

离子交换树脂悬浊液的介电弛豫谱研究*

陈震² 赵孔双^{1,2} 何广平² 陈炳稔²(¹ 北京师范大学化学系, 北京 100875; ² 华南师范大学化学系, 广州 510631)

摘要 研究了 D₃₅₄ 阴离子交换树脂分散在不同浓度 KCl 溶液中的悬浊液的频率域介电谱, 发现在测量频率为 10⁶ ~ 10⁷ Hz 处出现了显著的介电弛豫现象, 得出了介电常数、电导率以及弛豫时间随 KCl 溶液浓度的特异的变化关系, 理论分析表明, 该弛豫是一个以界面极化为主的非单一极化机制的弛豫过程, 进而利用 Maxwell-Wagner 界面极化理论和双电层性质解释了该体系的特异介电行为, 得到了树脂悬浊液在外加交变电场下的离子迁移和聚集信息, 并确定了该树脂在静态平衡下双电层中对离子的相对离子强度.

关键词: 介电弛豫谱, D₃₅₄ 阴离子交换树脂, 界面极化, 双电层

中图分类号: O648, O441.6

悬浊液体系的粒子带电情况以及受电解质环境影响的研究, 因与粒子的聚集、沉积以及相互作用等基础问题相关, 历来是粒子分散系基础和应用研究中的重要课题^[1-2], 而对双电层的结构、性质的研究又一直在该类研究中占据重要的位置. 对此, 就不同的方面一直都有大量的研究报道^[3-6], 然而对外加交变电场存在下双电层中离子的迁移机制和聚集情况的研究却相对较少. 介电弛豫谱方法 (DRS, dielectric relaxation spectroscopy) 对该类信息的获得相当独到, 但在上述问题的研究上却一直未引起足够的关注.

与红外、紫外-可见等其它谱学方法类似, 介电弛豫谱方法也是一种利用电磁波对体系进行“透视”的方法. 不同的是 DRS 的测量是在 10¹⁰ Hz 以下的较低的宽泛频率段, 通过考察以介电常数在特征频率段的响应的所谓介电谱获得其内部信息^[7]. 因其具有不干扰体系过程和非侵入之特点, 作为了解多相非均质体系内部信息的一种有效手段已成功应用于离子交换膜、乳状液及生物细胞等体系^[8-10]. 本工作选择性能稳定、常用于高纯水制备的 D₃₅₄ 树脂作为研究对象, 考察了该树脂球分散在不同浓度的 KCl 溶液中的介电行为. 在确定了体系明显的介电弛豫现象之后, 结合介电谱的特征讨论了该弛豫现象可能的机制, 证明了界面极化机制在这一过程中的主导地位. 进而利用界面极化理

论结合双电层的性质解释了这一特异的介电行为, 并通过对溶液浸泡前后电导率变化的分析进一步证实了这一解释.

1 实验部分

1.1 试剂及悬浊液体系的制备

D₃₅₄ 阴离子交换树脂 (杭州争光化工集团树脂厂), KCl 分析纯 (广州化学试剂厂).

树脂的预处理: 树脂为球状颗粒, 经筛选粒径控制在 0.14 ~ 0.28 mm, 用 2.0 mol · L⁻¹ KCl 溶液全部转型为 Cl⁻ 型 (即与树脂活性阴离子基团结合的对离子都是 Cl⁻ 离子), 并用去离子水充分水洗至冲洗液的电导率与去离子水的电导率相近, 过滤, 然后 60 °C 真空恒温干燥 8 h.

