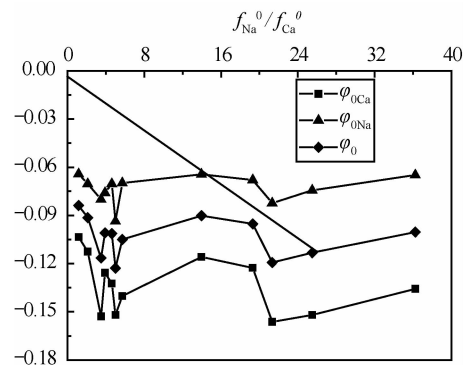


图 2  $\text{Ca}^{2+}$  与  $\text{Na}^{+}$  交换平衡计算电位值的比较

Fig. 2 Comparison between  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Na}^{+}$  in potential values calculated in exchange equilibrium

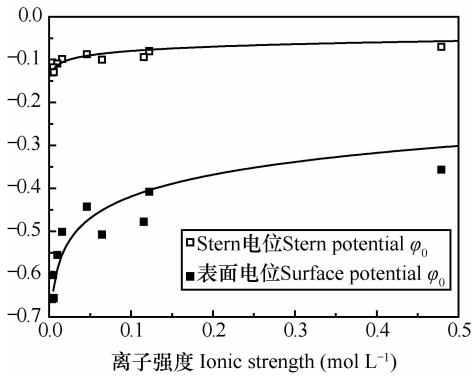


图3 双电层中表面电位、Stern 电位与离子强度的关系

Fig. 3 Relationships of surface potential and Stern potential with ionic strength in electric double layer

将这两个电位值代入到 NaCl/CaCl<sub>2</sub> 混合体系的 Poisson-Boltzmann 方程的解析解<sup>[21]</sup>中,就可对双电层中的电位分布进行正确描述。以表 1 中  $f_{\text{Na}}^0 = 0.7 \text{ mmol L}^{-1}$ ,  $f_{\text{Ca}}^0 = 0.2 \text{ mmol L}^{-1}$ ;  $f_{\text{Na}}^0 = 95 \text{ mmol L}^{-1}$ ,  $f_{\text{Ca}}^0 = 6.8 \text{ mmol L}^{-1}$  为例,其电位分布如图 4 所示。结果表明,低浓度条件下双电层中两个位置的电位值均高于高浓度条件下的值。在 Ca/Na 体系下, Stern 层中的电位不服从 Boltzmann 分布,只有 Stern 层以外的扩散层中离子分布才服从 Boltzmann 分布定律。而在 Stern 层以内,电位从表面到 Stern 呈直线下降,这是因为在该体系下, Stern 层中 Ca<sup>2+</sup> 与 Na<sup>+</sup> 的电荷中心无法到达这一区域,扩散层中离子不服从 Boltzmann 分布。虽然氢离子能够到达这一区域,但是由于 Na<sup>+</sup> 与 Ca<sup>2+</sup> 的浓度远远大于 H<sup>+</sup> 的浓度,因此氢离子的量基本上可以忽略。而且, Stern 层的厚度约为一个非点电荷离子半径大小,远远小于扩散层的厚度,因此从图 4 还可以看出, Stern 层中的电位下降速度远远大于扩散层中的电位下降速度。

本研究提出的利用离子交换平衡测定水体系中颗粒表面与 Stern 电位的原理是基于我们已经建立的离子交换平衡新模型,而这些模型也是通过实验验证的<sup>[1,19]</sup>。因此,根据本原理测定的颗粒表面电位与 Stern 电位是有效的。

Zeta 电位在胶体与界面科学中应用较为广泛,此处简单比较一下 zeta 电位与 Stern 电位。根据实验步骤测定了 Na-Ca 体系交换平衡时的选择系数,利用上述原理计算出蒙脱石的 Stern 电位,结合相同条件下测定的 zeta 电位,结果如图 5 所示。

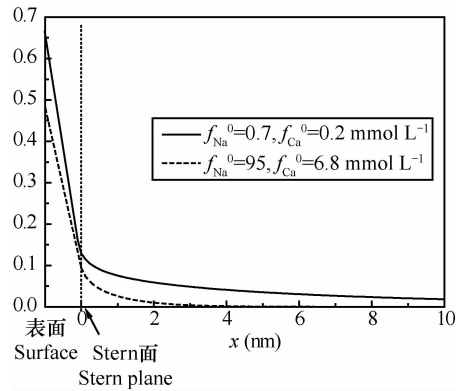


图4 不同离子浓度下双电层中电位分布(以 Stern 面作为扩散层的起始面)

Fig. 4 Potential distribution in electric double layer as affected by ion concentration with Stern plane as original plane of the diffusion layer

