

コロイド粒子の電気泳動と凝集速度 : 環境分野への展開に向けて

| | |
|-----|---|
| 著者 | 小林 幹佳, 杉本 卓也 |
| 雑誌名 | LSアドバンス : 光散乱ジャーナル |
| 巻 | 16 |
| ページ | 20-31 |
| 発行年 | 2017 |
| 権利 | 大塚電子 |
| URL | http://hdl.handle.net/2241/00149348 |



コロイド粒子の電気泳動と凝集速度： 環境分野への展開に向けて

筑波大学生命環境系 小林 幹佳
筑波大学生命環境科学研究科 杉本 卓也

Electrophoretic Mobility and Aggregation Rate of Colloidal Particles: Toward the Development in Environmental Field

Motoyoshi Kobayashi¹, Takuya Sugimoto²

¹ Faculty of Life and Environmental Sciences, University of Tsukuba

² Graduate School of Life and Environmental Sciences, University of Tsukuba

1. はじめに

筆者が所属する農学系、環境系の分野が対象とする水環境や土壌中には、粘土や有機物などの大きさが数 nm から数 μm 程度の範囲にあるコロイド粒子が多数存在している。コロイド粒子は比表面積が大きく表面が帯電しているため、栄養塩や汚染物質を保持する役割を担う。そのため、物質を保持したコロイド粒子の移動は物質の輸送に影響を与える。したがって、物質の移動や分離を考える上では、粒子の沈降、沈着やコロイド分散系の粘度といった輸送特性を理解することが重要となる^{1), 2)}。

通常、コロイド粒子は帯電しているため、互いに近づきあっても静電的な斥力が作用し、個々の粒子のまま分散状態として存在し得る。しかし、分散媒の pH やイオン強度などの水質条件が変化して静電的斥力が減少すると、コロイド粒子は互いに凝集してフロックと呼ばれる mm の大きさに達するほどの凝集体を形成するようになる³⁻⁵⁾。大きなフロックと個々の粒子とでは輸送特性が大きく異なる。したがって、コロイド粒子による物質の移動を考える際には、粒子の分散凝集状態を考慮する必要が生じる。

コロイド粒子の凝集分散を考察する際には、Derjaguin と Landau, Verwey と Overbeek (DLVO) の理論が基本となる⁴⁻⁶⁾。DLVO 理論によれば粒子間の相互作用エネルギーは van der Waals (vdW) 相互作用と静電的な相互作用の和として与えら

れる。静電相互作用を適切に評価するにはコロイド粒子の表面電位を知る必要があり、実験により得られる電気泳動移動度から各種の理論を通して求められるゼータ電位が表面電位として利用されることが多い。電気泳動移動度 μ_m はコロイド分散系に電場 E をかけて誘発されるコロイド粒子の移動速度 u から $\mu_m = u/E$ として得られる。現在、市販のいわゆるゼータ電位計の多くは、粒子の速度を求める際にレーザードップラー法などの光散乱の技術が用いられている。

電気泳動やブラウン運動による凝集速度の詳細な実験ならびに理論解析は、NaCl や KCl のような陽イオンと陰イオンの価数が 1 である 1:1 型の電解質溶液において、大きさの揃った 1 種類の球粒子について行われてきた^{5), 7), 8), 9)}。しかしながら、環境系の分野で遭遇するであろう、流れ、異種のコロイド粒子の凝集、価数の異なる複数のイオンの混在の影響については、十分に研究されて来たとは言いがたい。本稿では、1:1 型電解質中における結果を例に関連する基礎事項を整理した後、流れ場における静電相互作用の影響下での凝集速度、異種のコロイド粒子のヘテロ凝集速度、多価イオンの混合効果が電気泳動に及ぼす効果について、主に筆者らの研究例を紹介する。

2. 1:1型電解質溶液中におけるコロイド粒子の電気泳動および凝集速度と安定度比

2. 1 一定の荷電密度を有するラテックス球粒子の電気泳動

多くのコロイド粒子の形状と大きさは不揃いであり、表面荷電はpHや電解質濃度によって変化する。これに対してサルフェイトラテックス粒子は球形で大きさが揃っており、表面荷電密度もpHによらず一定である¹⁰⁾。これらのことからサルフェイトラテックス粒子は理想的なモデル粒子と言える。図1には、電気泳動光散乱法により測定されたサルフェイトラテックスの電気泳動移動度が電解質濃度に対してプロットされている。図から、表面荷電密度が一定であっても、電気泳動移動度は電解質濃度に依存し、極小を示すことがわかる。この極小の存在は帯電粒子の周りに形成されるイオン雲、すなわち、拡散電気二重層の挙動を考慮することで理解される。拡散電気二重層の理論によると、1:1型電解質溶液中では、表面荷電密度 σ と拡散層の始まる位置での電位 ψ_d とは式 (1) で関係付けられる^{4), 6)}。

$$\sigma = -\sigma_d = \frac{2k_B T \epsilon_r \epsilon_0 \kappa}{e} \sinh\left(\frac{e\psi_d}{2k_B T}\right) \quad (1)$$

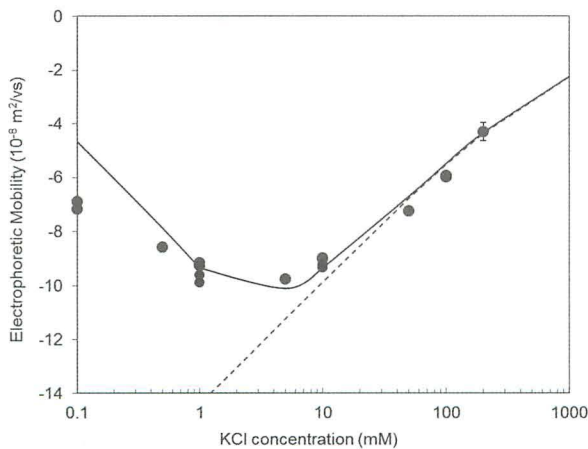


図1 サルフェイトラテックスの電気泳動移動度。記号は実験値であり、破線と実線はそれぞれ Smoluchowski の式と Ohshima の式による計算値である。

$$\kappa^{-1} = \left(\frac{\epsilon_r \epsilon_0 k_B T}{2N_A e^2 I}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (2)$$

