

DOI: 10.11766/trxb202101130023

李忠意, 刘芳铭, 吴金雯, 徐仁扣, 谢德体. 测量模拟土体 zeta 电位的简易流动电位装置及其使用方法[J]. 土壤学报, 2022, 59(3): 745–755.

LI Zhongyi, LIU Fangming, WU Jinwen, XU Renkou, XIE Deti. An Improved Apparatus Driven by Gravity for Streaming Potential Measurement of Simulated Soil[J]. Acta Pedologica Sinica, 2022, 59(3): 745–755.

# 测量模拟土体 zeta 电位的简易流动电位装置及其使用方法\*

李忠意<sup>1</sup>, 刘芳铭<sup>1</sup>, 吴金雯<sup>1</sup>, 徐仁扣<sup>2</sup>, 谢德体<sup>1†</sup>

(1. 西南大学资源环境学院, 重庆 400716; 2. 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)

**摘要:** 本文展示了一款可应用于土壤学领域研究的简易流动电位测量装置。为验证该装置的可行性, 采用石英砂和包铁石英砂模拟土体所具有的多孔结构和表面电荷特征, 基于流动电位法测量了石英砂在不同浓度(0.01、0.05、0.1、0.5、1.0、2.0 和 5.0 mmol·L<sup>-1</sup>) NaCl 溶液中的 zeta 电位和石英砂与包铁石英砂在不同 pH(4.4、5.2、6.1、6.6、6.9、7.7 和 8.0) 电解质溶液中的 zeta 电位。同时采用电泳法测量了石英砂胶体在不同 pH 电解质溶液的 zeta 电位以作比较。结果表明: 在考虑表面电导时, 流动电位法测得石英砂在不同浓度 NaCl 溶液中的 zeta 电位随溶液浓度的升高逐渐往正值方向移动。这是由于随着离子强度增加, 石英砂的双电层厚度受到压缩, zeta 电位的绝对值逐渐降低; 相同离子强度下, 随溶液 pH 升高, 石英砂和包铁石英砂表面官能团发生去质子化作用, 流动电位法测得石英砂和包铁石英砂的 zeta 电位均随 pH 升高而逐渐降低; 由于电荷屏蔽作用, 在带负电荷的石英砂表面包被带正电荷的氢氧化铁后, 流动电位法测得包铁石英砂的等电点 pH(IEP) 介于石英砂和氢氧化铁的 IEP。此外, 流动电位法测得的石英砂颗粒在不同 pH 电解质溶液中的 zeta 电位与电泳法测得的石英砂胶体在不同 pH 电解质溶液中的 zeta 电位具有较好的一致性。可见采用自制流动电位装置所获结果均与理论预测及常规电泳法测定结果相符, 准确度较高。自制流动电位装置结构简单、操作方便、加工制造容易。该装置可被土壤学领域的研究者借鉴参考, 以望为土壤电化学研究工作做出贡献。

**关键词:** 流动电位; zeta 电位; 土壤表面电化学

**中图分类号:** S153.2      **文献标志码:** A

## An Improved Apparatus Driven by Gravity for Streaming Potential Measurement of Simulated Soil

LI Zhongyi<sup>1</sup>, LIU Fangming<sup>1</sup>, WU Jinwen<sup>1</sup>, XU Renkou<sup>2</sup>, XIE Deti<sup>1†</sup>

(1. College of Resources and Environment, Southwest University, Chongqing 400716, China; 2. State Key Laboratory of Soil and Sustainable Agriculture, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China)

**Abstract:** 【Objective】Theoretically, surface electrochemical properties of bulk soil can be well characterized by streaming

\* 国家自然科学基金项目(41701256)和中国博士后科学基金项目(2017M610584, 2018T110938)资助 Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 41701256) and the China Postdoctoral Science Foundation (Nos. 2017M610584, 2018T110938)

† 通讯作者 Corresponding author, E-mail: dtxie@swu.edu.cn

作者简介: 李忠意(1987—), 男, 四川宜宾人, 副教授, 主要从事土壤化学研究。E-mail: zhongyili@swu.edu.cn

收稿日期: 2021-01-13; 收到修改稿日期: 2021-04-30; 网络首发日期(www.cnki.net): 2021-07-20

potential measurement. Since the streaming potential measurement is usually adopted to measure the zeta potential of charged solid with large size (e.g., bulk soil). Nevertheless, commercial streaming potential apparatus is cumbersome to operate and expensive. This limits the application and development of streaming potential measurement in soil research. 【Method】 In this study, a laboratory-made streaming potential apparatus was developed to measure the zeta potential of simulated bulk soil. Packed quartz grains and Fe oxide-coated quartz grains column were used to mimic the porous structure and surface electrochemical characteristics of bulk soil. The zeta potentials of quartz grains in NaCl electrolytes with different ionic strength (0.01, 0.05, 0.1, 0.5, 1.0, 2.0, and 5.0 mmol·L<sup>-1</sup>) were measured by the streaming potential measurement. Also, using this self-made streaming potential apparatus, we measured the zeta potentials of quartz grains and Fe oxide-coated quartz grains in electrolytes with same ionic strength (20 μS·cm<sup>-1</sup>) but different pHs (4.4, 5.2, 6.1, 6.6, 6.9, 7.7, and 8.0). In addition, the zeta potentials of colloidal quartz in different pH's electrolytes measured by traditional electrophoresis measurement was used to verify the accuracy of the streaming potential measurement. 【Result】 The results show that, with increasing ionic strength, the zeta potential of quartz grains measured by steaming potential measurement became less negative due to compression of the diffusion layer of the electric double layers on charged solid surfaces at higher electrolyte concentrations. Similarly, with increasing electrolyte pH, the zeta potentials of both quartz and Fe oxide-coated quartz grains measured by steaming potential measurement decreased because of the greater deprotonation effect of functional groups on the surface of quartz and Fe oxide-coated quartz grains. When Fe oxide was adsorbed on the quartz surface, the zeta potential of Fe oxide-coated quartz grains was higher than that of uncoated quartz grains. This was because of charge neutralization between positively charged Fe oxide and negatively charged quartz grains. The measured IEP (isoelectric point) of the Fe oxide-coated quartz grains was between the IEPs of quartz grains and Fe hydroxide. There was a good consistency between the zeta potentials of quartz grains measured by streaming potential and the zeta potentials of quartz colloids measured by electrophoresis measurement. 【Conclusion】 The results obtained by using the laboratory-made streaming potential measurement apparatus are consistent with the theoretical prediction and electrophoresis measurement. Also, the structure of the laboratory-made streaming potential apparatus is simple, its operation is convenient, and the cost to build this apparatus is low compared to commercial apparatus. Thus, the streaming potential measuring apparatus used in this study can be used as a powerful tool to conduct studies in the field of soil electrochemistry.

