Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii, 17 (1985) 99—104

Wiesław DŁUGOSZ *
Maria CZERWIŃSKA *

WPŁYW PRZEWODNOŚCI POWIERZCHNIOWEJ KWARCU NA ELEKTROFOREZĘ

Przewodność powierzchniową kwarcu oznaczono z prędkości elektroforetycznej w punkcie maksimum. Z zależności; $U_{ef} = f$ oraz $U_{ef} = F$ określono wpływ przewodności powierzchniowej na elektroforezę.

W pracy [1] stwierdzono zależność potencjału elektrokinetycznego od ilości zanieczyszczeń w kwarcach różnego pochodzenia. Widma elektronowego rezonansu paramagnetycznego (EPR) wskazują wyraźnie na występowanie jonów żelaza w strukturze kwarców, w których zawartości tlenków żelaza, glinu, tytanu i innych są wielokrotnie większe od tych domieszek w kwarcu brazylijskim. W pracy zmierza się do określenia wpływu zanieczyszczeń na przewodność powierzchniową kwarców, oraz znalezienia korelacji między przewodnością a elektroforezą.

Rozważania Duchina i Dieriagina [2] nad wpływem na elektroforezę przewodności powierzchniowej i kształtu ziarna sprowadzają się do rozpatrzenia wartości

$$Rel = (\alpha^{g}/Ka \approx \exp \tilde{\phi}_d/2)/\kappa_a$$

gdzie; Rel - bezwymiarowy parametr polaryzacji,
κ^{σ} - przewodność powierzchniowa, om^{-1},
K - przewodność właściwa środowiska, $om^{-1}\ cm^{-1}$,
a - promień cząstki poddanej elektroforezie w naszym przypadku średnia wartość a = 3,3 μm,

* Instytut Przeróbki i Wykorzystania Surowców Mineralnych AGH, Kraków

$\varkappa_d$ - potencjał Sterna.

Jeżeli Rel >1 autorzy uważają, że nie może być rozpatrywany wzór

$$U_{ef} = \frac{D\zeta}{4\pi\eta} \cdot \frac{K}{K + \varkappa^{\sigma}/a} \cdot E \qquad (1)$$

gdzie; U_{ef} - prędkość poruszania ziarna, cm/s,
ζ - potencjał dzeta, V,
E - gradient pola elektrycznego, V/cm,
D - stała dielektryczna,
η - lepkość,

bowiem wtedy prędkość elektroforetyczna będzie zależała od kształtu cząstki. Natomiast, gdy Rel $\ll 1$ uważa się, że elektroforeza nie jest utrudniona przewodnością powierzchniową i nie jest czuła na kształt ziarna.

Przy założeniu, że $\frac{d\,U_{ef}}{d\varkappa} = 0$ można ze wzoru (1) obliczyć przewodność powierzchniową kwarcu przyjmując, że sposób podany przez Davies'a i Haydona [2, s. 111] daje prawdziwe wielkości. Uważają oni, że przejście ruchliwości elektroforetycznej przez maksimum (rys. 1) w obszarze niskich koncentracji jest spowodowane przewodnością powierzchniową lub jak wynika z rozważań Duchina i Dieriagina [2] przejściem od warunków Rel $\ll 1$ do Rel $\gg 1$. Korzystając z powyższych założeń obliczono wartość przewodności powierzchniowej przekształconego wzoru (1) przy założeniu, że $\varkappa \cdot a \gg 1$. W tab. 1 podana jest przewodność powierzchniowa kilku kwarców oraz inne parametry.

W pracy [2, s. 99] eksperymentalna wartość przewodności powierzchniowej na ściankach kapilary kwarcowej równa jest $\varkappa^{\sigma} = 6 \cdot 10^{-10}$ om^{-1}. Nasze pomiary na kwarcu brazylijskim dały $\varkappa^{\sigma} = 4{,}36 \cdot 10^{-10}$ om^{-1}.

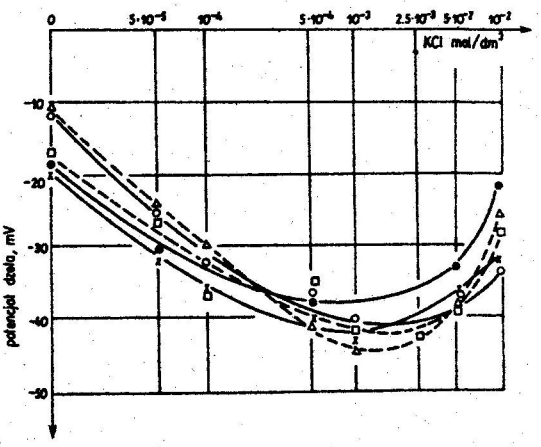
Kwarc brazylijski prażony w 900° ma nieco mniejszą przewodność. Natomiast przewodność powierzchniowa kwarcu z Wądroża i Kamienicy gat. Ia jest większa od brazylijskiego a najwyższe wartości osiągają kwarce gatunku Ib, to jest kwarce znacznie zanieczyszczone związkami żelaza, glinu, tytanu i innymi zanieczyszczeniami występującymi w postaci wrostów i pierwiastków izomorficznych. Kwarce gatunku Ib mają o jeden rząd wielkości więcej zanieczyszczeń niż kwarc brazylijski [1].