ここで、 k_B はボルツマン定数、 T は絶対温度、 $\epsilon_r \epsilon_0$ は誘電率、 e は電気素量、 N_A はアボガドロ数である。 κ^{-1} はデバイ長とよばれ拡散二重層の拡がりを表す尺度であり、式 (2) に従い溶液のイオン強度 I ($\text{mM} = \text{mol}/\text{m}^3$)、すなわち電解質の濃度に依存する。式 (1) では表面荷電密度 σ と拡散層荷電密度 σ_d の和が0となる電気的中性が成り立つことが考慮されている。拡散電気二重層のみを考える場合には、拡散層の始まる位置での電位 ψ_d と表面電位 ψ_0 が等しいとおける ($\psi_d = \psi_0$)。この場合、式 (1) より σ から ψ_0 が計算される。 κ はイオン強度に依存するので、 σ が一定であっても、 ψ_0 はイオン強度とともに変化する事が理解できる。 ψ_0 とゼータ電位 ζ が等しいとすると、 σ から ζ を求め、 ζ から電気泳動移動度 μ_m を計算できる。この際、 ζ と μ_m を結び付ける式には条件に応じて種々のものがあり、適切な選択が必要である。

図1の破線は、広く使用されている Smoluchowski の式^{4), 6)}

$$\mu_m = \frac{\epsilon_r \epsilon_0}{\eta} \zeta \quad (3)$$

を使って計算した μ_m の値である。ここで、 η は分散媒の粘性係数である。電解質濃度が高い時には Smoluchowski の式による計算値と実験値は一致しているものの、電解質濃度が低くなると不一致が生じている。低電解質濃度での電気泳動移動度の絶対値の低下は電気二重層の緩和効果¹¹⁾ を考慮することで表現できる。緩和を考慮した Ohshima の近似理論式⁴⁾ は、半径 a の球について

$$\mu_m = \text{sgn}(\zeta) \frac{\epsilon_r \epsilon_0}{\eta} \left\{ \left| \zeta \right| - \frac{2F}{1+F} \left(\frac{k_B T}{e} \right) \ln \left[\frac{1 + \exp\left(\left|\zeta\right|/2\right)}{2} \right] \right\} \quad (4)$$

$$F = \frac{2}{\kappa a} (1 + 3m) \left\{ \exp\left(\left|\zeta\right|/2\right) - 1 \right\} \quad (5)$$

$$\tilde{\zeta} = \frac{e\zeta}{k_B T} \quad (6)$$

$$m = \frac{2\varepsilon_r \varepsilon_0 k_B T}{3\eta e^2} \lambda \quad (7)$$

$$\lambda = \frac{N_A e^2}{\Lambda^0} \quad (8)$$

と与えられる。ここで、 $\text{sgn}(x)$ は $x > 0$ で1、 $x < 0$ で-1の値をとる。 Λ^0 は対イオンの極限モル電導度である。 F は緩和効果の大きさを決める尺度であり、 κa が小さく、 ζ の絶対値が大きいほど緩和効果の影響は大きくなる。

図1の実線は緩和効果を考慮したOhshimaの近似式による計算結果である。Ohshimaの式は、一定の表面荷電密度の値を用いるだけで、フィッティングパラメータを用いることなく、実験結果を良好に記述できている。 μ_m の値からSmoluchowskiの式によって ζ を見積もると、極値の存在から、サルフェイトラテックスは一見奇妙な帯電挙動を示すように感じられる。しかし拡散二重層とその緩和効果を考慮した適切な理論による解析を行えば、一定の高い荷電密度を持つ粒子が示すべき電気泳動の挙動であることを確認できる。

2. 2 一定の荷電密度を有するラテックス球粒子のブラウン凝集速度と安定度比

表面荷電や表面電位を評価できれば静電的斥力の存在下におけるコロイド粒子の分散安定性および凝集速度を議論できる。コロイド分散系が全体として静止していても、粒子同士はブラウン運動によって衝突する。大きさの揃った粒子分散系の凝集の初期段階では、1次粒子と2個の1次粒子からなる2次粒子の数濃度 n_1 、 n_2 の変化は

$$\frac{dn_1}{dt} = -k_{11} n_0^2 \quad (9)$$

$$\frac{dn_2}{dt} = \frac{1}{2} k_{11} n_0^2 \quad (10)$$

と与えられる^{5), 12)}。ここで、 n_0 は初期粒子数濃度、 k_{11} は1次粒子間の凝集速度定数である。

粒子の運動様式と粒子間の相互作用によって決まる。ブラウン運動による粒子の拡散フラックスと粒子間相互作用に起因するフラックス、さらには凝集を阻害する流体力学的相互作用を考慮すると、半径 a の同種の固体粒子間の凝集速度定数は

$$k_{11} = \left\{ 2a \int_0^\infty \frac{B(h)}{(2a+h)^2} \exp\left[\frac{V(h)}{k_B T}\right] dh \right\}^{-1} \frac{8k_B T}{3\eta} \quad (11)$$

$$B(h) = \frac{6(h/a)^2 + 13(h/a) + 2}{6(h/a)^2 + 4(h/a)} \quad (12)$$

と書ける^{5), 8), 12)}。ここで、 $B(h)$ は粒子間の流体力学的相互作用を表す関数、 $V(h)$ は粒子間の物理化学的な相互作用ポテンシャル、 h は粒子表面間距離である。

