

ELEKTROFOREZA W BADANIU MINERAŁÓW ILASTYCH

UKD 624.131.22: [552.525/.527]: 537.363.082.73

Bardzo ważnym parametrem określającym własności powierzchniowe minerałów ilastych, jest potencjał elektrokinetyczny. Wartość i znak potencjału elektrokinetycznego zależą od wielu czynników fizykochemicznych środowiska, z których wymienić można między innymi chemizm i stężenie jonów w wodzie porowej, charakter kompleksu sorpcyjnego gruntu, pH środowiska oraz występowanie wolnych tlenków Fe i Al (1). Wartość potencjału elektrokinetycznego (ζ) jest też uwarunkowana składem mineralnym gruntu. Poznanie zatem wartości potencjału ζ , tego istotnego parametru fizykochemicznego powierzchni oraz śledzenie jego zmian, ma duże znaczenie przy modelowaniu własności samego gruntu.

Potencjał elektrokinetyczny wyznacza się pośrednio za pomocą efektów elektrokinetycznych, do których zalicza się: elektroforezę, elektroosmozę, potencjał przepływu i potencjał sedimentacji. Sposób wyznaczania potencjału elektrokinetycznego za pomocą pomiaru potencjału przepływu opisał autor w pracy (4). Istotną różnicą metody pomiaru potencjału przepływu w porównaniu z metodą poniżej opisaną jest to, że w przypadku potencjału przepływu faza stała porusza się w polu elektrycznym wobec nieruchomej fazy ciekłej. Ponadto, w przypadku elektroforezy oznacza się potencjał elektrokinetyczny poszczególnych cząstek ilastych, natomiast metoda potencjału przepływu daje wypadkową wartość potencjału elektrokinetycznego, całego zespołu gruntowego.

Jak już wspomniano w procesie elektroforezy ilaste cząstki gruntowe są swobodnie zawieszane w roztworze elektrolitu. Pod wpływem zewnętrznego pola elektrycznego, ujemnie naładowane cząstki gruntu poruszają się będą w stronę dodatnio naładowanej elektrody, gubiąc po drodze chmurę kationów warstwy dyfuzyjnej. Występuje tu zatem względny ruch faz, a o intensywności tego ruchu decyduje przede wszystkim budowa podwójnej warstwy elektrycznej. Wiadomości o podwójnej warstwie elektrycznej i jej budowie dostarcza między innymi analiza prędkości poruszającej się w polu elektrycznym cząstki gruntowej. Prędkość poruszania się cząstki nazywa się ruchliwością elektroforetyczną. Pomiarów ruchliwości elektroforetycznej dokonano metodami mikro- i makroskopowymi. Metodę makroskopową stosowano przez wiele lat do przybliżonych badań elektroforezy. Oparta jest ona na obserwacji ruchomej granicy w przyrządzie Tiseliusa bądź jego formach uproszczonych.

Opisywana metoda pozwala na bezpośrednią obserwację ruchu cząstek gruntowych w polu elektrycznym, pozwala badać grunty o dowolnym składzie kationów wymiennych, w różnych elektrolitach i o różnym stężeniu. Stwarza też możliwość badania gruntów o naturalnym kompleksie kationów wymiennych, w naturalnym elektrolicie jakim jest woda porowa. W przypadku gruntów polimineralnych można wydzielić pod mikroskopem grupy cząstek o odmiennej ruchliwości elektroforetycznej,

możliwe jest także określenie składu mineralnego badanego gruntu.

Opisana poniżej metoda należy do grupy metod mikroskopowych. W metodzie tej zawieszoną badanego gruntu umieszcza się w specjalnie do tego skonstruowanym mikronaczyńku do elektroforezy. Jest to bardzo dogodna metoda bezpośredniej obserwacji wędrówki cząstki w polu elektrycznym. Obserwowane cząstki badanego gruntu pozostają w zawieszynie, a przez mikroskop zaopatrzony w odpowiednią skalę obserwuje się i mierzy bezpośrednio prędkość ruchu cząstki w pomiarowej części naczyńka. Ze względu na kształt części pomiarowej, mikronaczyńka do elektroforezy dzieli się na mikronaczyńka o kuwecie prostokątnej i cylindrycznej. Naczyńka o kuwecie cylindrycznej z kolei mogą być cienkościenne bądź grubościenne. W metodzie przedstawionej poniżej użyto mikronaczyńka o cienkościennej kuwecie cylindrycznej.