悬浊液的制备: 分别配制 0.2、0.4、0.6、0.8、1.0 和 2.0 mmol · L⁻¹ 的 KCl 溶液于 500 mL 容量瓶中, 室温保存. 称量等重的 D₃₅₄ 树脂颗粒 6 份, 分别置于 50 mL 的锥形瓶中; 室温恒定为 (25 ± 0.2) °C 后, 将配制好的溶液以每 30 min 一组以浓度为顺序依次倒入盛放树脂的锥形瓶中 (保证测量时树脂的浸泡时间一致), 搅拌; 此后每 8 h 搅拌一次, 共浸泡 48 h. 测量时取树脂与溶液的混合物置于测量池中, 树脂以堆积态沉积在测量池中并浸没测量电极.

1.2 介电测量

2003-08-01 收到初稿, 2003-10-13 收到修改稿. 联系人: 赵孔双 (E-mail: zhaoks@bnu.edu.cn; Tel: 010-62208283;

Fax: 010-62208282). * 国家自然科学基金 (29873015、20273010), 教育部高校骨干教师资助计划及广东省自然科学基金资助项目

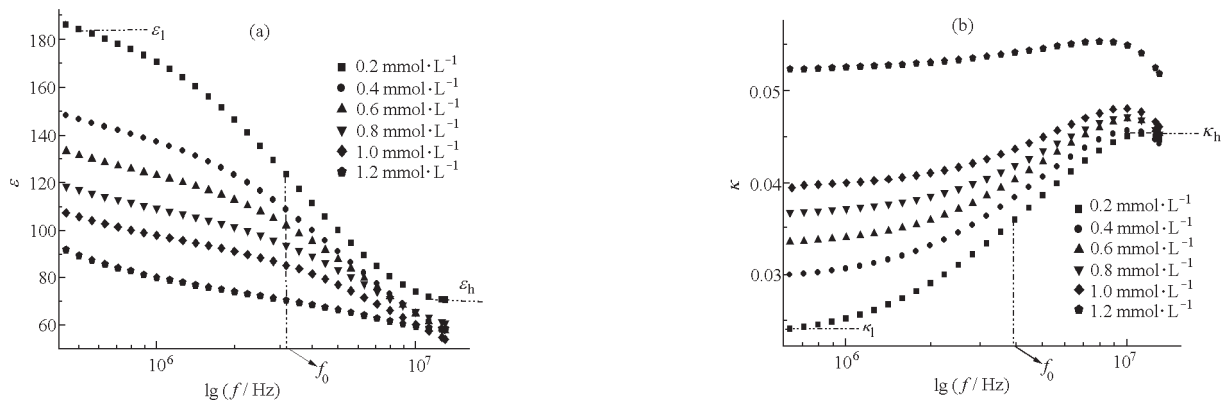


图 1 离子交换树脂悬浊液的相对介电常数(a)和电导率(b)的频率依存性
Fig. 1 Frequency dependence of (a) relative permittivity and (b) electrical conductivity for the suspension of ion-exchange beads

ϵ_1, ϵ_h : limiting relative permittivity at low and high frequency; κ_1, κ_h : limiting conductivity at low and high frequency; f_0 : relaxation frequency

测量采用 HP 4192A LF IMPEDANCE ANALYZER (惠普公司, 日本制造), 频率范围是 5 Hz ~ 13 MHz, 交流电压为 500 mV. 测量池是由同心铂电极从圆柱状玻璃容器底部引出而构成的同心圆环电极测量池^[11], 25 °C 时测量池的池常数(C_1)和浮游电容(C_f)经标准溶液校正分别为 $C_1 = 0.25$ pF、 $C_f = 1.26$ pF, 测量直接得到不同频率下体系的电容(C)和电导(G)值, 根据 $C = \epsilon C_1 + C_f$ 及 $G = \kappa S / d = C / \epsilon \epsilon_v$ (ϵ_v, S, d 分别为真空介电常数、电极的面积及板间距离)转换为体系不同频率下的相对介电常数(ϵ)和电导率(κ). 所有测量都是在 25 °C 下进行.