粒子間相互作用として基本的なDLVO理論を考えると、相互作用のポテンシャルエネルギーはvdWポテンシャル V_{vdW} と電気二重層(EDL)の重なりによる静電ポテンシャル V_{edl} との和($V = V_{vdW} + V_{edl}$)によって与えられる。代表的な近似解析解としては、半径 a の同種の球粒子について、以下のような式がある⁴⁻⁶⁾。

$$V_{vdW}(h) = -\frac{Aa}{12h} \quad (13)$$

$$V_{edl}(h) = \frac{64\pi a N_A I k_B T}{\kappa^2} \gamma^2 \exp(-\kappa h) \quad (14)$$

$$\gamma = \tanh\left(\frac{e\psi_0}{4k_B T}\right) \quad (15)$$

ここで、 A はvdW力に起因する相互作用の尺度であるハマカー定数である。

式(14)は1:1型の電解質の溶液中における相互作用を対象としており、粒子同士が近付きあった際にも表面電位は変化しないこと、表面間の midpoint の位置での電位が低いことが想定されている。 V_{vdW} は溶媒と溶質の組合せによって決まる。その一方、 V_{edl} は電解質濃度と表面電位 ψ_0 によって変化する。DLVO理論による全相互作用のポテ

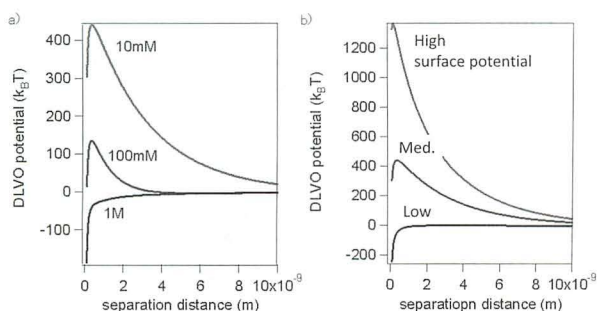


図2 コロイド粒子間のDLVOポテンシャル

ンシャルエネルギーと表面間距離の関係を図2に示す。電解質濃度が低い（表面電位が高い）ときには、粒子表面間の距離が短いときにエネルギーの障壁が存在する。粒子同士が接触するためにはこの障壁を越える必要があり、凝集の阻害因子となる。反対に、電解質濃度が高い（あるいは表面電位が低い）と、エネルギー障壁は低下し、引力的なvdWポテンシャルが支配的になる。すなわち、高い電解質濃度あるいは低い表面電位において、粒子は凝集することになる。また、ある程度まで電解質濃度を高く、あるいは表面電位を低くすると、相互作用エネルギーがすべての粒子間距離において負になる状況が現れる。このようなエネルギー障壁が消失する濃度あるいは電位の領域を急速凝集領域という。一方、エネルギー障壁の存在する領域を緩速凝集領域という。すなわち、DLVO理論によって粒子の凝集分散を検討するためには、粒子の表面電位と溶液の電解質濃度を把握する必要がある。

実験により凝集速度定数 k_{11} を推定する方法には、分散系内の粒子数濃度の変化を測定する方法、懸濁液の吸光度や光散乱強度の時間変化を測定する方法、動的散乱法により粒子径の増加速度（図3¹³⁾）を測定する方法がある⁵⁾。急速凝集領域での速度定数 k_{11}^f を基準とした相対的な凝集速度である安定度比 W

$$W = \frac{k_{11}^f}{k_{11}} \quad (16)$$

が伝統的に凝集挙動を議論する際に用いられる。

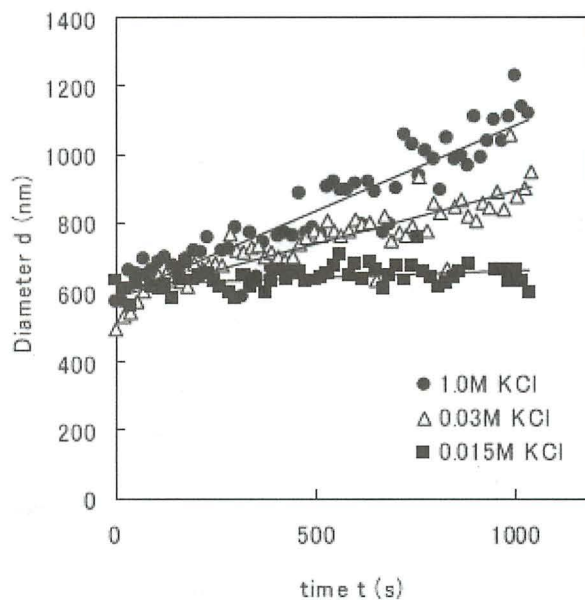


図3 動的散乱法により測定された凝集による流体力学的直径の増加の例。粒径の変化速度は凝集速度を反映しており、電解質濃度が高いほど増加速度は高い。

DLVO理論では、 W は以下の式で表現される^{4), 5), 8)}。

$$W = \frac{\int_0^\infty \frac{B(h)}{(2a+h)^2} \exp\left[\frac{V(h)}{k_B T}\right] dh}{\int_0^\infty \frac{B(h)}{(2a+h)^2} \exp\left[\frac{V_{vdW}(h)}{k_B T}\right] dh} \quad (17)$$

図4に1:1型の電解質溶液中において動的散乱法によって得られたサルフェイトラテックスの安定度比の実験結果（記号⁹⁾）とDLVO理論による計算結果（実線）を示す。計算においては一定の荷電密度の値が使用されている。図中の記号は実験値であり、実線はハマカー定数 $A=1.3 \times 10^{-20}$ Jとして計算された値である。表面荷電密度が低い（ -7 mC/m²）粒子でも高い（ -20 mC/m²）粒子でも、安定度比の実験値が塩濃度に依存する緩速凝集領域、安定度比が塩濃度によらず一定となる急速凝集領域、両者の境界である臨界凝集濃度（critical coagulation concentration, CCC）の存在が確認できる。この傾向はDLVO理論による予測と定性的に一致する。ただし定量的には、荷電密度の高い粒子においては、緩速凝集領域における電解質濃度依存性 $d \log W / d \log C$ に関し