**Key words:** Streaming potential; Zeta potential; Soil surface electrochemical property

流动电位是指电解质溶液流经固相带电表面间形成的毛管孔隙时产生电位差的现象<sup>[1]</sup>。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<sup>[2]</sup>。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<sup>[3]</sup>。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 ( $C=\Delta E/\Delta P$ )<sup>[4]</sup>。将流动电位系数带入 Helmholtz-Smoluchowski (H-S)

方程可计算得到固相带电表面的 zeta 电位 ( $\zeta$ )<sup>[5]</sup>。zeta 电位是带电固相发生动电现象时双电层中剪切面处的电位, 常用来表征带电固相的表面电学特征<sup>[6]</sup>。在不考虑表面电导和考虑表面电导时, H-S 方程的表达式分别如式 (1) 和式 (2) 所示<sup>[2, 7]</sup>:

$$\zeta = \frac{\Delta E}{\Delta P} \frac{\eta}{\varepsilon} K \quad (1)$$

$$\zeta = \frac{\Delta E}{\Delta P} \frac{\eta}{\varepsilon} \frac{K_{HL} K'_L}{K'_{HL}} \quad (2)$$

式中,  $\zeta$  为固相在电解质溶液中的 zeta 电位;  $\Delta E$  为电解质流经固相孔隙后在两端产生的流动电位 (mV);  $\Delta P$  为电解质溶液流动的驱动外力, 即电解质溶液流经固相孔隙时在固相两端存在的液压差 (Pa);  $K$  为待测电解质溶液的电导率 (S·m<sup>-1</sup>);  $K'_L$

为待测电解质溶液充满固相孔隙后的总电导率 ( $S \cdot m^{-1}$ );  $K_{HL}$  为高浓度电解质溶液 (常用  $0.1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$  KCl 溶液) 的电导率 ( $S \cdot m^{-1}$ );  $K'_{HL}$  为高浓度电解质溶液充满固相孔隙后的总电导率 ( $S \cdot m^{-1}$ );  $\eta$  和  $\varepsilon$  为常数, 分别为电解质溶液的黏度 ( $Pa \cdot S$ ) 和介电常数 ( $F \cdot m^{-1}$ )。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<sup>[8]</sup>。而当电解质溶液浓度大于  $1 \text{ mmol} \cdot L^{-1}$  时, 双电层厚度被压缩, 此时可不用考虑表面电导对 zeta 电位测定结果的影响<sup>[9]</sup>。

可以看出, 由于流动电位是电解质溶液流动而带电物体固定不动。为便于固定, 在实际测定中的研究对象均是尺寸较大的带电物体<sup>[10]</sup>。因此, 可基于流动电位原理测量大尺寸带电物体的 zeta 电位。市售的商品化流动电位测量仪较少, 生产厂家全为欧美发达国家所属的公司 (美国 Brookharven 公司、奥地利 Anton Paar 公司和法国 CAD Instruments 公司)。一台商品化的流动电位测量仪通常需要几十万元人民币, 价格较高。目前尚无国产的流动电位测量仪生产销售<sup>[11-12]</sup>。

土壤科学研究中, 快速准确地测定矿物、土壤、植物根系的 zeta 电位对表征这些固相的表面电化学特征极为重要<sup>[13-14]</sup>。目前常采用基于电泳原理和流动电位原理的仪器来测量这些固体在电解质溶液中的 zeta 电位, 其中以基于电泳原理的商品化 zeta 电位仪最为常见<sup>[15]</sup>。采用电泳法进行测量时要求待测样品为稳定的胶体悬液, 因此需要较为复杂的前处理以便将矿物、土壤等测量对象制成胶体。矿物和土壤样品需要通过研磨、过筛、分散乃至提胶体等前处理, 对于植物根系需要提取原生质体或细胞壁等前处理<sup>[14-16]</sup>。这些复杂的前处理不仅费工费时, 还有可能对样品的理化性质产生影响, 从而影响测定结果的准确性<sup>[16]</sup>。此外, 实践中常发现当胶体悬液 pH 在其等电点 pH (IEP) 附近时, 基于电泳原理的 zeta 电位仪极难获得可靠的数据。其原因在于此时胶体表面净电荷量低, 悬液中胶体颗粒易发生絮凝而难以维持稳定, 从而使仪器无法进行测量。采用流动电位法进行测量时, 要求待测样品为大尺寸带电物体, 而不同研究领域的大尺寸带电物体形状和性状千差万别, 商品化流动电位测量仪只能满足部分样品的测试需求, 大部分研究者均根据所研

究样品的特点自行研制测量设备<sup>[17]</sup>。因此, 本研究针对土壤学研究中的矿物、土壤、植物根系等样品, 研制了一款结构简单、成本极低的测量 zeta 电位的流动电位装置, 该装置的可操作性极强, 具有较高的推广应用潜力。

## 1 材料与方法

### 1.1 样品制备

采用自制简易流动电位装置测量石英砂和包铁石英砂在不同溶液条件下的 zeta 电位。所用的石英砂购自国药化学试剂有限公司, 粒径大小为  $0.42 \sim 0.85 \text{ mm}$ , 清洗烘干后备用<sup>[18]</sup>。包铁石英砂的制备方法为在盛有  $500 \text{ g}$  石英砂的蒸发皿中加入  $100 \text{ mL}$   $253.2 \text{ g} \cdot L^{-1}$  的  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  溶液和  $100 \text{ mL}$   $112.4 \text{ g} \cdot L^{-1}$  的  $NaOH$  溶液; 搅拌均匀后在  $105 \text{ }^\circ\text{C}$  的烘箱中烘干, 再将制得的包铁石英砂电渗析纯化至溶液电导率小于  $5 \mu S \cdot cm^{-1}$ , 再在  $105 \text{ }^\circ\text{C}$  的烘箱中烘干备用<sup>[19]</sup>。包铁石英砂的 Fe 含量为  $4.95 \text{ mg} \cdot g^{-1}$ , 包被在石英砂表面的铁 (氢) 氧化物为针铁矿和赤铁矿<sup>[20]</sup>。另取清洗干净的石英砂用玛瑙研钵磨细过  $300$  目筛, 用于电泳法测定石英胶体的 zeta 电位。

### 1.2 简易流动电位装置概述

一种简易的流动电位测量装置如图 1 和图 2 所示, 其中图 1 为流动电位测量装置的结构示意图, 图 2 为图 1 中测量室的详细结构示意图。流动电位测量装置由电解质储液箱和测量室组成。选用内径  $8 \text{ cm}$ 、高度  $40 \text{ cm}$  的有机玻璃管作为电解质储液箱。电解质储液箱为带刻度的圆柱体, 零刻度线位于最上方, 最小刻度单位为  $1 \text{ cm}$ , 刻度总长为  $38 \text{ cm}$ 。电解质储液箱和测量室之间通过带三通阀的软管连接。测量室为一长度  $8 \text{ cm}$ 、内径  $2.2 \text{ cm}$  的圆柱体。待测矿物或土壤样品填充于测量室中间, 储液箱中的电解质溶液在重力作用下自下而上流经待测样品。在待测样品两端布置一对  $Ag/AgCl$  电极 (图 2b 中 5-1 和 5-2) 连接电位计以测量样品两端产生的  $\Delta E$ , 电位计正极连接电解质溶液入口端的  $Ag/AgCl$  电极 (5-2), 负极连接电解质溶液出口端的  $Ag/AgCl$  电极 (5-1)。另布置一对  $Pt$  电极 (图 2b 中的 6-1 和 6-2) 连接电导率仪以测量电解质溶液充满样品孔隙时样品的总电导率。在测量室的侧壁开有两个接口

(图 2b 中 8-1 和 8-2) 连接数字压差计以校正电解质储液箱中溶液液面下降时样品两端产生的液压差。通过调节三通阀, 使 AB 端连通、C 端关闭, 电解质溶液从测量室底部入口(图 2b 中 1) 进入测量室, 流经样品后从测量室顶部出口(图 2b 中 4) 流出。