1.3 电导率测量

测量仪器: 雷磁 DDS-307 型电导率仪 (上海精密科学仪器公司). 测量过程: 纯溶液恒温至 (25 ± 0.2) °C 分组测量; 浸泡树脂后, 介电测量的同时取锥形瓶中树脂悬浊液的上层清液测量其电导率, 分别记录.

2 结果与讨论

2.1 树脂悬浊液的介电谱和复平面图

图 1 给出不同浓度 KCl 电解质溶液下 D_{354} 阴离子交换树脂悬浊液的相对介电常数(ϵ)和电导率(κ)随测量频率的变化, 即所谓介电弛豫谱. 可以看出在频率为 1 ~ 10 MHz 处各组介电常数随频率增加而减小(a), 同时电导率随频率增加而增大(b), 显现出明显的介电弛豫现象. 图中 $\epsilon_1, \epsilon_h, \kappa_1, \kappa_h$ 分别表示介电常数和电导率在低、高频段的极限, (b)中高频段尾部下坠是仪器的频率测量端限所

致. 从(a)中还可以看出, 介电常数弛豫强度 $\Delta \epsilon (= \epsilon_1 - \epsilon_h)$ 随着浓度的增加而逐渐减弱; 而电导率弛豫谱图(b)虽然反映了在测量范围的低、高频电导率都随浓度的增加而增加, 但电导率强度 $\Delta \kappa (= \kappa_h - \kappa_1)$ 与浓度的关系则与 $\Delta \epsilon$ 有相同的趋势.

除图 1 所示的介电谱外, 复平面图也是介电研究常用的手段之一. 将复数介电常数的虚部 $\epsilon'' (= \kappa / \omega \epsilon_v)$ 对实部 ϵ' 作图, 得到如图 2 所示的介电常数的复平面表示, 它可由 Cole-Cole^[12]公式(1)描述.

$$\epsilon^* = \epsilon - j\epsilon'' = \epsilon_h + \frac{\epsilon_1 - \epsilon_h}{1 + (j2\pi f\tau)^\beta} \quad (1)$$

式中 τ 为弛豫时间, β 为反映弛豫时间分布的经验参数(参见图 2), 当 $\beta = 1$ 时, 式(1)便为描述偶极极化模式的 Debye 公式.

图 2 给出了一系列圆心在横轴下的近似对称圆弧, 表示该体系存在着非单一极化机制的复杂弛豫

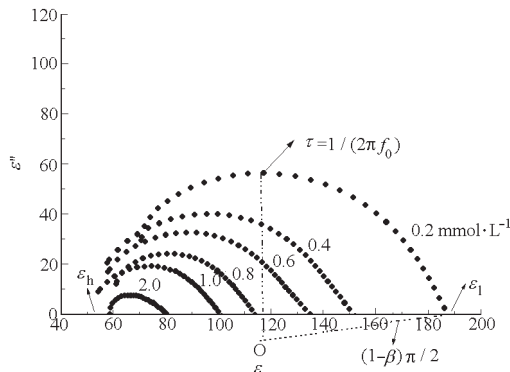


图 2 相对介电常数的复平面图
Fig. 2 Complex plane plots of complex relative permittivity
 τ : relaxation time

过程^[11]. 其中圆弧的最高点对应的弛豫时间 τ ($\tau = 1/(2\pi f_0)$, f_0 为 $1/2$ 弛豫强度 $\Delta\varepsilon$ 所对应的频率) 反映了体系极化建立的快慢. 可以看出, 弛豫时间随浓度的增加而减小, 说明溶液浓度的变化导致了体系极化建立的快慢不同, 这是与体系极化过程相关的.

2.2 极化机制的分析

对于一般的粒子分散系, 在射频范围(约 100 Hz ~ 10⁸ Hz)存在两个明显的介电弛豫——低频弛豫和界面极化弛豫(Maxwell-Wagner 弛豫), 这两种弛豫对双电层的极化都非常敏感^[13]. 低频弛豫主要来自于双电层中对离子沿粒子表面切线运动而形成的极化^[14-16]; 而界面极化弛豫则是由于分散相与连续相的介电性质的不同而导致电荷趋向并聚集在相界面处, 从而随频率的变化产生弛豫^[17].