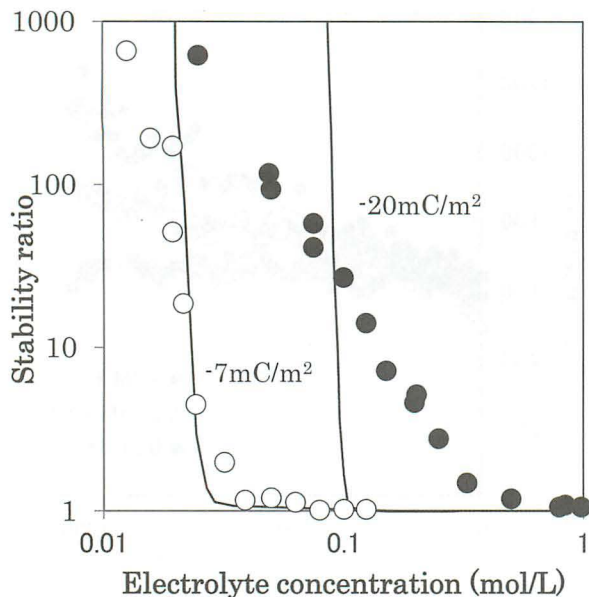


図4 ラテックス粒子の安定度比. 記号は実験値, 線は理論値である. 実験値は文献⁹⁾より抜粋.

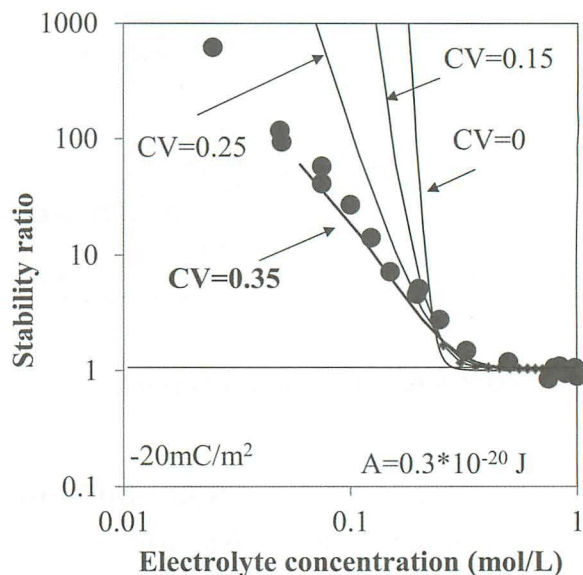


図6 ラテックス粒子の安定度比に対する表面電位の不均一性の効果. 記号は実験値, 線は表面電位が正規分布に従うと仮定した理論値である. CVは表面電位の変動係数.

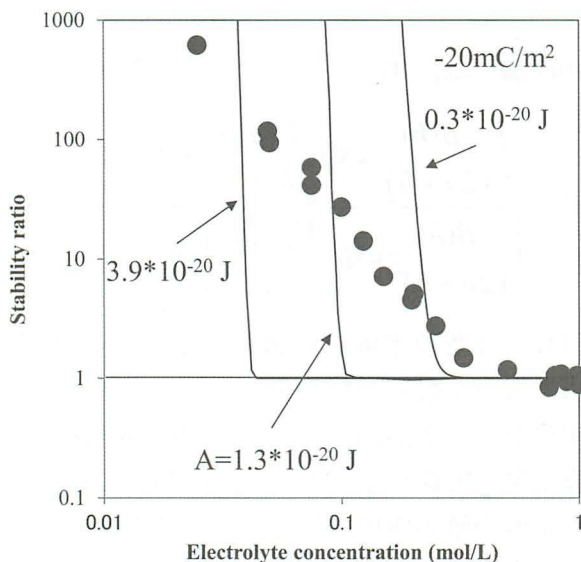


図5 ラテックス粒子の安定度比に対するハマカー定数Aの効果. 記号は実験値, 線は理論値である.

て理論と実験とに大きな差異が確認される。この傾きの差異は、仮にハマカー定数の値を変化させたとしても解消されない(図5)。安定度比の表面電位や塩濃度などのパラメーターに対する依存性が弱くなる傾向は、理論モデルでは表面電位の不均一性¹⁴⁾を考慮することで表現できる(図6)ものの、その妥当性についてはより詳

細な検討が必要である。一方、荷電密度の低い場合には、理論と実験は良く一致している。この一致はpHに依存する荷電を持つカルボキシルラテックスにおいても見出されている⁸⁾。表面電位が低い場合の理論と実験の一致は、DLVOポテンシャルのピークが現れる表面間距離がnmより大きくなり、表面構造の影響が現れなくなるためだと説明されている^{8),9)}。

2.3 疎水性を持つイオンの効果

1価のイオンであっても界面活性剤などのように分子内に疎水性の部位を持つイオンが存在すると、コロイド粒子の電気泳動移動度と安定度比の挙動はシンプルな電解質の場合とは異なる。これは疎水性の部分が水(溶媒)と接するよりもコロイド粒子と溶液との界面近傍においてより居心地が良く、吸着が促進され、帯電の状況が変化するためである。

図7に、正に帯電したヘマタイト粒子の分散系に対して疎水部が直鎖の炭化水素である陰イオン界面活性剤を加えた場合の電気泳動の変化と相当する安定度比を示す¹⁵⁾。陰イオン界面活性

剤の濃度が高くなると、電気泳動移動度は減少し、やがて移動度が0となる等電点を通り負の値へと荷電反転する。これに対応して等電点付近では静電斥力の減少により凝集速度が増加するため安定度比は1となり、等電点から離れるにつれて安定度比は大きくなる。