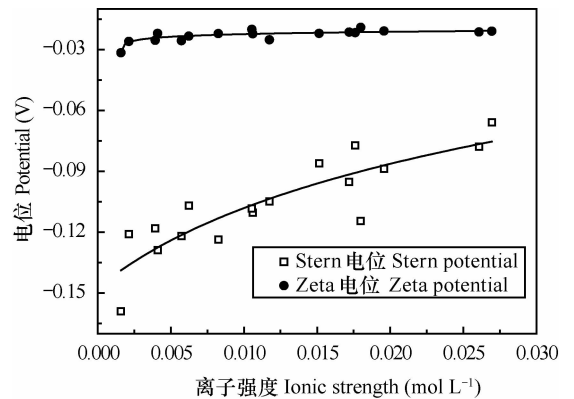


图5 Ca-Na 体系下蒙脱石 Stern 电位与 zeta 电位的比较

Fig. 5 Comparison between Stern potential and zeta potential of montmorillonite in the Ca-Na system

由图 5 可以看出, zeta 电位远远低于 Stern 电位,随着离子强度的降低,其差异越大。在不同的离子强度条件下, zeta 电位的变化微弱,说明剪切面的位置距离 Stern 面较远,而靠近 Gouy 面,因为 Gouy 面的电位变化也很微弱<sup>[30]</sup>。从图 5 中的变化趋势看,只有在离子强度较高的时候,压缩双电层,更多的屏蔽电荷,才能使 Stern 电位慢慢接近 zeta 电位。

### 3 结论

根据考虑了离子在强电场中的极化作用以及它与离子空间位阻耦合作用的离子交换平衡新模型,提出了测定 Stern 电位和表面电位的新方法。根据该新方法,对 Bolt 在恒电荷的伊利石表面的 Ca/Na 交换平衡结果进行分析,发现只考虑离子与表面间库仑作用不能正确描述固/液界面的电位。当分

别考虑离子在强电场中的极化作用以及考虑离子空间位阻与极化的耦合作用时,获得了 Stern 电位与表面电位,发现表面电位约为 Stern 电位的 5 倍。从电位分布来看,Stern 层中的电位降服从线性下降,而扩散层中服从 Boltzmann 分布,且 Stern 层的下降速度远远大于扩散层中电位下降速度。比较发现,zeta 电位 < Stern 电位 < 表面电位,剪切面的位置距离表面和 Stern 面较远而接近 Gouy 面。

虽然离子组合仅仅选取了  $\text{CaCl}_2$  与  $\text{NaCl}$  的混合体系,但是其原理具有普适性并对于进一步了解双电层的结构、离子固/液界面反应等均有着重要的指导意义。