测量室可分为“帽”和“身”上下两部分, 将待测样品固定在测量室中间。60 目尼龙筛网(图 2b 中 3-1) 在螺纹(图 2b 中 2-2) 作用下固定在测量室下部, 形成测量室的“身”。另有 60 目的尼龙筛网(图 2b 中 3-2) 通过螺纹(图 2b 中 2-4) 作用固定在样品室上部, 形成测量室的“帽”。尼龙筛网既固定样品又能使电解质溶液顺利流过, 筛网孔径可根据待测样品的粒径大小适当选择。尼龙筛网破损后可通过螺纹(图 2b 中 2-2 和 2-4) 进行更换。称取一定质量的待测样品填充于测量室“身”的上腔室中(图 2b 中 9), 然后通过螺纹(图 2b 中 2-3) 将样品室的“身”和“帽”相连接, 将待测样品固定在测量室中央, 且上下两端留有空腔室以布置测量电极。上下两端的空腔室可以通过螺纹(图 2b 中 2-5 和图 2b 中 2-1) 拧开, 以便清洗。在上下两端空腔室的顶部和底部各布置了一对 Ag/AgCl 电极(图 2b 中 5-1 和 5-2) 和 Pt 电极(图 2b 中的 6-1 和 6-2)。在上下两端的空腔室壁布置了测量液压差的接口(图 2b 中 8-1 和 8-2), 该接口可通过阀门(图 2b 中 7-1 和 7-2) 进行开关。

### 1.3 简易流动电位装置的使用方法

采用流动电位法测量石英砂和包铁石英砂 zeta 电位, 操作过程大致如下:

1) 样品填装和溶液准备。称取 8.80 g 固相待测样品填充于腔室(图 2b 中 9) 中, 旋紧螺纹(图 2b 中 2-3) 以将测量室紧密组装好; 固定好电解质储液箱和测量室的相对位置, 使测量室的溶液流出口与电解质储液箱最低刻度线持平(图 1a), 并用带三通阀的软管连接好, 调节三通阀至 A 端关闭、BC 端联通; 将去离子水盛装于电解质储液箱中并超过零刻度 2 cm 左右。

2) 液面刻度与  $\Delta P$  对应关系的建立。将数字压差计连接到压差测量接口处(图 2b 中 8-1 和 8-2), 打开阀门(图 2b 中 7-1 和 7-2), 调节三通阀至 AB 端连通, 去离子水在重力作用下饱和并流经测量室中的固相多孔介质(图 2b 中 9)。液面下降至零刻度时开始记录数字压差计数值; 此后液面每下降 1 cm, 记录一次数字压差计的数值, 获得电解质储液箱中液面下降高度和固相样品两端液压差 ( $\Delta P$ ) 的关系曲线。粒径相同的固相样品在测量室中填装后具有大致相同的孔隙结构。因此对于粒径相同的固相样品, 只需建立一次关系曲线, 在后续测量中只需记录液面下降高度, 带入之前获得的关系曲线, 便可计算得到  $\Delta P$ , 使后续的测量过程更加简洁。

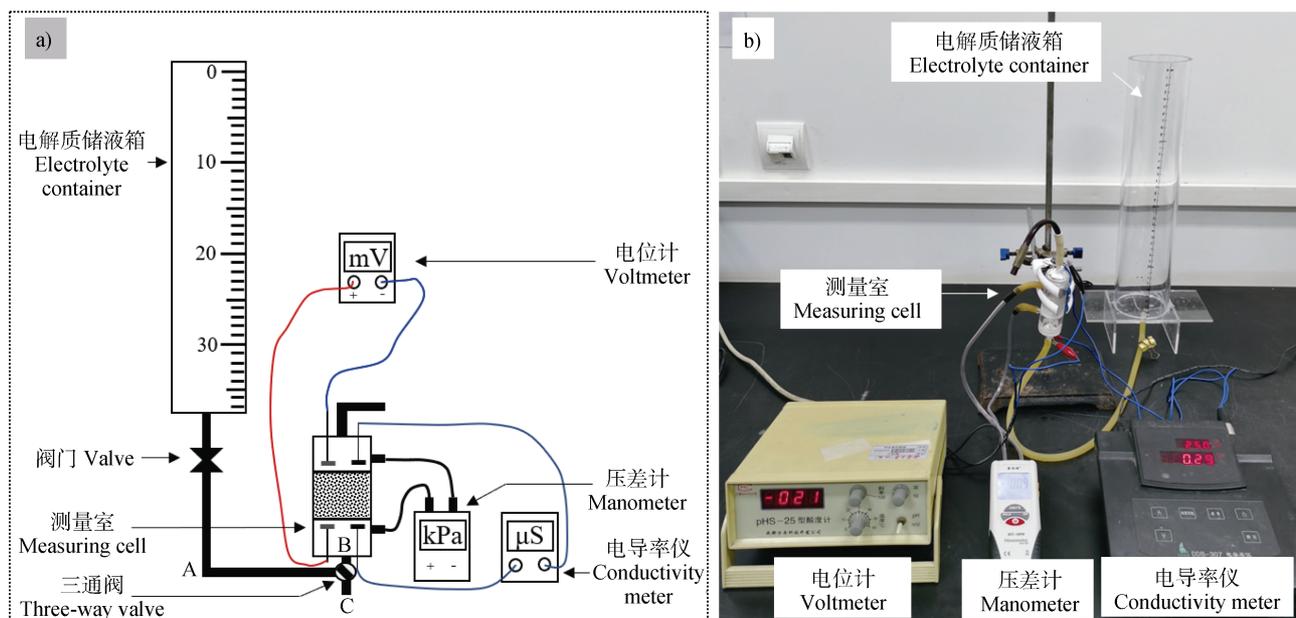
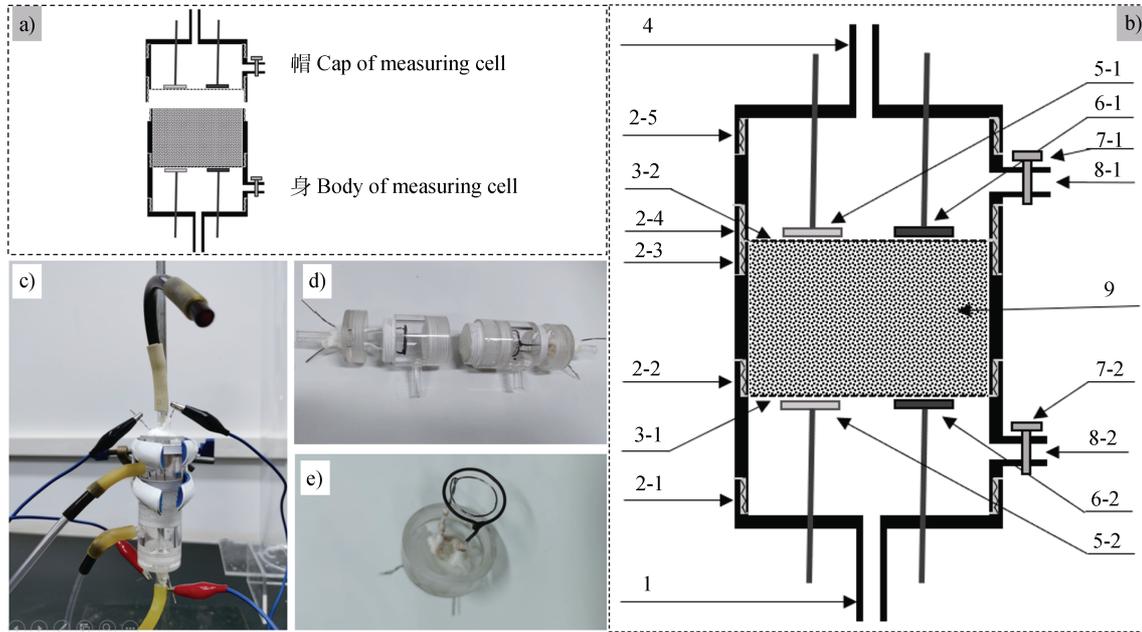