Ruchliwość elektroforetyczną (v_e) cząstki gruntowej można opisać równaniem Smoluchowskiego.

$$v_e = \frac{\zeta s}{4\pi\eta} \quad [1]$$

Mierząc wielkość ruchliwości elektroforetycznej i korzystając z równania [1], można wyznaczyć wielkość potencjału ζ . Jeżeli zatem odnieść ruchliwość elektroforetyczną do gradientu potencjału $\frac{V}{\text{cm}}$, a potencjał wyrażać w woltach, to równanie [1] przyjmie postać:

$$\zeta = \frac{4\pi\eta v_e}{s} \cdot 9 \cdot 10^4 (V) \quad [2]$$

co w roztworach wodnych dla określonych wartości η i s zależnych od temperatury roztworu wyrazić możemy za pomocą wzoru uproszczonego:

$$\zeta = C \cdot v_e (V) \quad [3]$$

We wzorze tym stałą C zależną od temperatury obliczono według wzoru [4] i dla przedziału temperatur od 10 do 25 °C umieszczono w zestawieniu poniżej:

$$C = \frac{4\pi\eta}{s} \cdot 9 \cdot 10^4 \quad [4]$$

t °C	C	17	150,31
		18	147,25
10	175,84	19	144,28
11	171,71	20	141,44
12	167,74	21	138,69
13	163,94	22	136,04
14	160,32	23	133,52
15	156,87	24	131,04
16	153,53	25	128,69

Gradient potencjału oblicza się znając wymiary mikronaczyńka, natężenie przepływającego prądu i przewodnictwo właściwe elektrolitu. Obliczenia przeprowadza się przy użyciu następującego wzoru:

$$G_r = \frac{I}{k_0 A} \quad [5]$$

gdzie: A — jest polem przekroju części pomiarowej mikronaczynka w punkcie obserwacji, I — jest natężeniem przepływającego prądu, a k_0 — przewodnictwem właściwym elektrolitu.

Przy pomiarach prędkości elektroforetycznej istotny jest fakt, że mierzone w kuwecie prędkości cząstek gruntowych zależą od ich odległości od ścianek kuwety. Na prędkość obserwowaną składa się bowiem rzeczywista prędkość elektroforetyczna cząstki v_e i prędkość ruchu całej cieczy v_r , uwarunkowana elektroosmozą. Jeżeli kuweta jest zamknięta, ciecz krąży w niej płynąc w pobliżu ścianek w jednym kierunku, a przez środek w przeciwnym. Wówczas v_r jest sumą stałej prędkości elektroosmotycznej v_0 i prędkości prądu wstecznego G . Kortüm (2). Zgodnie z prawem Poiseuille'a mamy:

$$v_r = v_0 - T(a^2 - r^2) \quad [6]$$

gdzie: v_r — jest ruchliwością cieczy w odległości od r do środka cylindra o promieniu a ; T — jest stałą, którą otrzymuje się z warunku, że całkowity strumień cieczy przez przekrój musi być równy zeru.

$$\int_0^a V_r(2r) dr = 0 \quad [7]$$

Podstawiając wyrażenie na v_r z równania [6] do całki i całkując otrzymamy:

$$T = \frac{2v_0}{a^2} \quad \text{i} \quad v_r = v_0 \left(\frac{2r^2}{a^2} - 1 \right) \quad [8]$$

dla $r = a$ jest $v_r = v_0$, dla $r = 0$ jest $v_r = -v_0$

dla $\frac{2r^2}{a^2} - 1 = 0$ lub $r = \frac{a}{\sqrt{2}}$ jest $v_r = 0$.

W takiej zatem odległości od osi kuwety (tzn. w odległości $0,296 a$ od ścianki) $v_e = v$, czyli prędkość mierzona jest równa prędkości elektroforetycznej. Ryc. 1 ukazuje krzywą zależności prędkości elektroforetycznej dla cząstek kaolinitu z Sedlec od odległości od ścianki kapilarnej kuwety cylindrycznej, w $0,01 n$ roztworze KCl.