陰イオン界面活性剤が吸着する効果はStern層の導入を考慮した簡易なモデル、すなわち

$$\Gamma_s = 2r_s C_s \exp\left(-\frac{-e\psi_d - \Phi}{k_B T}\right) \quad (18)$$

$$\sigma_s = -eN_A \Gamma_s \quad (19)$$

$$\sigma_d = -(\sigma_s + \sigma) \quad (20)$$

$$\sigma_d = -\frac{2k_B T \epsilon_r \epsilon_0 \kappa}{e} \sinh\left(\frac{e\psi_d}{2k_B T}\right) \quad (21)$$

を使用して表現できる。ここで、 Γ_s はStern層での吸着量、 σ_s はStern層の荷電密度、 C_s は吸着分子の濃度、 r_s は吸着分子の半径、 Φ は非静電的吸着自由エネルギーである。 ψ_d と ζ が等しいと仮定し、 Φ の値を炭素原子あたり $\Phi = 0.8k_B T$ とすることで、図7 (a) の曲線のように荷電反転の発生と等電点の鎖長依存性のある程度表現できる。また、Hakimら¹⁶⁾は疎水性イオンであるtetraphenylphosphonium イオンの存在下においてラテックス粒子の等電点の表面荷電密度への依存性を解析することにより、非静電的吸着エネルギーの絶対値は表面荷電密度の増加とともに減少することを提案している。

図7 (b) の線はDLVO理論をもとに計算した安定度比である。定性的にはDLVO理論は実験結果を再現している。しかしながら、DLVO理論による計算結果は等電点に対してほぼ左右対称であるのに対し、実験の安定度比は明確な非対称性、すなわち等電点よりも低濃度側で緩やかな濃度依存性を示している。これも上述のように表面電位の不均一性によるものと考えられるが、その実態と定量的な表現については不明な点が多い。

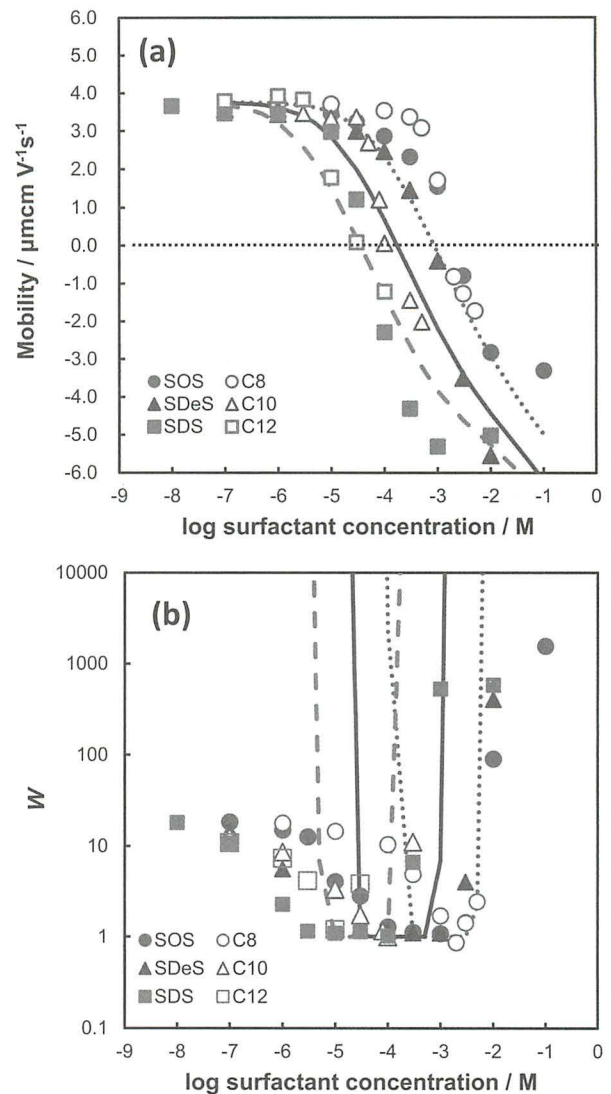


図7 陰イオン界面活性剤の存在下でのヘマタイトの電気泳動移動度 (Mobility) と安定度比 (W)¹⁵⁾. (a) 電気泳動移動度, (b) 安定度比. 記号は実験値であり, 線は計算値である. Filled symbolはアルキルサルフェイト, open symbolは脂肪酸の実験値. ○, △, □の記号と破線, 実線, 点線はそれぞれ順に界面活性剤の持つ炭素数が8, 10, 12の場合に相当する.

3. 環境中のコロイドの帯電と凝集の理解に向けて

2. では吸着性の強いイオンも含めた1:1型の電解質溶液中における電気泳動と凝集分散について述べた。実際の環境条件や浄化プロセスを考えると、凝集過程には流れが影響すること、環境中のコロイド粒子は大きさや形、帯電特性の異なる種々の粒子が混在すること、すなわち

異種粒子間のヘテロ凝集が存在すること、さらに環境水は1種類の1:1型電解質からなる溶液ではなく、価数の異なる複数のイオンが共存している電解質溶液であること、に思い至る。ここでは、以上のような2. では考慮されていない条件の影響について筆者らの研究例を中心に紹介する。

3. 1 凝集に及ぼす流れの効果

水処理の凝集操作や水環境中においては、コロイド粒子の凝集は流れの作用下において進行する。剪断速度（速度勾配） G を持つ単純な剪断流れ場において、異径粒子（半径 a_i と a_j ）間の凝集速度定数 $k_{s,ij}$ は次式で与えられる^{1), 12), 17)}。

$$k_{s,ij} = \alpha_{s,ij} \frac{4}{3} R_{ij}^3 G \quad (22)$$

ここで、 $R_{ij} = a_i + a_j$ は粒子の衝突半径であり、 $\alpha_{s,ij}$ は粒子間の流体力学的ならびに物理化学的相互作用によって決まる捕捉効率である。理論的な捕捉効率は、粘性流体中の粒子の衝突軌道を計算する軌道方程式に粒子間の相互作用を考慮することで求められる^{12), 18), 19)}。