图 1 简易流动电位测量装置的结构示意图 (a) 和实物图 (b)

Fig. 1 Schematic diagram (a) and picture (b) of streaming potential measuring apparatus



注：图 2b 中 1 和 4 分别为测量室电解质溶液的流入口和流出口，2-1、2-2、2-3、2-4 和 2-5 为连接螺纹，3-1 和 3-2 为尼龙网，5-1 和 5-2 为 Ag/AgCl 电极，6-1 和 6-2 为 Pt 电极，7-1 和 7-2 为止水阀，8-1 和 8-2 为压差计接口，9 为样品腔室。Note: In Fig. 2b, 1 and 4 are the inlet and outlet for electrolyte in the measuring cell. 2-1, 2-2, 2-3, 2-4 and 2-5 are screw threads. 3-1 and 3-2 are nylon nets. 5-1 and 5-2 are Ag/AgCl electrodes, 6-1 and 6-2 are Pt electrodes, 7-1 and 7-2 are valves, 8-1 and 8-2 are the connectors for manometer, 9 is the sample chamber.

图 2 简易流动电位测量装置测量室的整体结构示意图 (a)、详细结构示意图 (b)、整体结构实物图 (c)、拆分结构实物图 (d) 和电极帽实物图 (e)

Fig. 2 The structure diagrams (a and b) and pictures (c, d and e) of measuring cell of streaming potential apparatus in this study

3) 流动电位测量。在完成测定步骤 (2) 后，关闭阀门 (图 2b 中 7-1 和 7-2)，可将数字压差计移走；将电位计的正负极分别与测量室下端和上端的 Ag/AgCl 电极相连。调节三通阀 (3) 使 A 和 C 端、B 和 C 端联通，以使测量装置中的去离子水排干，最后调节三通阀 (3) 至 BC 端联通；与步骤 (1) 类似，将研究所需要的电解质溶液灌装到储液箱中；与步骤 (2) 类似，打开电位计，调节三通阀至 A 和 B 端连通，电解质溶液在重力作用下饱和并流经测量室中的固相多孔介质；至液面下降至零刻度时开始记录电位计的毫伏值 ( $\Delta E$ )；此后液面每下降 1 cm，记录一次电位计的毫伏值，这样就可获得固相样品产生的流动电位信号随电解质液面高度变化的关系。结合实验步骤 (2) 中获得的液面高度和液压差关系曲线可最终计算得到流动电位系数 ( $C = \Delta E / \Delta P$ )。

4) 电导率测定。若不考虑表面电导的影响，可直接用商品化的电导率仪测定溶液电导率值 ( $K$ )。

将测得的  $C$  和  $K$  带入式 (1) 可计算得到固相样品在忽略表面电导时的 zeta 电位。若要考虑表面电导对 zeta 电位的影响，还需测量待测电解质溶液和高浓度电解质溶液 (常用  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KCl}$ ) 充满待测样品孔隙后的总电导率。在完成测定步骤 (3) 后，将电位计连接断开，将电导率仪分别与测量室上下端的 Pt 电极相连；由于测量室的出水口高于进水口，在完成测定步骤 (3) 后固相样品仍被电解质溶液所饱和，此时打开电导率仪可测量得到待测电解质溶液充满固相孔隙后的总电导率 ( $K'_L$ )；然后，与测定步骤 (3) 类似，调节三通阀使测量装置中的电解质溶液排干并使三通阀的 AB 端连通；将约 200 mL 的  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KCl}$  溶液加入电解质储液箱中，KCl 溶液在重力作用下流入并充满固相样品的孔隙，此时打开电导率仪可测量得到高浓度电解质溶液充满固相孔隙后的总电导率 ( $K'_{HL}$ )； $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KCl}$  溶液的电导率 ( $K_{HL}$ ) 可通过查表获得，也可采用商品化的电导率仪进行直接测定。将测得的  $C$  和电导率

( $K'_L$ 、 $K'_{HL}$ 、 $K_{HL}$ )代入式(2)可计算得到考虑表面电导时固相样品在该电解质溶液中的 zeta 电位。按如上相同的测定步骤,可测量待测样品在不同溶液条件下的 zeta 电位,从而对其表面电化学特征进行表征。需要说明的是流动电位法是将大量样品填充到测量室中进行测量,因此测得的 zeta 电位为该部分样品的平均 zeta 电位或表观 zeta 电位。

#### 1.4 样品测量

本研究开展了以下试验内容,以对流动点位装置测定结果的准确性和可靠性进行验证:

1)流动电位法测量。首先建立好液面刻度与  $\Delta P$  间的关系曲线。然后测量了石英砂在不同浓度电解质溶液中考虑表面电导和未考虑表面电导时的 zeta 电位。所用不同浓度电解质溶液为 0.01、0.05、0.1、0.5、1.0、2.0 和 5.0 mmol·L<sup>-1</sup> NaCl 溶液,各溶液的电导率分别为 2.65、7.16、14.3、59.3、113、223 和 501  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ,各溶液的 pH 分别为 5.5、6.1、5.8、5.8、6.0、6.2 和 5.9。最后测量了石英砂和包铁石英砂在不同 pH 电解质溶液中考虑表面电导时的 zeta 电位。不同 pH 电解质溶液的配制方式为先用 0.1 mol·L<sup>-1</sup> 的 NaOH 或 HCl 将纯水调至不同的 pH,然后加入 0.1 mol·L<sup>-1</sup> NaCl 溶液将电导率均调至 20  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ,再用 pH 计精确测量不同溶液的 pH。这些电解质溶液的 pH 依次为 4.4、5.2、6.1、6.6、6.9、7.7 和 8.0。所有试验均进行了 3 次重复测定。

2)电泳法测量。为与流动电位法的测定结果进行比较,采用基于电泳原理的商品化流动电位测量仪(ZetaPlus,美国布鲁克海文)测定石英胶体在不同 pH 电解质溶液中的 zeta 电位。将过 300 目筛的石英砂配制成浓度为 500 mg·L<sup>-1</sup> 的悬液并超声分散 10 min;再用 0.1 mol·L<sup>-1</sup> 的 NaOH 或 HCl 将悬液调至不同的 pH,加入 0.1 mol·L<sup>-1</sup> NaCl 溶液将电导率均调至 20  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ;通入 N<sub>2</sub> 以防止空气中 CO<sub>2</sub> 干扰,并将悬液静置一夜以沉降非胶体颗粒;采用 zeta 电位仪测定上部悬液中石英胶体的 zeta 电位,再用 pH 计精确测量不同溶液的 pH,所测悬液的 pH 分别为 4.3、4.7、5.3、6.1、6.4、7.7 和 8.0。