APARATURA

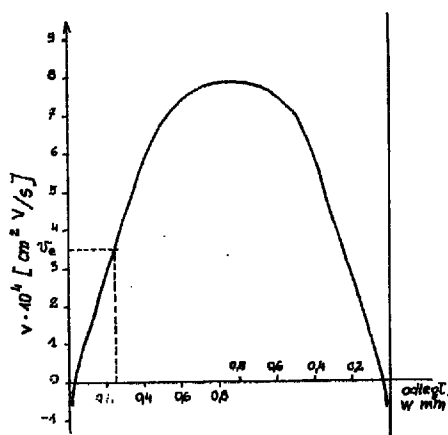
Aparaturę do mikroelektroforezy zestawiono z trzech głównych części:

- układu elektrycznego,
- mikronaczynka do elektroforezy (część pomiarowa),
- układu optycznego.

Schemat układu elektrycznego przedstawiono na ryc. 2. Pomiar natężenia przepływającego prądu dokonuje się za pomocą miernika uniwersalnego wielozakresowego UM-4B, bądź mikroamperomierza. Układ jest zasilany z baterii anodowej o napięciu $120 V$, wyłącznika i przełącznika kierunku prądu.

Mikronaczynko do elektroforezy ryc. 3 sporządzone jest ze szkła i składa się z dwóch zbiorniczków o objętości około 20 cm^3 każdy, dwóch kranów i z części pomiarowej naczynka, którą stanowi cienkościenna kapilara szklana o średnicy około 2 mm i długości 8 cm . Schemat elektryczny i mikronaczynko o podobnej konstrukcji opisuje D. J. Shaw (3).

Kontakt elektryczny pomiędzy układem elektrycznym, mikronaczynkiem zapewniono za pomocą elektrod platynowych, wtopionych po obydwu stronach części pomiarowej mikronaczynka. Po bokach mikronaczynka przylutowane są szklane wzmocnienia, a do nich trzy nóżki zapewniające stabilność naczynka na stoliku mikroskopu. W skład układu optycznego wchodzi mikroskop, zapewniający po-



Ryc. 1. Ruchliwość elektroforetyczna cząstek gruntowych (kaolinitu z Sedlec) jako funkcja głębokości kuwety naczynka pomiarowego, w $0,01 n$ roztworze KCl.

Fig. 1. Electrophoretic mobility of clay (Sedlec kaolinite) particles as a function of depth of cylindrical microelectrophoresis cell, in $0,01 n$ KCl solution.

większenia od 100 do 600 razy oraz podświetlarka z transformatorkiem. Mikroskop powinien być wyposażony w mikrometr okularowy.

Pomiaru czasu dokonuje się za pomocą stopera. Można jednak zastosować w tym celu bardzo dokładny, cyfrowy stoper elektroniczny. W chwili obecnej czynione są prace nad zestawieniem „zeta-metru”, ze specjalnie w tym celu skonstruowanego stabilizowanego zasilacza, dzięki któremu można zadawać żądane parametry prądu w stosunkowo szerokim przedziale, w zależności od charakteru badanych elektrolitów.

Natomiast w skład części optycznej wejdzie dodatkowo kamera telewizyjna sprzężona z mikroskopem. Obraz z kamery telewizyjnej zapisywany będzie na taśmie magnetycznej magnetowidu. Dzięki zastosowaniu telewizji przeprowadzać będzie można całą serię bardzo skomplikowanych badań, a dopiero w dowolnym czasie po ich zakończeniu interpretować i porównywać wyniki, odtwarzając je z magnetowidu na ekranie monitora telewizyjnego.

PRZEBIEG BADANIA

1. Frakcję ilową badanej próbki gruntu (około $0,5-1 \text{ kg}$, poddaje się wymianie jonowej pozostawiając ją w kolbie Erlenmayera w $0,5 n$ roztworze KCl, (3 do 6 dób, podgrzewając i mieszając kilkakrotnie), w celu nasycenia kompleksu sorpcyjnego jonami K^+ . Badania przeprowadzać można w różnych elektrolitach, nie tylko KCl. W razie potrzeby możemy badać też grunty o naturalnym zestawie kompleksu sorpcyjnego, nie poddając gruntu wymianie jonowej.

2. Po przeprowadzeniu wymiany jonowej przeemywa się próbkę kilkakrotnie wodą destylowaną, odwirowując każdorazowo.

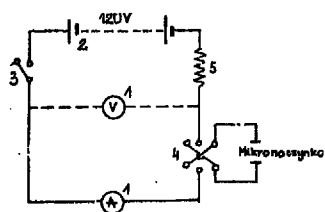
3. W kolbie miarowej przygotowuje się potrzebny elektrolit z odczynnika cz.d.a. i wody redestylowanej o potrzebnym do badań stężeniu, najczęściej stosuje się roztwór $0,01 n$.