根据 Einolf Jr.^[14]、Schwarz^[15] 及 Schurr^[16] 等对低频弛豫的理论探讨, 低频弛豫的弛豫频率(f_0)可表示为:

$$f_0 = \frac{ukT}{\pi R^2 e} \quad (2)$$

式(2)中 R 、 e 、 u 、 k 和 T 分别表示分散粒子的半径、对离子的电荷、离子淌度、Boltzmann 常数和绝对温度. 根据目前体系球体粒径, 用钾离子的离子淌度估算出的频率值为 0.007 ~ 0.03 Hz, 远远小于目前所测得的弛豫频率, 因此低频弛豫理论显然不能解释目前体系的介电弛豫现象, 因而界面极化应是目前弛豫现象的主要原因. 此外, 该弛豫出现在较高频率段(1 MHz 以上), 而且弛豫强度 $\Delta\varepsilon$ 在 $10 \sim 10^3$ 之间, 这些特征也都充分表明界面极化是目前体系弛豫的主要极化机制^[7]. 据此可推断, 尽管电极极化、溶液的扩散、低频弛豫等都会对该弛豫产生一定的影响, 导致弛豫机制的非单一性, 但粒子与溶液相

界面空间电荷的极化应该是其中主导的极化机制.

对于目前体系, D₃₅₄ 树脂由于叔胺基的水解而带有正电荷, 即树脂表面的固定电荷, 在树脂浸泡过程中吸附溶液中的对离子而形成双电层, 在外加交变电场下, 双电层中的荷电离子都会周期性地定向迁移. 低频时, 荷电离子跟得上外加交变电场的变化并随电场迁移而聚集在树脂表面, 形成极化电荷, 从而体系表现出较大的介电常数和较小的电导率; 而高频时, 荷电离子跟不上外加电场的变化而无法迁移至球体表面形成极化, 只能做短距离的摆动, 从而表现出电导率的增加和介电常数的减小, 即产生介电弛豫现象.

2.3 体系介电行为的解释

为了更准确地获得体系的介电参数, 将 Cole-Cole 公式坐标系适当变换后, 可得到如下的相对介电常数以及电导率对测量频率的依存关系, 即公式(3)、(4)^[12].

$$\varepsilon = \varepsilon_h + \frac{(\varepsilon_1 - \varepsilon_h) \left[1 + (\omega\tau_0)^\beta \cos\left(\frac{\pi}{2}\beta\right) \right]}{1 + 2(\omega\tau_0)^\beta \cos\left(\frac{\pi}{2}\beta\right) + (\omega\tau_0)^{2\beta}} \quad (3)$$

$$\kappa = \frac{\omega\varepsilon_0(\varepsilon_1 - \varepsilon_h)(\omega\tau_0)^\beta \sin\left(\frac{\pi}{2}\beta\right)}{1 + 2(\omega\tau_0)^\beta \cos\left(\frac{\pi}{2}\beta\right) + (\omega\tau_0)^{2\beta}} + \kappa_1 \quad (4)$$

利用以上两式, 对介电谱中各曲线分别进行拟合, 得到树脂在不同浓度 KCl 溶液中的悬浊液的介电参数, 列于表 1. 可以看出, 根据公式拟和所得结果更清楚地体现了从介电谱中观察所得的结果, 特别是弛豫时间随浓度的变化关系.