#### 1.5 数据处理

采用 Excel 2016 软件和 SPSS 22.0 软件对数据进行统计分析和作图。文中数据表示方式为均值±标准差。

## 2 结果

### 2.1 液面刻度与 $\Delta P$ 间对应关系的建立

电解质储液箱液面刻度与测量室两端液压差间的对应关系如图 3 所示。当测量室中填满待测样品石英砂和包铁石英砂后,随着电解质溶液储液箱中液面下降,流经测量室的溶液流速降低,测量室两端的液压差( $\Delta P$ )逐渐降低。液面刻度的降低程度与液压差的降低程度呈极好的线性关系。由于测量室的电解质溶液流出口与电解质储液箱最低刻度线(38 cm)持平,所以在 38 cm 处电解质溶液不会流动,测量室两端的液压差为零。石英砂和包铁石英砂的液面下降高度和固相样品两端液压差( $\Delta P$ )的关系曲线存在差异,在相同液面刻度时,填充包铁石英砂的测量室两端液压差要大于石英砂(图 3)。这是由于石英砂表面包铁后粗糙度增加,填充后颗粒间的毛管孔隙更小,溶液流经时水头损失增大,压差增加。对于同一待测固相,3 次重复测量的差异较小。所以,电解质储液箱液面刻度与测量室两端液压差间的对应关系可被准确建立起来,在后续测量中只需要读取电解质储液箱的液面刻度便可查得  $\Delta P$ 。对于相同类型的固相待测样品,填充在样品室后颗粒间形成的毛管孔隙结构相似,可共用一个液面高度-液压差关系曲线。但对不同类型的固相待测样品,要分别建立关系曲线。

### 2.2 离子强度对石英砂流动电位的影响

采用流动电位法测定了石英砂在不同离子强度

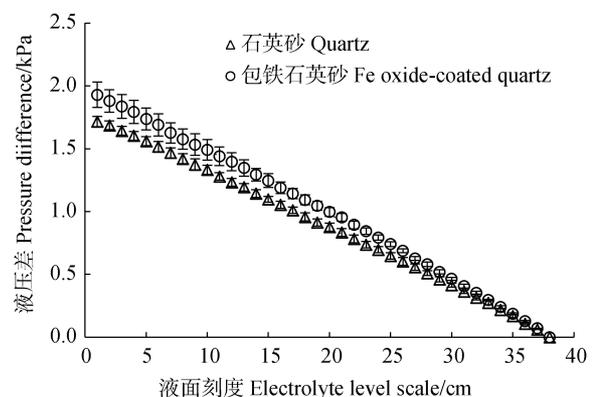


图 3 电解质储液箱液面刻度与测量室两端液压差间的对应关系

Fig. 3 Relation between the level scale of electrolyte container and pressure difference of the ends of measuring cell

电解质溶液中的 zeta 电位。在流动电位测量过程中，随着电解质储液箱中液面降低，石英砂多孔介质所产生的流动电位 ( $\Delta E$ ) 随液压差 ( $\Delta P$ ) 的变化关系如图 4 所示。由于在流动电位测量中，储液箱中电解质的液面每下降 1 cm 便可获得 1 组液压差和流动电位数据，因此在一个测量周期内，可获数十组数据，保证了测定结果的准确性。可以看出，各浓度 NaCl 溶液中测得的  $\Delta E$  与  $\Delta P$  之间具有极好的线性关系， $R^2$  均大于 0.99。良好的线性关系说明在整个测量过程中体系是非常稳定的。这能够通过通过对  $\Delta E$  和  $\Delta P$  进行线性拟合计算得到唯一的流动电位系数 ( $C$ )，并进一步计算得到待测样品的 zeta 电位。随着 NaCl 浓度的增加，石英砂颗粒的  $C$  逐渐往正值方向移动 (图 4)。

将不同离子强度 NaCl 溶液中石英砂的  $C$  代入式 (1) 和式 (2) 计算得到未考虑表面电导和考虑表面电导时石英砂的 zeta 电位 (图 5)。可以看出，在不同离子强度的电解质溶液中，测得石英砂的 zeta 电位均为负值。但不同的是，未校正表面电导时，随着离子强度的增加，计算得到的石英砂 zeta 电位绝对值呈现出先增加后降低的变化趋势，而校正表面电导后，计算得到的石英砂 zeta 电位绝对值逐渐降低。双电层理论认为随着离子强度的增加，带电表面在电解质溶液中的 zeta 电位绝对值减小。这是由于随着离子强度的增加，固相表面在电解质溶液中形成的双电层厚度受到压缩，双电层剪切面

距离本体溶液的距离减小，造成 zeta 电位的绝对值降低<sup>[21]</sup>。所以，未校正表面电导时计算得到的石英砂 zeta 电位在低离子强度条件下的变化规律与理论不符。这是由于流动电位中的电导电流由溶液电导电流和表面电导电流组成。低离子强度条件下，石英砂在电解质溶液中形成的双电层厚度较大，双电层厚度占整个毛管孔径的比例较大。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而存在误差。只有在高浓度电解质溶液中，由于双电层受到压缩，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，而只需考虑溶液电导<sup>[20]</sup>。本研究中，当电解质溶液大于  $0.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  后，校正与未校正表面电导计算得到的 zeta 电位差异不大，可以不用考虑表面电导对测定结果的影响。这一结果与前人的研究结果相似，大多数研究者认为当溶液离子强度大于  $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  时表面电导的影响可忽略<sup>[9]</sup>。因此，当支持电解质 NaCl 溶液的浓度从  $0.01 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  增加至  $5.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，随着离子强度增加，石英砂的 zeta 电位从  $-50.8 \text{ mV}$  增加至  $-19.2 \text{ mV}$ 。

在流动电位测量中，考虑表面电导和不考虑表面电导干扰的测量过程和计算过程不同。未校正表面电导的测量过程较为简单，无需测量待测电解质和高浓度电解质充满测量室时的总电导率，可缩短样品测量时间。但当支持电解质浓度太低 ( $< 1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ )

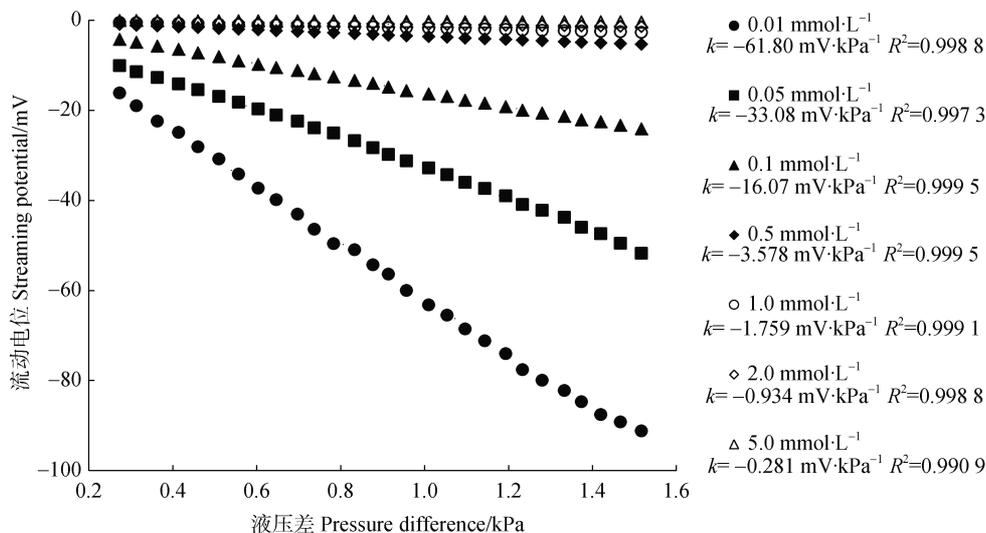


图 4 不同浓度 NaCl 溶液中石英砂产生的流动电位随液压差变化的关系

Fig. 4 Streaming potentials of quartz grains at different pressure difference in different concentrations of NaCl solution