## 参 考 文 献

- [ 1 ] Liu X, Li H, Du W, et al. Hofmeister effects on cation exchange equilibrium: Quantification of ion exchange selectivity. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013, 117(12): 6245—6251
- [ 2 ] Liang Y, Hilal N, Langston P, et al. Interaction forces between colloidal particles in liquid: Theory and experiment. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2007, 134/135(20): 151—166
- [ 3 ] Dunphy Guzman K A, Finnegan M P, Banfield J F. Influence of surface potential on aggregation and transport of titania nanoparticles. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(24): 7688—7693
- [ 4 ] Chen G. A new model for surface potential decay of corona-charged polymers. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2010, 43(5): 055405
- [ 5 ] Sposito G. *The surface chemistry of soils*. Oxford: Oxford University Press/New York: Clarendon Press, 1984
- [ 6 ] Ghosal S. Band broadening in a microcapillary with a stepwise change in the  $\zeta$ -potential. *Analytical Chemistry*, 2002, 74(16): 4198—4203
- [ 7 ] Zhang Z Z, Sparks D L, Scrivner N C. Characterization and modeling of the al-oxide/aqueous solution interface: i. measurement of electrostatic potential at the origin of the diffuse layer using negative adsorption of  $\text{Na}^+$  ions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1994, 162(2): 244—251
- [ 8 ] Kallay N, Preočanin T, Ivšić T. Determination of surface potentials from the electrode potentials of a single-crystal electrode. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2007, 309(1): 21—27
- [ 9 ] Hou J, Li H. Determination of clay surface potential: A more reliable approach. *Soil Science Society of America Journal*, 2009, 73(5): 1658—1663
- [ 10 ] Swartzen-Allen S L, Matijevic E. Surface and colloid chemistry of clays. *Chemical Reviews*, 1974, 74(3): 385—400
- [ 11 ] Li H, Wei S, Qing C, et al. Discussion on the position of the shear plane. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2003, 258(1): 40—44
- [ 12 ] Low P F. The swelling of clay: III. Dissociation of exchangeable cations. *Soil Science Society of America Journal*, 1981, 45(6): 1074—1078
- [ 13 ] Yan E C Y, Liu Y, Eiseenthal K B. New method for determination of surface potential of microscopic particles by second harmonic generation. *Journal of Physical Chemistry B*, 1998, 102(33): 6331—6335
- [ 14 ] Kazoe Y, Sato Y. Effect of ion motion on zeta-potential distribution at microchannel wall obtained from nanoscale laser-induced fluorescence. *Analytical Chemistry*, 2007, 79(17): 6727—6733
- [ 15 ] Li H, Qing C L, Wei S Q, et al. An approach to the method for determination of surface potential on solid/liquid interface: theory. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004, 275(1): 172—176
- [ 16 ] Li H, Hou J, Liu X, et al. Combined determination of specific surface area and surface charge properties of charged particles from a single experiment. *Soil Science Society of America Journal*, 2011, 75(6): 2128—2135
- [ 17 ] Liu X, Li H, Li R, et al. Combined determination of surface properties of nanocolloidal particles through ion selective electrodes with potentiometer. *Analyst*, 2013, 138(4): 1122—1129
- [ 18 ] Li H, Wu L S. A New Approach to estimate ion distribution between the exchanger and solution phases. *Soil Science Society of America Journal*, 2007, 71(6): 1694—1698
- [ 19 ] Liu X, Yang G, Li H, et al. Observation of significant steric, valence and polarization effects and their interplay: a modified theory for electric double layers. *RSC Advances*, 2014, 4(3): 1189—1192
- [ 20 ] Liu X, Li H, Li R, et al. Generalized Poisson-Boltzmann equation taking into account ionic interaction and steric effects. *Communications in Theoretical Physics*, 2012, 58(3): 437—440
- [ 21 ] Liu X, Li H, Li R, et al. Analytical solutions of the nonlinear Poisson-Boltzmann equation in mixture of electrolytes. *Surface Science*, 2013, 607(1): 197—202
- [ 22 ] Parsons D F, Ninham B W. Importance of accurate dynamic polarizabilities for the ionic dispersion interactions of alkali halides. *Langmuir*, 2010, 26(3): 1816—1823
- [ 23 ] Borukhov I, Andelman D, Orland H. Adsorption of large ions from an electrolyte solution: a modified Poisson-Boltzmann equation. *Electrochimica Acta*, 2000, 46(2/3): 221—229
- [ 24 ] Moreira L A, Boström M, Ninham B W, et al. Hofmeister effects: Why protein charge, pH titration and protein precipitation depend on the choice of background salt solution. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2006, 282/283(7): 457—463
- [ 25 ] Stellwagen E, Stellwagen N C. Probing the electrostatic shielding of DNA with capillary electrophoresis. *Biophysical Journal*, 2003, 84(3): 1855—1866
- [ 26 ] Das M R, Borah J M, Kunz W, et al. Ion specificity of the zeta potential of  $\alpha$ -alumina, and of the adsorption of p-hydroxybenzoate at the  $\alpha$ -alumina-water interface. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2010, 344(2): 482—491
- [ 27 ] Bolt G H. Ion adsorption by clays. *Soil Science*, 1955, 79(4): 267—276

- [28] Parsons D F, Boström M, Nostro P L, et al. Hofmeister effects: interplay of hydration, nonelectrostatic potentials, and ion size. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2011, 13(27): 12352—12367
- [29] Borukhov I, Andelman D, Orland H. Steric effects in electrolytes: A modified Poisson-Boltzmann equation. *Physical Review Letters*, 1997, 79(3): 435—438
- [30] Liu X, Li H, Li R, et al. Strong non-classical induction forces in ion-surface interactions: General origin of Hofmeister effects. *Scientific Reports*, 2014, 4: 5047

## PRINCIPLE FOR DETERMINATION OF SURFACE POTENTIAL AND STERN PLANE POTENTIAL OF CONSTANT CHARGED PARTICLES IN ASYMMETRIC MIXED ELECTROLYTE SOLUTIONS

Fan Huimin Zhao Yan Liu Xinmin<sup>†</sup> Li Hang Li Rui He Yunhua

(Chongqing Key Laboratory of Soil Multi-scale Interfacial Process, College of Resources and Environment, Southwest University, Chongqing 400715, China)

**Abstract** Potential in electric double layer is a principal parameter of significant importance in researches on particle-particle interactions and availability of nutrient elements in soil. In this study, a new method was designed to determine surface potential and Stern potential. This method can be used to describe Stern potential by taking into account polarization of the strong surface electric field and to obtain surface potential of soil particles by taking into account the effect of coupling of ion steric hindrance and polarization. Tests of the method reveal that only point charge  $H^+$  (no steric hindrance and polarization) can be used as signal transmission to characterize charged particle surface. The surface potential determined is 5 times as high as Stern potential. In the light of distribution of the potential, the potential declines linearly in the Stern layer, and follows the Boltzmann pattern in distribution in the diffusion layer, and the descent is much faster in the Stern layer than in the diffusion layer.

**Key words** Ion exchange; Polarization; Steric effect; Surface potential

(责任编辑:汪叔生)