根据界面极化理论^[18], 高频时, 由于极化电荷无法形成, 体系的介电常数是由体系各组分的介电常数以及体积分数决定, 这可以由描述浓厚球型堆

表 1 由公式(3)、(4)拟和计算所得树脂悬浊液体系的介电参数

Table 1 Dielectric parameters simulated by Eq. (3), (4) for suspension system

$c/\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$	ε_1	ε_h	$\Delta\varepsilon$	$10^2 \kappa_1/\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$	$10^2 \kappa_h/\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$	$10^2 \Delta\kappa/\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$	f_0/MHz	τ/ns
0.2	189.8	52.6	137.0	2.31	4.89	2.58	3.37	472
0.4	143.2	51.7	91.5	2.95	5.16	2.21	4.35	366
0.6	126.5	52.6	73.9	3.32	5.30	1.98	4.81	331
0.8	113.2	51.5	61.7	3.64	5.44	1.80	5.27	302
1.0	99.05	51.5	47.5	3.95	5.40	1.45	5.51	289
2.0	77.42	51.0	26.4	5.22	6.18	0.96	6.52	244

ε_1 , ε_h , κ_1 , κ_h , f_0 , τ are the same parameters showed in Fig. 1 and Fig. 2; $\Delta\varepsilon (= \varepsilon_1 - \varepsilon_h)$: dielectric increment; $\Delta\kappa (= \kappa_h - \kappa_1)$: electrical conductivity increment

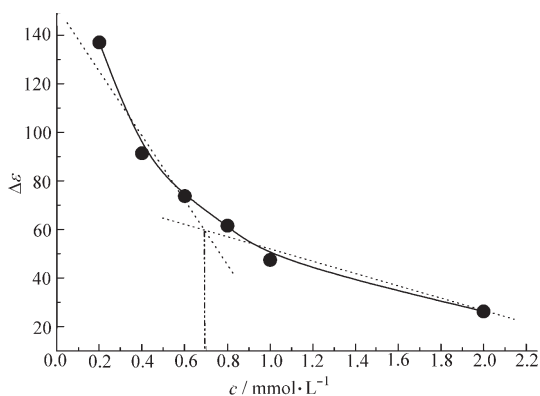


图3 体系弛豫强度随溶液浓度的变化

Fig. 3 Dielectric increment of system as a function of concentration

积体系界面极化行为的 Hanai 公式^[17]来表征:

$$\epsilon_h = \epsilon_a + \frac{2\epsilon_a + \epsilon_i - 2\varphi(\epsilon_a - \epsilon_i)}{2\epsilon_a + \epsilon_i - \varphi(\epsilon_a - \epsilon_i)} \quad (5)$$

式中 ϵ_a 、 ϵ_i 、 φ 分别表示连续相、分散相的介电常数以及分散相的体积分数. 在本实验浓度范围电解质的 ϵ_a 和球体树脂内部的 ϵ_i 基本不变, 对特定的体系 φ 为常数. 因此, 高频介电常数几乎保持一致是合理的; 而在低频时体系的介电常数则是直接与极化电荷的形成过程相关, 同时表征体系极化建立快慢的弛豫时间也是由极化电荷的形成过程决定的. 因此对于目前体系, 与树脂表面直接相连的双电层中离子的迁移与聚集情况由于与极化电荷的建立直接相关, 从而也决定了体系低频介电常数与弛豫时间的变化.

为了更好地找出介电参数与溶液浓度的依存关系, 将弛豫强度 ($\Delta \epsilon$)、弛豫时间 (τ) 分别对溶液的浓度作图 (见图 3 和图 4). 值得注意的是, 各介电参数都随浓度的增加而减小并在溶液浓度为 $0.7 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 附近处出现了明显的转折, 这暗示溶液浓度影响了体系极化电荷的建立, 并由双电层中离子的迁移聚集过程体现; 而 $0.7 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 附近处的特异点表明对于大于和小于 $0.7 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的两段区域, 树脂表面双电层中离子的迁移或聚集过程有着本质的不同.