図8に大きさの揃った荷電密度一定のサルフェイトラテックスについて得られた捕捉効率の実験値（記号）と軌道解析による計算値（線）を示す^{20), 21)}。ブラウン運動による凝集の場合と同様に、捕捉効率が電解質濃度に依存する緩速凝集領域、依存しない急速凝集領域、両領域の境界である臨界凝集濃度（CCC）の存在が認められる。実験と計算は定量的に一致しているとは言えないものの、両者とも流れの剪断速度 G が増加するにつれて緩速凝集領域の電解質濃度依存性が緩やかになること、CCCが高電解質濃度側にシフトすることが共通点として確認される。

剪断流れ場における急速凝集領域の捕捉効率は、軌道解析の結果を整理した相関式として提案されている。同径粒子の場合

$$\alpha_{s,11}^f = f(a) C_A^{0.18}, C_A = \frac{A}{36\pi\eta a^3 G} \quad (23)$$

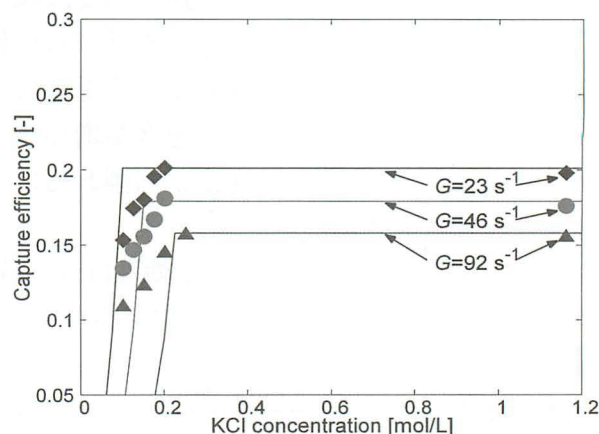


図8 異なる剪断速度 G の剪断流れ場における同径粒子の剪断凝集の捕捉効率²¹⁾。記号は実験値、線は理論値である。

である¹⁹⁾。関数 $f(a)$ の値は1に近い。大きさの異なる異径粒子の凝集の場合、

$$\alpha_{s,ij}^f = \frac{8}{(1+\lambda)^3} 10^{(a'+b'\lambda+c'\lambda^2+d'\lambda^4)}, H_A = \frac{A}{18\pi\eta G(2a_j)^3} \quad (24)$$

とまとめられている²²⁾。ここで、 $\lambda = a_i/a_j$ ($a_i < a_j$)は各粒子の半径の比、 a' 、 b' 、 c' と d' は H_A に依存する係数である。

実際の流れ場は一つの G で代表されるような単純な剪断流れ場ではなく、大小様々な渦が混ざり合ったかのような場所的・時間的に流れが変化する複雑な乱流状態にある。しかしながら、コロイド粒子の凝集が関与するような局所場、すなわち、マイクロなスケールでは乱れの統計量が等方的になるというKolmogorovの局所等方性の仮説が成り立つと仮定すれば、等方性乱流の性質から凝集速度定数は

$$k_{T,ij} = \alpha_{T,ij} \sqrt{\frac{8\pi\epsilon}{15\nu}} R_{ij}^3 \quad (25)$$

と書ける^{12), 17), 23)}。ここで、 ϵ は単質量当たりのエネルギー消散率、 ν は動粘性係数、 $\alpha_{T,ij}$ は乱流場での捕捉効率である。流体を激しく攪拌すると ϵ は大きくなり、凝集速度は大きくなる。 $\alpha_{T,ij}$ を厳密に評価することは難しいが、マイクロスケールの流れが近似的に剪断流れで表現でき

るとすれば、剪断流れ場での軌道解析の結果を使用できる。その際の代表的な剪断速度 G_T として

$$G_T = \sqrt{\frac{4\varepsilon}{15\pi\nu}} \quad (26)$$

が使用される^{(12), (17), (23)}。すなわち、急速凝集領域における同径粒子の乱流凝集の捕捉効率は

$$\alpha_{T,11}^f = f(a)C_A^{0.18}, C_A = \frac{A}{36\pi\eta a^3 G_T} \quad (27)$$

になる。式 (25), (27) から予想される凝集速度の粒径依存性は実験により確認されている^{(17), (24)}。このことは、乱流凝集の捕捉効率に剪断凝集の結果を適用する考え方の有効性には、ある程度の妥当性があることを支持している。

3. 2 異種粒子間のヘテロ凝集速度

これまでの凝集速度に関する多くの研究は、同種の粒子のみから構成される分散系を対象としたホモ凝集について行われてきた。実際の環境中のコロイド分散系には、大きさ、形、帯電特性の異なる異種の粒子が混在しており、異種粒子間のヘテロ凝集が発生する。以下にヘテロ凝集速度の研究例を紹介する。

図9には、異符号に帯電したコロイド粒子間のブラウン運動によるヘテロ凝集の速度定数 K_{ab} がpHに対してプロットされている。ここでは、正に帯電した粒子としてアミディンラテックス、pHの増加とともに負荷電量が增加する粒子としてシリカが採用されている。直感的には、pHの増加によりシリカの負荷電量が増えることから、クーロン引力に基づいて、pHとともに K_{ab} も増大するのではないかと予想される。しかし、 K_{ab} は顕著なpH依存性を示さず、電解質濃度が低下すると数倍に増加している。同様の傾向は多孔質体内のコロイドの沈着速度においても観測されている⁽²⁵⁾。同種粒子間のホモ凝集の場合には、緩速凝集速度が10倍、100倍とオーダーで変化すること、0.1 M程度の濃度まで濃度依存性があること、といった特徴がある。これと比較すると