Jeżeli przyjąć, że po prażeniu kwarcu na jego powierzchni jest mniej grup silanolowych [4], oraz za Duchinem i Dieriaginem [2], że protony przemieszczają się wzdłuż grup OH, to mniejsza przewodność powierzchniowa kwarcu prażonego byłaby tego wyrazem.

W naszym przypadku obliczone Rel mieści się w granicach 0,01-0,03, czyli wykonane przez nas doświadczenia i metodyka pomiarów mogą być uznane za poprawne i służyć do określenia przewodności powierzchniowej.

Tabela 1

Kwarc	Stężenie KCl $mol/dm^3 \times 10^{-4}$	Potencjał dzeta V $\times 10^{-2}$	Przewodność wł. ośrodka $om^{-1}cm^{-1} \times 10^{-6}$	Ruchliwość elektroforetyczna $\times 10^{-5}$ $U = \frac{U_{ef}}{E}$	Wartości obliczone: Przewodność powierzchniowa $\times 10^{-10}$ om^{-1}	B	Teoretyczne maksimum $mol/dm^3 \times 10^{-4}$
brazylijski	1	3,125	17,75	21	4,36	0,0503	0,542
brazylijski prażony	5	3,773	74,8	26,59	4,24	0,083	1,5385
Wądroże-pole gat. Ia prażony	10	4,217	146	30,12	8,05	0,123	2,926
Wądroże-pole gat. Ib prażony	25	4,22	328,9	29,41	30,36	0,125	3,005
Kamienica gat. Ia prażony	10	4,654	141,9	32,05	18,70	0,0944	1,8973
Kamienica gat. Ib prażony	25	4,21	336,5	29,41	28,04	0,1046	2,2435



Rys. 1. Zależność ruchliwości elektroforetycznej od stężenia KCl dla kwarców prażonych w 900°C. Woda redystylowana, pH = 6.

●–● - Kwarc brazylijski,
x–x - Wądroże pole gat. Ia
o–o - Wądroże pole gat. Ib
Δ–Δ - Kamienica gat. Ia
□–□ - Kamienica gat. Ib

Do obliczania przyjmuje się współrzędne maksimum krzywych $= f(C_{KCl})$ przy pH = 6 (rys. 1). Wtedy stężenie KCl dla różnych kwarców prażonych i nieprażonych mieści się w przedziale od 10^{-4} do 10^{-3} mol/dm^3 (tab. 1). Maksimum krzywych przesuwa się w kierunku większych stężeń od kwarcu najczystszego - brazylijskiego do bardziej zanieczyszczonych, co wywołuje zwiększanie się przewodności powierzchniowej. Można przyjąć, że jest

to zależność funkcyjna $\varkappa^{\sigma} = f(\Sigma Z)$, gdzie ΣZ - suma zanieczyszczeń w kwarcach. W pracy [1] autorzy rozważając zmiany potencjału dzeta od ilości i jakości zanieczyszczeń występujących w kwarcach, po statystycznych opracowaniach stwierdzili, że $\zeta = f(\Sigma Z)$. Na wielkość potencjału dzeta wpływa ilość zanieczyszczeń i przewodność powierzchniowa od nich zależna.

Przedstawiony sposób obliczania przewodności powierzchniowej uznany jest przez Duchina i Dieriagina za mało precyzyjny, uważają oni, że posługując się równaniem;

$$\frac{dU_{ef}}{dc} = \frac{\partial U_{ef}}{\partial \zeta}\frac{\partial \zeta}{\partial c} + \frac{\partial U_{ef}}{\partial \varkappa}\frac{\partial \varkappa}{\partial c} \qquad (2)$$

można znaleźć ekstremum funkcji $U_{ef} = f(c)$ opisanej wzorem (1). Jeżeli przyjmiemy, że $\varkappa^{-1} = f(c^{-1/2})$ i $\zeta = f(c^{-1/2})$ to po zróżniczkowaniu funkcji $U_{ef} = f(\varkappa,\zeta)$ wg równania (2) oraz podstawieniu za zmienną $\varkappa$ i ζ zmiennej c otrzymamy;

$$2a\,Sc - B \exp\left(\frac{B}{2} \cdot c^{-\frac{1}{2}}\right) = 0$$

S i B są stałymi charakteryzującymi $\varkappa$ i ζ.