时, 必须考虑表面电导的影响才能获得准确测定结果。本研究中所发明的流动电位装置可定量表征表面电导对 zeta 电位测定结果的干扰大小, 并能进行校正, 使最终结果具有较高准确度。

### 2.3 pH 对石英砂和包铁石英砂流动电位的影响

采用自制流动电位装置, 测量了石英砂和包铁石英砂在不同 pH NaCl 溶液中的 zeta 电位。其  $\Delta E$  随  $\Delta P$  变化的部分数据列于图 6。各测定结果中  $\Delta E$  与  $\Delta P$  之间具有极好的线性关系, 说明了测量体系的稳定性。在图 6 中, 所列石英砂或包铁石英砂的  $C$  随支持电解质溶液 pH 的降低而往正值方向移动, 其中在 pH 4.4 的电解质溶液中, 包

铁石英砂的  $C$  为一正值 (3.008 mV·kPa<sup>-1</sup>)。

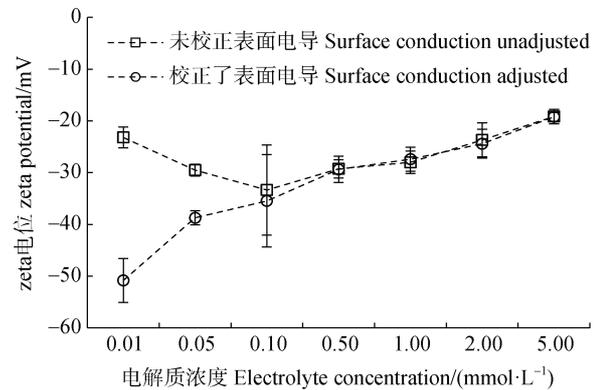


图 5 不同离子强度下石英砂的 zeta 电位

Fig. 5 Zeta potential of quartz grains relative to ionic strength

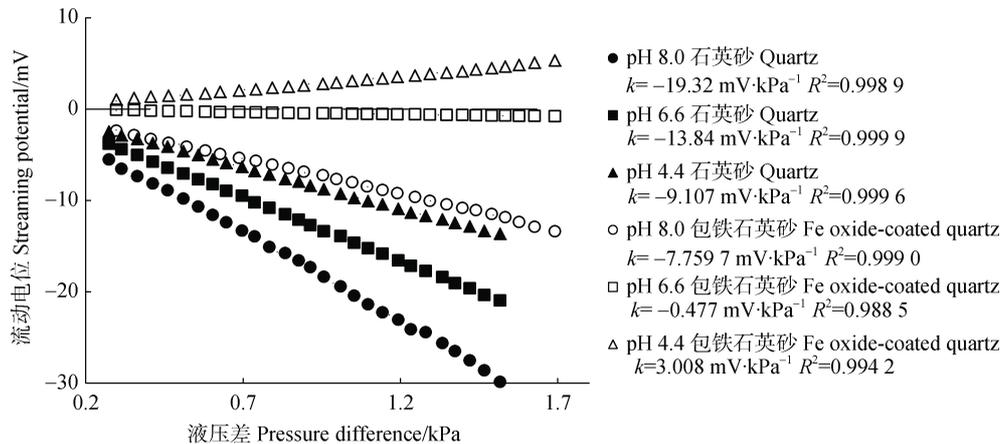


图 6 不同 pH NaCl 溶液中部分石英砂与包铁石英砂在不同液压差下产生的流动电位大小

Fig. 6 Streaming potentials of quartz grains and Fe oxide-coated quartz grains at different pressure difference in electrolyte with different pH values

计算得到的石英砂和包铁石英砂在不同 pH 电解质溶液中的 zeta 电位如图 7 所示。可以看出, 随着电解质溶液 pH 升高, 石英砂和包铁石英砂的 zeta 电位均往负值方向移动, 这是由于随着 pH 升高, 溶液中 H<sup>+</sup>的活度降低, 石英砂和包铁石英砂表面官能团 (-OH) 发生去质子化作用, 使固相表面的净负电荷量增加, zeta 电位减小。相同 pH 电解质溶液中, 测得包铁石英砂的 zeta 电位值均要大于石英砂的 zeta 电位值。这是由于石英砂的 IEP 为 2~3, 氢氧化铁的 IEP 为 7~9<sup>[22]</sup>。本次测定溶液的 pH 范围为 4.4~8.0, 溶液 pH 均大于石英砂的 IEP, 石英砂表面带净负电荷<sup>[23]</sup>。但大部分溶液的 pH 又小于氢氧化铁的 IEP, 使氢氧化铁表面带净正电荷。因此, 表面带正电荷的氢氧化铁包被在带负电荷的石英砂表面上后能对石英表面的部分负电荷起到

包被屏蔽作用, 导致包铁石英砂的正电荷量大于石英砂, 测得的 zeta 电位数值大于石英砂。当溶液 pH 较小时, 包铁石英砂表面带净正电荷, 测得的 zeta 电位为正值。从图 7 可以看出测得包铁石英砂的 IEP 在 5.9 左右, 介于石英砂和氢氧化铁的 IEP 之间。这都说明包被氢氧化铁后能对石英砂表面的电荷特征起到较好的修饰效果。本研究采用自制的流动电位装置测得的石英砂和包铁石英砂在不同 pH 电解质溶液中的 zeta 电位均与理论一致, 具有较高的准确度。采用流动电位法和电泳法测得石英砂在不同 pH 电解质溶液中的 zeta 电位如图 8 所示。不同 pH 电解质溶液中两种方法测定结果的变化趋势一致, 且在相同溶液 pH 条件下两种方法测得的 zeta 电位大小接近, 这进一步证明了流动电位法测量结果的准确性。

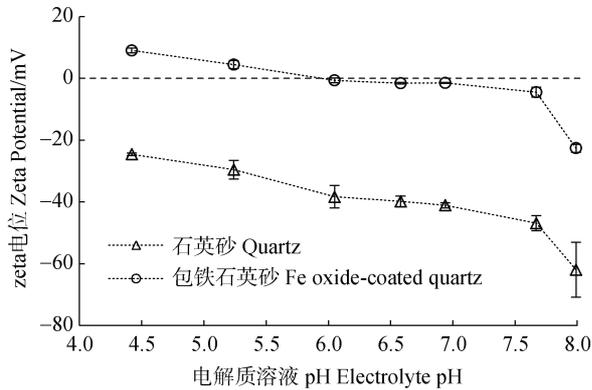


图 7 不同 pH 电解质溶液中石英砂和包铁石英砂的 zeta 电位

Fig. 7 Zeta potential of quartz grains and Fe oxide-coated quartz grains relative to electrolyte pH

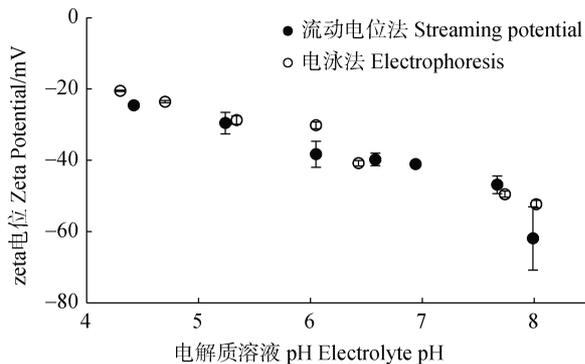


图 8 采用流动电位法和电泳法测得的石英砂在不同 pH 电解质溶液中的 zeta 电位

Fig. 8 zeta potential of quartz in electrolyte with different pH values measured by streaming potential and electrophoresis method