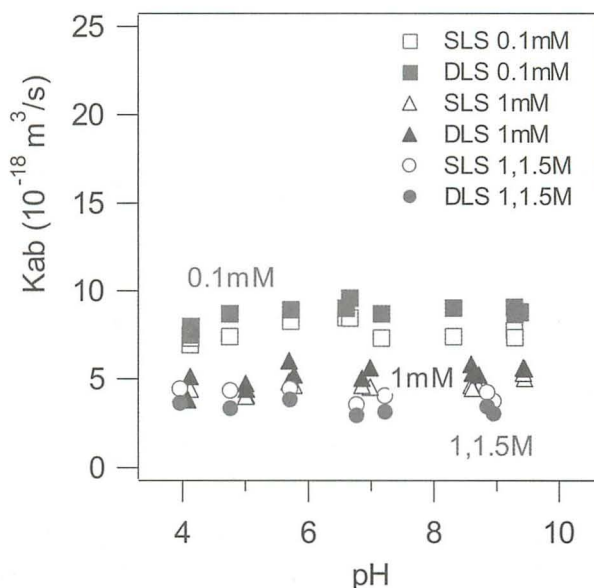


図9 多角度での動的光散乱法 (DLS) および静的光散乱法 (SLS) により測定された一定の正荷電を持つアミディンラテックス粒子とpH依存の負荷電を持つシリカとのブラウンヘテロ凝集の速度定数 (K_{ab})。

異符号帯電粒子間のヘテロ凝集の電解質濃度への依存性は0.1 mMの低濃度において、速度が倍増しているが、オーダーレベルでは増加していない。このような傾向は異符号に帯電した粒子間のDLVO理論による計算によっても再現されており、引力的な拡散電気二重層力の特徴と言える⁽²⁶⁾。

上述のように、帯電した粒子に異符号に帯電したイオンが吸着すると荷電が中和され、電気泳動移動度が0となる等電点付近で凝集が誘発される。高分子電解質の吸着による荷電中和によって引き起こされた凝集速度は、異符号帯電粒子間のヘテロ凝集と似通った電解質濃度依存性を示す。すなわち荷電中和における凝集速度は電解質濃度の低下とともに増加する^{(27), (28)}。このことは、荷電中和の状況においても表面にはプラスあるいはマイナスに帯電した部分がパッチ状に分布し、局所的に電気二重層引力が作用したためと解釈できる。このような作用は荷電パッチ引力とよばれている。高分子電解質の添加によって実現される等電点においては、実質的な

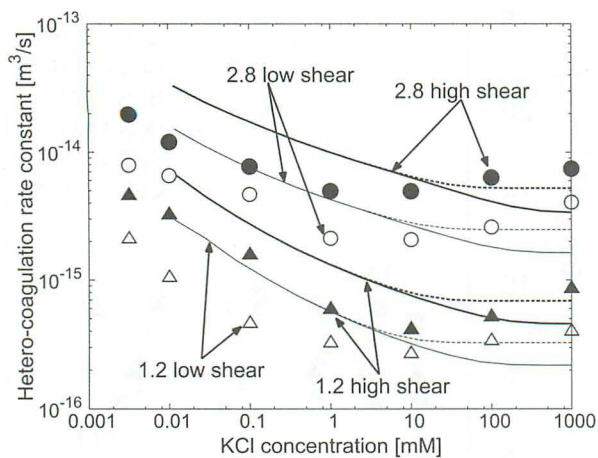


図10 異符号帯電粒子間の乱流ヘテロ凝集の速度定数²⁸⁾。図中の記号は実験値、曲線は計算値である。数字は粒子の直径 (μm) であり, highとlowは攪拌速度の大小に相当する。

荷電の消失としての荷電中和のみならず, 荷電パッチ引力という付加的な引力が発生し凝集を促進する場合がある^{27), 28)}。

流れの影響下にある異符号に帯電した粒子間の乱流ヘテロ凝集速度はブラウン運動によるヘテロ凝集と同様の電解質濃度依存性が認められる。図10には, 乱流中における正に帯電したアミディンラテックス粒子と負に帯電したサルフェイトラテックス粒子のヘテロ凝集速度の実験結果が記号としてプロットされている。線は軌道解析による計算値である²⁹⁾。ここでは2つの異なる粒径を用いているが, 正負に帯電した両粒子の大きさは等しい。図において, もっとも凝集速度が低いところでは静電力の効果はなく, vdW引力と衝突頻度が支配因子となるため, 式(25), (27)が適用可能となる。そこでは流れ場における凝集の特徴, すなわち, 粒径が大きく攪拌速度が大きいほど凝集速度が増加する傾向が読み取れる。高い電解質濃度での速度の上昇は見掛け上のものであり, 同時に発生するホモ凝集の影響が補正されていないことによる。一方, 電解質濃度が低下すると, ブラウンヘテロ凝集の時と同様に電気二重層引力が作用し, 凝集速度が増加する様子が見られる。また, 各条件における凝集速度の最小値を基準にしてみると,

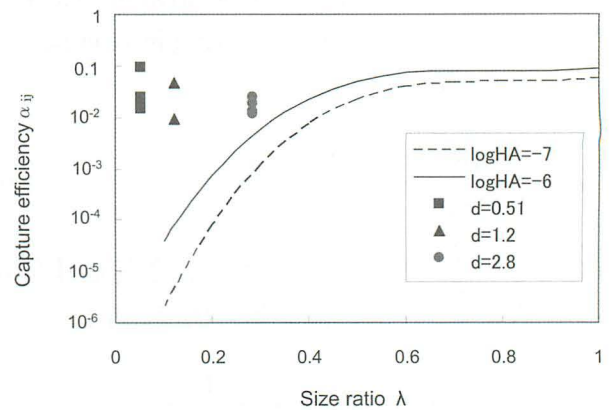


図11 流れ場における急速ヘテロ凝集の捕捉効率。記号は実験値, 線は式(24)による計算値である。大粒子の直径は $10\mu\text{m}$, 凡例中のdは小粒子の直径 (μm)。