4. Przygotowaną pastę gruntu wrzuca się do kolby Erlenmayera, zalewa elektrolitem i mieszając wprowadza w zawiesinę.

5. Pobiera się pipetą około 2 cm^3 przygotowanej zawiesiny i wlewa się do jednego ze zbiorniczków mikronaczynka, oba krany powinny być zamknięte.

6. Zawiesinę w zbiorniczku rozcieńcza się dolewając elektrolitu do momentu lekkiej jej opalizacji. Następnie otwiera się krany i napełnia zawiesiną część pomiarową mikronaczynka, uważając by nie zostały tam banieczki powietrza.

7. Przygotowane mikronaczynko stawia się na stoliku mikroskopu i łączy się z układem elek-

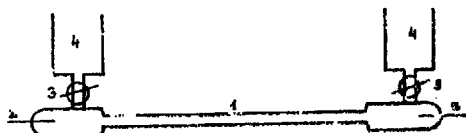


Ryc. 2. Schemat układu elektrycznego aparatury do elektroforezy.

1 — uniwersalny miernik wielozakresowy, 2 — bateria anodowa, 3 — wyłącznik, 4 — przełącznik kierunku prądu, 5 — opornik dekadowy 0—111 k.

Fig. 2. Electrical circuit for microelectrophoresis.

1 — universal multirange gauge, 2 — anode battery, 3 — switch, 4 — current direction reversing switch, 5 — adjustable resistance 0—111 k.



Ryc. 3. Mikronaczynko do elektroforezy.

1 — kuweta kapilarna (część pomiarowa), 2 — elektrody platynowe, 3 — krany, 4 — zbiorniczki zawiesiny.

Fig. 3. Cylindrical microelectrophoresis cell.

1 — observation tube (measurement section), 2 — platinum electrodes, 3 — taps, 4 — suspension reservoir.

trycznym aparatury za pomocą kabli miedzianych, według schematu przedstawionego na ryc. 2.

8. Zamyka się krany mikronaczynka i, manipulując tubusem mikroskopu, ustawia się ostrość na wewnętrzną ściankę górnej części kuwety kapilarnej mikronaczynka, starając się pomiary prowadzić jak najbliżej osi symetrii kuwety.

9. Manipulując śrubą mikrometryczną mikroskopu, zniża się tubus o 0,296 α od ścianki kapilary (wartość ta jest różna dla kapilar o różnej średnicy).

10. Zamyka się obwód elektryczny wyłącznikiem i obserwując poruszające się cząsteczki gruntowe mierzy się za pomocą stopera czas, w jakim przebywają one określoną odległość na mikrometrze okularowym. Czas ten zapisuje się w przygotowanej tabeli, notując jednocześnie natężenie przepływającego prądu oraz temperaturę zawiesiny w mikronaczynku.

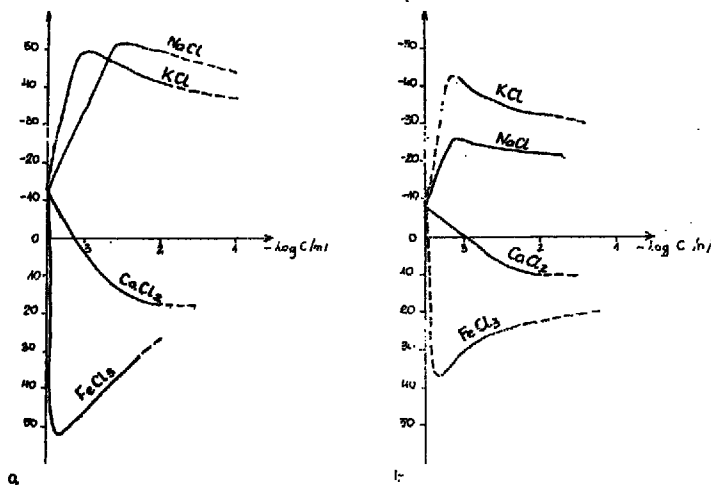
11. Otwiera się krany mikronaczynka i miesza się zawiesinę w celu niedopuszczenia do sedimentacji osadu.

12. Powtarza się czynności wymienione w punktach 8, 9 i 10 oraz sprawdza się trzykrotnie powtarzalność wyników. W przypadku niewielkich rozbieżności wyniki uśrednia się.