树脂经转型及充分水洗后, 双电层中只存在对离子, 分散到溶液中时, 由于双电层与溶液离子浓度分布的差异而导致这两相渗透压的不同, 从而引起浸泡过程中两相之间离子或分子的迁移, 最终达到 Donnan 平衡. 结合图 3、4 的特异点, 可认为小于 $0.7 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的组分其溶液的渗透压小于双

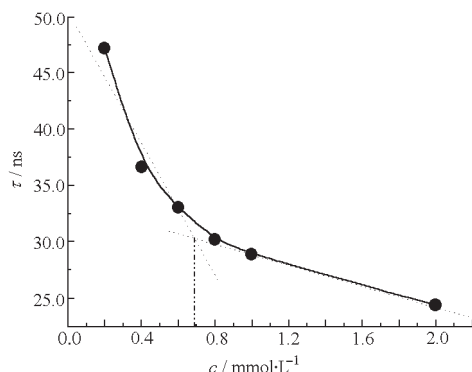


图4 体系弛豫时间随溶液浓度的变化

Fig. 4 Relaxation time of system as a function of concentration

电层的原始渗透压, 而大于 $0.7 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的组分则刚好相反. 根据 Donnan 平衡原理, 当溶液的浓度小于 $0.7 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 为了保持双电层的电中性, 对离子不会向溶液中扩散, 而是溶液中自由水分子向双电层内渗透, 导致双电层中对离子浓度的减少; 而当浓度大于 $0.7 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 同样为了保持电中性, 对离子及同离子同时向双电层渗透, 结果使得扩散层的离子浓度增加. 双电层性质的这一变化恰巧在介电谱中得到了反映, 可被解释为: 溶液的浓度越低, 双电层中离子浓度就越低, 但双电层的厚度却越大^[1]. 因离子到达表面所需时间较长使得极化建立的速度较慢, 弛豫时间较大, 因此弛豫强度以及弛豫时间总体是随溶液浓度的增加而减小的; 但是, 当溶液浓度高于 $0.7 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 由于同离子的引入, 导致双电层内溶液粘度增加和离子氛的形成^[19], 从而使得对离子淌度明显小于同浓度但不存在共离子时的, 因而相对减小了极化电荷数和极化建立的时间, 从而最终导致这些介电参数在 $0.7 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 以后的变化趋势的减缓 (曲线斜率明显较小), 即出现明显的转折.

2.4 溶液电导率的变化

为了进一步证实上述推测, 对纯溶液、树脂悬浊液的上层清液的电导率的测量结果列于表 2, 并令 $\Delta \kappa' = \kappa_\lambda - \kappa_p$ (κ_λ 、 κ_p 分别表示悬浊液上层清液和纯溶液的电导率), 将溶液电导率相对变化量 ($\Delta \kappa' / \kappa_p$) 对溶液的浓度作图, 得图 5. 从表 2 中明显看到溶液的电导率在浸泡树脂前后发生了改变, 说明该过程中溶液的浓度发生了变化. 有趣的是图 5 中显示的拐点也是在浓度为 $0.7 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 附近, 与介电谱的结果相当吻合. 溶液的浓度发生

表 2 不同浓度纯溶液和树脂悬浊液上层清液
电导率

Table 2 Electrical conductivity of solution with different concentration and supernatant of suspension

$c/\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$	$10^3 \kappa_p / \text{S} \cdot \text{m}^{-1}$	$10^3 \kappa_s / \text{S} \cdot \text{m}^{-1}$
0.2	3.82	5.69
0.4	6.89	8.93
0.6	9.21	11.1
0.8	12.4	14.0
1.0	15.1	16.9
2.0	30.7	31.5

κ_p : electrical conductivity of pure solution; κ_s : electrical conductivity of supernatant of suspension

变化可认为主要来自两个方面:一是树脂在浸泡过程中的吸水溶胀,溶液的浓度有增加的趋势;二是离子在溶液和双电层之间的相互渗透(即 Donnan 平衡过程).当溶液的浓度小于 $0.7 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,溶液中水分子向双电层的渗透使得溶液中溶剂量的进一步减小,溶液浓度及电导率进一步增加;当溶液的浓度大于 $0.7 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,溶液中的对离子和同离子同时向双电层扩散,溶液中离子量减小,但由于同时溶液中的水含量也在减小(树脂的吸水溶胀),溶液最终的浓度仍然是在增加,但增加的程度明显减小.