### 3 讨论

#### 3.1 流动电位测量应用于土壤电化学研究

流动电位现象于 1859 年被德国物理学家 Georg Quincke 发现,与电泳、电渗析和沉降电位一同被称为四大动电现象<sup>[24]</sup>。一百多年来,科学家们对流动电位原理进行了广泛研究和应用,但在土壤学领域应用较少。在土壤学研究中,尤其是在研究土壤中颗粒和溶质运移时,常采用石英砂柱来模拟真实土体所具有的多孔结构和表面电荷特征,也常在石英砂表面包被铁氧化物来修饰石英砂的表面电荷量以达到模拟真实土壤表面电荷量变化的目的<sup>[25-26]</sup>。在这些研究中,若采用传统的电泳法测定包铁石英砂的 zeta 电位会存在一定的困难和误差。因为将包铁石英砂磨细成胶体会使更多的 SiO<sub>2</sub> 表面暴露出来,

电泳法测得的结果不能代表包铁石英砂原本的表面电化学性质<sup>[27]</sup>。本研究采用自制的流动电位装置准确测量了石英砂和包铁石英砂在不同离子强度和不同 pH 电解质溶液中的 zeta 电位,成功表征了这些物质的表面电荷特征。结果可为研究土壤颗粒和溶质运移提供技术帮助,有助于揭示土壤中物质的运移机理。除测定模拟土体外,我们也曾采用早期自制的流动电位装置测定真实土壤(两种红壤和砖红壤)的 zeta 电位<sup>[28]</sup>。除测定土体等颗粒状大尺寸带电物体的 zeta 电位外,流动电位法也可用于表征植物根系等纤维状大尺寸带电物体的表面电化学特征<sup>[16]</sup>。Liu 等<sup>[29]</sup>借助流动电位测量技术发现对铝毒害敏感水稻的根系较耐铝毒害水稻根系表面含有更多的负电荷。随后, Lu 等<sup>[30]</sup>进一步结合流动电位测定和根表官能团红外表征技术研究了 17 种作物根系的表面电荷特征,发现豆科作物的根系较非豆科的根系表面官能团更加丰富,带有更多的负电荷。

此外,由于流动电位测量是将石英砂颗粒填充到测量室形成石英砂柱,然后电解质溶液流经石英砂柱后产生流动电位信号。所以,理论上可将流动电位测量和溶质运移研究结合起来。若将电解质溶液更换为胶体或纳米颗粒悬液,还可以将流动电位测量和胶体/纳米颗粒迁移结合起来。最终实现基于流动电位信号原位监测溶质/颗粒运移与模拟土体间的相互作用过程。我们已成功采用流动电位法表征 Fe/Al 氧化物胶体在迁移过程中与模拟土体石英砂柱之间的带相反电荷颗粒相互作用<sup>[31]</sup>。采用流动电位法区分了颗粒运移中双电层重叠作用和颗粒沉降作用对石英砂柱表面电化学性质的影响程度<sup>[32-33]</sup>,建立起了胶体颗粒滞留量与石英砂柱表面电化学性质改变程度间的定量关系<sup>[34]</sup>。所以,可以采用流动电位法研究土壤的表面电化学特征和土体内带电颗粒间的相互作用,扩展和丰富土壤电化学的研究内容<sup>[20]</sup>。

#### 3.2 自制流动电位测量装置的特点

由于流动电位法主要用于测量大尺寸带电物体的 zeta 电位,不同类型的测定对象大小不一、形状各异,所以商品化的流动电位测量仪的测量室难以满足各式各样样品的测试需求,加上仪器价格昂贵,绝大多数的研究者会根据样品的特征自行研制流动电位测量装置<sup>[14, 35]</sup>。本研究中所研制的流动电位测

量装置是在长期实践中的经验总结和原研制的流动电位装置进一步发展完善而来的<sup>[36]</sup>。本研究中所使用的流动电位测量装置在保证获得准确数据的前提下具有以下优点：(1) 基于重力驱动电解质溶液的流动。大多数流动电位测量装置是基于压缩空气或泵驱动电解质溶液的流动，这种方法的驱动力大，可获得较大  $\Delta P$  值。但电解质溶液在高驱动压差下流速较快，有可能在测量过程中对待测样品的物理结构产生破坏，造成测量过程的不稳定<sup>[37]</sup>。本研究中使用重力驱动电解质溶液流动，最大驱动压力不超过 2 kPa，较低的驱动力不会对土壤等刚性较差的样品产生明显破坏作用，便于本装置在土壤电化学研究领域开展应用；(2) 装置结构简单且模块化。从图 1 可以看出本研究中所用的流动电位测量装置的主体结构极为简单。较复杂的测量系统使得装置的清洗存在困难，有可能导致样品间的交叉污染。而本研究使用的流动电位测量装置全部采用模块化设计，各部件均可进行拆卸清洗甚至更换部件，可有效避免样品间的交叉污染；(3) 造价低廉。由于结构简单，因此整个装置的加工制造费用较低。除电位计、电导率仪和压差计外，整个装置的成本不超过 1 千元。所以，本研究中所使用的流动电位装置可被土壤学领域的研究者借鉴参考，以便为土壤学的研究工作做出贡献。

## 4 结 论

采用自制流动电位装置准确测定了石英砂和包铁石英砂在不同电解质溶液中的 zeta 电位。离子强度的增加导致了石英砂的双电层厚度受到压缩，测得的 zeta 电位绝对值逐渐降低。随着电解质溶液 pH 升高，石英砂和包铁石英砂表面官能团发生去质子化作用而使测得的 zeta 电位均往负值方向移动。包被氢氧化铁后能对石英砂表面的电荷特征起到较好的修饰效果，使同一 pH 条件下测得的包铁石英砂的 zeta 电位大于石英砂。采用流动电位法测得不同 pH 电解质溶液中石英砂 zeta 电位与常规电泳法的测定结果具有较好的一致性。本研究中自制流动电位测量装置的电解质溶液基于重力驱动，仪器装置结构简单、模块化设计、价格低廉，可进一步应用于土壤化学研究之中。