NIKTÓRE WYNIKI BADAŃ

Wartości potencjału elektrokinetycznego oblicza się według wzoru [3], do którego wstawia się wartość rzeczywistą v_e prędkości elektroforetycznej i C — stałą dobraną w zależności od temperatury badanej zawiesiny.

Przy zastosowaniu opisanej metody, przeprowadzono wiele badań podstawowych dla różnych typów gruntów. Ryc. 4 obrazuje wyniki badań prowadzonych dla kaolinitu z Sedlec oraz bentonitu z Chmielnika. Badania potencjału elektrokinetycznego dla tych dwóch typów minerałów ilastych prowadzono w roztworach elektrolitu o różnych stężeniach i o różnej wartościowości kationu. Z badań tych wynika, że wartość potencjału elektrokinetycznego dla zespołów cząstek kaolinitu z Sedlec są wyższe niż dla bentonitu z Chmielnika,



Ryc. 4. Wykres zależności potencjału elektrokinetycznego od stężenia elektrolitu i wartościowości kationu.

a — dla kaolinitu z Sedlec, b — dla bentonitu z Chmielnika.

Fig. 4. Dependence of electrokinetic potential on the concentration of electrolyte and cation valency.

a — for kaolinite from Sedlec, b — for Chmielnik bentonite.

Wiąże się to z większą u kaolinitu gęstością ładunku powierzchniowego. Bardzo wyraźnie zarysowuje się na obu wykresach tendencja do spadku bezwzględnej wartości potencjału elektrokinetycznego wraz ze wzrostem stężenia roztworu elektrolitu. Spadek potencjału w przypadku wzrostu stężenia roztworu następuje w wyniku kompresji podwójnej warstwy elektrycznej. Istotny jest również wpływ wartościowości kationów tworzących podwójną warstwę elektryczną. Kationy wielowartościowe szybciej neutralizują ładunek powierzchni cząstek, przefaldują ją, a tym samym zmieniają znak tych powierzchni na przeciwny.

UWAGI KOŃCOWE

Jak już wspomniano we wstępie, w oparciu o metodę elektroforezy uzyskuje się wartość potencjału elektrokinetycznego w odniesieniu do poszczególnych cząstek ilastych zawiesiny, natomiast w przypadku stosowania metody potencjału przepływu uzyskuje się wartość wypadkową potencjału elektrokinetycznego. Stosując zatem obie te metody w odniesieniu do tych samych próbek gruntów uzyskać można najpełniejsze informacje zarówno o budowie podwójnej warstwy elektrycznej poszczególnych cząstek, jak i o współdziałaniu ładunku elektrycznego tych cząstek w polimieralnych próbkach gruntu o różnym stopniu zdiagenezowania. Podobne informacje uzyskać można, stosując jednocześnie metodę elektroosmozy (potencjał ζ w zespolonych gruntowym) z metodą potencjału sedimentacji (potencjał poszczególnych cząstek). Wyznaczanie potencjału elektrokinetycznego gruntów spoiowych za pomocą elektroosmozy i potencjału sedimentacji będzie tematem przyszłych prac.

LITERATURA

- Grabowska-Olszewska B. — Teoria podwójnej warstwy elektrycznej i siły działającej między cząstkami. Rozdz. 2 w: Grabowska-Olszewska B. (red.) — Metody badań gruntów spoiowych. Wyd. Geol., 1975.
- Kortüm G. — Elektrochemia. Warszawa, 1970.
- Shaw D. J. — Electrophoresis. Academic Press, London and New York, 1969.
- Żbik M. — Badanie potencjału elektrokinetycznego metodą pomiaru potencjału przepływu. Rozdz. 15 w: Grabowska-Olszewska B. (red.) — Metody badań gruntów spoiowych. Wyd. Geol., 1975.

SUMMARY

The method of determining electrokinetic potential by means of electrophoresis is discussed and the modes of measurement of the electrophoretic mobility and the value of electrokinetic potential are presented. The results of studies on the dependence of electrokinetic potential on the concentration of electrolyte and cation valency for the samples of Sedlec kaolinite and Chmielnik bentonite are given.

РЕЗЮМЕ

В статье описан метод определения электрокинетического потенциала с помощью электрофореза. Указан способ измерения электрофоретической подвижности и вычисления величины электрокинетического потенциала. Приведены результаты изучения зависимости этого потенциала от концентрации электролита и валентности катиона по образцам каолинита из Седлец и бентонита из Хмельника.