由此进一步证明了,上述的介电参数在溶液浓度为 $0.7 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 处出现的特异变化是直接与树脂所带双电层中离子的性质和分布状况相关的,是其中离子在不同浓度下迁移和聚集情况的差异而导致的必然结果;也说明该树脂在静态平衡时双电层中对离子的离子强度与 $0.7 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 溶液的离子强度是相当的;而且在溶胀平衡后,荷电粒子双电层的结构在外加电场存在下虽然受到扰动但不会受到破坏.

以上表明:该介电行为是离子在外加电场存在时的迁移和聚集的结果,静态平衡下的双电层中的对离子强度可由介电谱分析精确地确定,本研究的结果正好给出了不干扰体系而获得如此微妙的溶液浓度变化时双电层中离子迁移信息之例证.此外,化学分析方法需要从体系提取样品、而光学方法对浑浊体系往往无能为力,即对于一般方法无法获取信息,或准确探测内部状态的非均匀体系,介电谱技术体现了其独特的优越性^[20],因此,介电弛豫谱方法作为一种非破坏监测技术,可望适用到生物工程、材料科学及石油化工和食品加工等基础和技术开

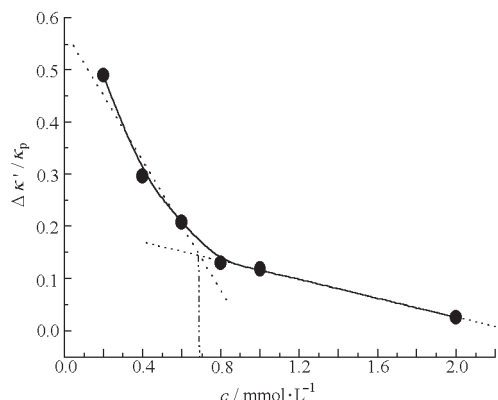


图 5 溶液电导率相对变化量随溶液浓度的变化

Fig. 5 Relative electrical conductivity variation as a function of solution concentration

$\Delta \kappa' (= \kappa_s - \kappa_p)$: relative electrical conductivity variation

发领域中^[21].

3 结论

(1)结合介电谱的特征和相应的理论分析,证明了在 $10^6 \sim 10^7 \text{ Hz}$ 频率处观察到的树脂粒子悬浊液特异的介电弛豫现象是一个以界面极化为主要极化机制的非单一极化机制的复杂弛豫过程.

(2)在界面极化理论的基础上,利用双电层中离子的迁移和聚集情况对体系的介电行为进行的解释结果,表明荷电粒子表面的双电层对体系的界面极化弛豫有显著的影响,具体为:双电层中的对离子浓度决定介电弛豫的强度;双电层的厚度决定了弛豫频率的大小,而且该影响可以通过介电谱准确地捕捉;此外,表明静态平衡时,树脂双电层中对离子强度与 $0.7 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ KCl 溶液的离子强度相当.

(3)对溶液浸泡树脂前后电导率变化的分析表明:荷电粒子在静态平衡时所形成的双电层,其结构虽然受到外加交变电场的扰动但不会受到破坏,亦即,存在外加电场时,双电层中的离子分布、聚集情况虽然较静态平衡时不同,但离子种类和整体浓度却保持不变.