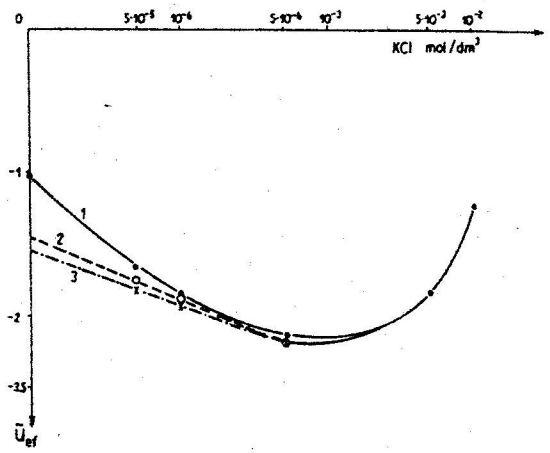
W tabeli 1 zestawione są wartości B oraz stężenie KCl przy którym powinno wystąpić teoretyczne maksimum. W kilku przypadkach przyjęte z z eksperymentu stężenia KCl są o rząd wielkości większe od obliczonych i dotyczy to kwarców zawierających wielokrotnie więcej zanieczyszczeń od kwarcu brazylijskiego. Analizując wzór (1) można wnioskować, że prędkość elektroforetyczna obliczona (teoretyczna) jest większa od prędkości elektroforetycznej pomierzonej o współczynnik $1 + \frac{\varkappa^{\sigma}}{a \cdot K}$. Rozważania te prowadzone są dla ziarn dużych tj. gdy $\varkappa \cdot a \gg 1$.

Henry [2] również otrzymał wzór opisujący wpływ przewodności powierzchniowej na elektroforezę, który najogólniej można przedstawić;

$$U_{ef} = \frac{D \cdot \zeta \cdot E}{6\pi\eta} F\left(\varkappa a, \frac{K}{K'}\right) \qquad (3)$$

Po uwzględnieniu założeń odnośnie $F(\varkappa a, \frac{K}{K'})$ wyliczone zostały poprawki dla ruchliwości elektroforetycznej wynikające z przewodności powierzchniowej. Graficznie przedstawione są one na rys. 2, krzywa 2 i 3 dla kwarcu brazylijskiego. Dla pozostałych kwarców są one tego samego rzędu.

Jak wynika z powyższych rozważań, zanieczyszczenia kwarcu wpływają na przewodność i jest ona o rząd wielkości wyższa dla kwarców zanieczyszczonych. Jeżeli uwzględni się poprawkę wynikającą z przewodności powierzchniowej dla ruchliwości elektroforetycznej to będzie ona rzędu



Rys. 2. Zależność bezwymiarowej ruchliwości elektroforetycznejood stężenia KCl dla kwarcu brazylijskiego z uwzględnieniem przewodności powierzchniowej

1 - dane eksperymentalne,
2 - poprawka wg Duchina [1],
3 - poprawka wg Henry'ego [1]

$5 \cdot 10^{-6} \frac{cm}{V} \cdot \frac{cm}{s}$, co w przeliczeniu na potencjał dzeta daje około 1 mV. Tak niewielka różnica nie ma znaczenia praktycznego a wpływ przewodności powierzchniowej przy pracach z kwarcami może być pominięty.

Literatura

[1] Długosz W., Czerwińska M., Zależność potencjału elektrokinetycznego kwarcu od stopnia zanieczyszczenia surowca. Fiz. chem. Probl. Mineralurgii Z. 14, s. 89-96, 1982, Wrocław.

[2] Duchin S.S., Dieriagin B.W., Elektroforez. Nauka 1976. Moskwa.

[3] Gaudin A.M., Flotacja. Wyd. Śląsk, Katowice 1963.

[4] Lekki J., Model powierzchni SiO_2 w roztworach wodnych. Fiz. Chem. Probl. Mineralurgii. Z. 12, 87-100. 1980, Wrocław.

ABSTRACT

Długosz W., Czerwińska M., 1985. The effect of quartz surface conductivity on electrophoresis. Physicochem. Probl. Miner. Process., 17; 99-104, (plish text).

The surface conductivity of quartz has been determined on the basis of its electrophoretic velocity at the maximum point. The effect of surface conductivity on electrophoresis has been determined from the dependences; $U_{ef} = f(\kappa^{\sigma})$ and $U_{ef} = F\left(\kappa a, \frac{K}{K'}\right)$.

СОДЕРЖАНИЕ

Длугош В., Червиньска М., 1985. Влияние поверхностной проводимости кварца на электрофорез. Физико-химические вопросы обогащения, 17; 99-104.

Поверхностная проводимость кварца определена от электрофоретичной скорости в максимальном пункте. Из зависимости: $U_{ef} = f(\varkappa^{\circ})$, а также $U_{ef} = F \times a$, $\frac{K}{K}$ определено влияние поверхностной проводимости на электрофорез.