## 参考文献 (References)

- [ 1 ] Bukšek H, Luxbacher T, Petrinčić I. Zeta potential determination of polymeric materials using two differently designed measuring cells of an electrokinetic analyzer[J]. *Acta Chimica Slovenica*, 2010, 57 ( 3 ): 700—706.
- [ 2 ] Delgado A V, González-Caballero F, Hunter R J, et al. Measurement and interpretation of electrokinetic phenomena[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2007, 309 ( 2 ): 194—224.
- [ 3 ] Jackson M D, Leinov E. On the validity of the “thin” and “thick” double-layer assumptions when calculating streaming currents in porous media[J]. *International Journal of Geophysics*, 2012, 2012: 897807.
- [ 4 ] Lanteri Y, Fievet P, Déon S, et al. Electrokinetic characterization of hollow fibers by streaming current, streaming potential and electric conductance[J]. *Journal of Membrane Science*, 2012, 411/412: 193—200.
- [ 5 ] Jouniaux L, Bordes C. Frequency-dependent streaming potentials: A review[J]. *International Journal of Geophysics*, 2012, 2012: 648781.
- [ 6 ] Xie H, Saito T, Hickner M A. Zeta potential of ion-conductive membranes by streaming current measurements[J]. *Langmuir*, 2011, 27( 8 ): 4721—4727.
- [ 7 ] Hunter R J. Zeta potential in colloid science: Principles and applications[M]. London: Academic Press, 1981: 64—67.
- [ 8 ] Saini R, Garg A, Barz D P J. Streaming potential revisited: The influence of convection on the surface conductivity[J]. *Langmuir*, 2014, 30( 36 ): 10950—10961.
- [ 9 ] Chapman Wilbert M, Delagah S, Pellegrino J. Variance of streaming potential measurements[J]. *Journal of Membrane Science*, 1999, 161 ( 1/2 ): 247—261.
- [ 10 ] Szymczyk A, Pierre A, de Reggiani J C, et al. Characterisation of the electrokinetic properties of plane inorganic membranes using streaming potential measurements[J]. *Journal of Membrane Science*, 1997, 134 ( 1 ): 59—66.
- [ 11 ] Elimelech M, Chen W H, Waypa J J. Measuring the zeta ( electrokinetic ) potential of reverse osmosis membranes by a streaming potential analyzer[J]. *Desalination*, 1994, 95 ( 3 ): 269—286.
- [ 12 ] Nishimura S, Yao K, Kodama M, et al. Electrokinetic study of synthetic smectites by flat plate streaming potential technique[J]. *Langmuir*, 2002, 18 ( 1 ): 188—193.
- [ 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[J]. *Environmental Science & Technology*, 2000, 34 ( 11 ): 2143—2148.

- [ 14 ] Li Z Y, Liu Y, Zheng Y Y, et al. Zeta potential at the root surfaces of rice characterized by streaming potential measurements[J]. *Plant and Soil*, 2015, 386 ( 1/2 ): 237—250.
- [ 15 ] Truesdail S E, Westermann-Clark G B, Shah D O. Apparatus for streaming potential measurements on granular filter media[J]. *Journal of Environmental Engineering*, 1998, 124 ( 12 ): 1228—1232.
- [ 16 ] Johnson P R. A comparison of streaming and microelectrophoresis methods for obtaining the  $\zeta$  potential of granular porous media surfaces[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1999, 209( 1 ): 264—267.
- [ 17 ] Smith R A, Fissell W H, Fleischman A J, et al. A low-cost automated streaming potential measurement system[J]. *Journal of Laboratory Automation*, 2012, 17 ( 2 ): 125—133.
- [ 18 ] Zhou D M, Wang D J, Cang L, et al. Transport and re-entrainment of soil colloids in saturated packed column: Effects of pH and ionic strength[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2011, 11 ( 3 ): 491—503.
- [ 19 ] Wang D J, Bradford S A, Harvey R W, et al. Humic acid facilitates the transport of ARS-labeled hydroxyapatite nanoparticles in iron oxyhydroxide-coated sand[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46 ( 5 ): 2738.
- [ 20 ] Li Z Y, Liu Y, Wang D J, et al. Characterizing surface electrochemical properties of simulated bulk soil in situ by streaming potential measurements[J]. *European Journal of Soil Science*, 2019, 70 ( 5 ): 1063—1072.
- [ 21 ] Wang D J, Chu L Y, Paradelo M, et al. Transport behavior of humic acid-modified nano-hydroxyapatite in saturated packed column: Effects of Cu, ionic strength, and ionic composition[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2011, 360 ( 2 ): 398—407.
- [ 22 ] Hanna K. Adsorption of aromatic carboxylate compounds on the surface of synthesized iron oxide-coated sands[J]. *Applied Geochemistry*, 2007, 22 ( 9 ): 2045—2053.
- [ 23 ] Jada A, Ait Akbour R, Douch J. Surface charge and adsorption from water onto quartz sand of humic acid[J]. *Chemosphere*, 2006, 64 ( 8 ): 1287—1295.
- [ 24 ] Wall S. The history of electrokinetic phenomena[J]. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2010, 15 ( 3 ): 119—124.
- [ 25 ] Ilg K, Dominik P, Kaupenjohann M, et al. Phosphorus-induced mobilization of colloids: Model systems and soils[J]. *European Journal of Soil Science*, 2008, 59 ( 2 ): 233—246.
- [ 26 ] Sätmark B, Albinsson Y, Liang L. Chemical effects of goethite colloid on the transport of radionuclides through a quartz-packed column[J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 1996, 21 ( 1/2/3/4 ): 231—241.
- [ 27 ] Wang D J, Zhang W, Hao X Z, et al. Transport of biochar particles in saturated granular media: Effects of pyrolysis temperature and particle size[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47 ( 2 ): 821—828.
- [ 28 ] Li Z Y, Li J Y, Liu Y, et al. Measurements of the streaming potential of clay soils from tropical and subtropical regions using self-made apparatus[J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2014, 21 ( 17 ): 10461—10469.
- [ 29 ] Liu Z D, Wang H C, Xu R K. The effects of root surface charge and nitrogen forms on the adsorption of aluminum ions by the roots of rice with different aluminum tolerances[J]. *Plant and Soil*, 2016, 408 ( 1/2 ): 43—53.
- [ 30 ] Lu H L, Liu Z D, Zhou Q, et al. Zeta potential of roots determined by the streaming potential method in relation to their Mn ( II ) sorption in 17 crops[J]. *Plant and Soil*, 2018, 428 ( 1/2 ): 241—251.
- [ 31 ] Li Z Y, Li J Y, Xu R K, et al. Streaming potential method for characterizing the overlapping of diffuse layers of the electrical double layers between oppositely charged particles[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2015, 478: 22—29.
- [ 32 ] Li Z Y, Xu R K, Li J Y, et al. Effect of clay colloids on the zeta potential of Fe/Al oxide-coated quartz: A streaming potential study[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2016, 16 ( 12 ): 2676—2686.
- [ 33 ] Li Z Y, Xu R K. Study on effect of kaolinite colloids on zeta potential of Al oxide coated quartz with streaming potential method[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2015, 52 ( 6 ): 1301—1310. [李忠意, 徐仁扣. 流动电位法研究高岭石胶体对包铝石英砂 zeta 电位的影响[J]. *土壤学报*, 2015, 52 ( 6 ): 1301—1310.]
- [ 34 ] Li Z Y, Xie D T, Xu R K. Influence of goethite colloid retention on the zeta potential of saturated porous media[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2018, 18 ( 5 ): 1844—1852.
- [ 35 ] Wang F, Hubbe M A. Development and evaluation of an automated streaming potential measurement device[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2001, 194 ( 1/2/3 ): 221—232.
- [ 36 ] Li Z Y, Xu R K. Measuring  $\zeta$  potential of Fe hydroxide-coated quartz with a homemade streaming potential device[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2014, 51( 3 ): 513—519. [李忠意, 徐仁扣. 采用自制流动电位装置测定包铁石英砂的  $\zeta$  电位[J]. *土壤学报*, 2014, 51 ( 3 ): 513—519.]
- [ 37 ] Lorne B, Perrier F, Avouac J P. Streaming potential measurements: 1. Properties of the electrical double layer from crushed rock samples[J]. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 1999, 104( B8 ): 17857—17877.

( 责任编辑：卢 萍 )