References

- Arthur, W. A. Physical chemistry of surfaces. New York: John Wiley & Sons, 1976: 196
- Ego, M. Surface and colloid science. New York and London: Plenum Press, 1982: 119
- Booth, F. Proc. R. Soc. London. Ser. A, 1950, 203: 514
- Chen, S.; Levine, S. J. Colloid Interface Sci., 1975, 43: 599
- Midmore, B. R.; Pratt, G. V.; Herrington, T. M. J. Colloid

- Interface Sci.*, **1996**, **184**: 170
- 6 Kallay, N. ; Zalac, S. *J. Colloid Interface Sci.*, **2000**, **230**: 1
- 7 Zhao, K. S. *Progress In Chemistry*, **1997**, **9**: 361 [赵孔双. 化学进展 (*Huaxue Jinzhan*), **1997**, **9**: 361]
- 8 Zhao, K. S. ; Asaka, K. ; Asami, K. ; Hanai, T. *J. Colloid Interface Sci.*, **1992**, **153**: 562
- 9 Hanai, T. ; Imakita, T. ; Koizumi, N. *Colloid and Polymer Sci.*, **1982**, **260**: 1029
- 10 Asami, K. *Prog. Polym. Sci.*, **2002**, **27**: 1617
- 11 Hanai, T. ; Zhang, H. Z. ; Asaka, K. ; Asami, K. *Ferroelectrics*, **1988**, **86**: 191
- 12 Cole, K. S. ; Cole, R. H. *J. Chem. Phys.*, **1941**, **9**: 341
- 13 Shilov, V. N. ; Delgado, A. V. ; Gonzalez-Caballero, F. ; Grosse, C. *Colloids and Surfaces A*, **2001**, **192**: 253
- 14 Einolf, Jr. C. W. ; Carstensen, E. L. *J. Phys. Chem.*, **1971**, **75**: 1091
- 15 Schwarz, G. *J. Phys. Chem.*, **1962**, **66**: 2636
- 16 Schurr, J. M. *J. Phys. Chem.*, **1964**, **68**: 2407
- 17 Hanai, T. *Kolloid Z.*, **1960**, **171**: 23
- 18 Maxwell, J. C. A treatise on electricity and magnetism. 3rd Ed. Oxford: Clarendon Press, 1891
- 19 Iran, L. Physical chemistry. New York: McGraw-Hill Book Company, 1983: 450
- 20 Zhao, K. S. ; Asami, K. ; Lei, J. P. *Colloid and Polymer Sci.*, **2002**, **280**: 1038
- 21 Asami, K. ; Takahashi, Y. ; Takashima, S. *Biochim. Biophys. Acta*, **1989**, **49**: 1010

Study on Dielectric Relaxation Spectroscopy of Ion-Exchange Beads Suspension *

Chen Zhen² Zhao Kong-Shuang^{1,2} He Guang-Ping² Chen Bing-Nian²

(¹ Department of Chemistry, Beijing Normal University, Beijing 100875;

² Department of Chemistry, South China Normal University, Guangzhou 510631)

Abstract Dielectric measurement was carried out on D₃₅₄ anion-exchange beads dispersed in KCl solutions with different concentrations. Distinct dielectric relaxations were observed in the frequency between 10⁶ Hz and 10⁷ Hz, and particular relations between permittivity, electric conductivity, relaxation time and the solution concentration were obtained. It was proved that such a relaxation is a non-single mechanism relaxation that due mainly to interfacial polarization, then the particular dielectric behavior was interpreted by the theory of Maxwell-Wagner and properties of electrical double layer, and the information of ion transformation and accumulation at the interface between the particles and solution phase in the presence of an external AC (alternative current) field was obtained. It is conclude that, the electric double layer that formed during the static ionic equilibrium would not be destroyed by added AC field; the enrichment of counterions in electric double layer predicts dielectric increment, while the thickness of electric double layer decides the magnitude of the relaxation frequency; and the ionic strength in electric double layer was fond corresponding to the ionic strength of pure KCl solution with a concentration of 0.7 mmol · L⁻¹.

Keywords: Dielectric relaxation spectroscopy, D₃₅₄ anion-exchange resin, Interfacial polarization, Electrical double layer