実験値, 理論値ともに電解質濃度の低下による凝集速度の増加の割合は粒径が小さい方が大きい。これは電気二重層の拡がりの指標であるデバイ長 κ^{-1} が粒径に対して相対的に大きくなるためだと考えられる。

次に, 大きさの異なるコロイド粒子間の乱流ヘテロ凝集の捕捉効率の結果³⁰⁾を図11に示す。図中の記号は実験により得られた値であり, 曲線は軌道解析の結果から得られた相関式である式(24)による値である。軌道解析によれば, 粒径比 λ が0.1になると捕捉効率は急激に小さくなる。すなわち, 大きな粒子と小さな粒子とは剪断流れ場において凝集し難いことを意味する。これは大粒子のまわりに形成される流体力学的に閉じた軌道と大粒子表面との距離が小粒子の大きさに比べて大きくなり, 小粒子が近付くことができなくなるためと解釈される。しかしながら, 図の通り, 実験ではそのような捕捉効率が急減する傾向は確認されず, 粒径比が小さくなくても捕捉効率は変化していない。これは剪断流中の軌道解析の枠組みでは考慮されていない効果によるものと思われる。今後, この要因を精査する必要がある。

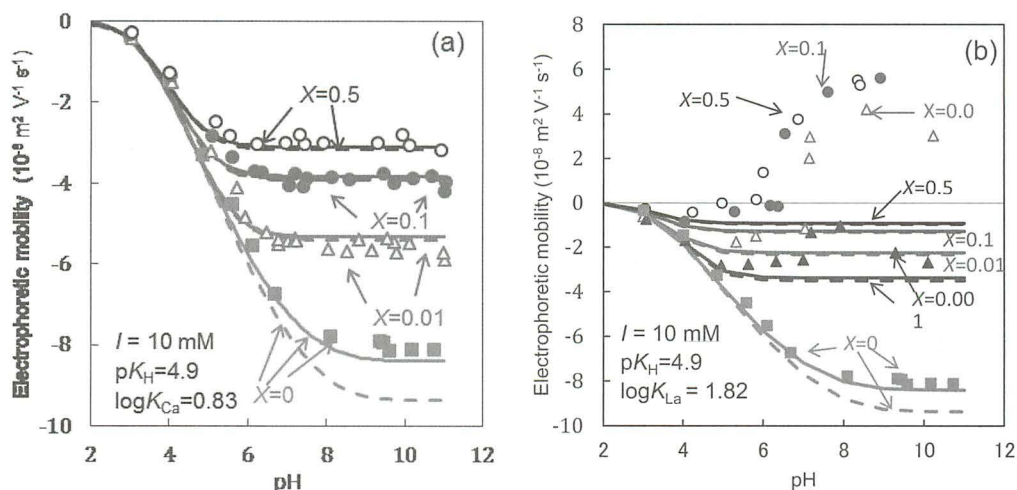


図12 カルボキシルラテックスの電気泳動移動度³⁰⁾. イオン強度 I はいずれも10 mMにされており, (a) では Ca^{2+} と K^+ が比率 $X = [\text{Ca}^{2+}]/[\text{K}^+]$ で混合され, (b) では La^{3+} と K^+ が比率 $X = [\text{La}^{3+}]/[\text{K}^+]$ で混合されている. []は濃度を意味する. 記号は各 X における実験値である. 実線と破線はそれぞれ各 X における緩和効果と多価イオンの結合を考慮した理論値, Smoluchowskiの式と多価イオンの結合を考慮した理論値である. $\text{p}K_{\text{H}}$ は酸解離定数, $\log K_{\text{Ca}}$ と $\log K_{\text{La}}$ は Ca^{2+} と La^{3+} の結合定数である.

3. 3 多価イオンの混合が電気泳動に及ぼす効果

最後に多価の陽イオンが混合することで変化する電気泳動の様子³¹⁾を図12に示す. 図には様々な混合比率 $X (= [\text{Ca}^{2+}]/[\text{K}^+]$ もしくは $[\text{La}^{3+}]/[\text{K}^+]$, []は濃度)において得られた表面にカルボキシル基 ($-\text{COOH}$) を有するラテックス粒子の電気泳動移動度がpHに対してプロットされている. 図中の記号は実験値, 線は理論値である. 電解質として, KCl に加えて, (a) には CaCl_2 が, (b) には LaCl_3 が混合されているものの, イオン強度は10 mMに固定されている. すなわち, イオン強度が一定であればデバイ長は一定である.

KCl ($X=0$) 溶液中では, カルボキシルラテックスの電気泳動移動度は負の値を示し, pHの増加に伴い電気泳動移動度の絶対値が増加する. これはプロトンの解離により粒子表面の $-\text{COO}^-$ に起因する負荷電量が増加するためである. プロトンの解離度を決定する酸解離定数と表面電位, 電気二重層を考慮して解離反応をモデル化すると, 表面荷電密度, 表面電位, ゼータ電位の計算が可能になる. ゼータ電位からSmoluchowski式あるいは緩和効果を考慮したOhshima式により電気泳動移動度を計算できる. 図中の破線はSmoluchowski式, 実線はOhshima式による計算値

である (ただし, 以下で述べるように対イオンの結合を考慮した). 実験値と計算値との比較から, Ohshima式は実験結果とよく一致していることがわかる.

図12 (a) の Ca^{2+} の混合効果に着目すると, 低pHでは混合比率 $X (= [\text{Ca}^{2+}]/[\text{K}^+]$, []は濃度)による差異はなく, イオン強度で現象が決まっているといえる. しかし, pHが高くなると X の増加により電気泳動の絶対値は小さくなる. X の増加, すなわち Ca^{2+} 濃度が増加すると, 電気二重層の圧縮により電気泳動の絶対値は減少する. しかし, 二重層の圧縮を考慮しただけでは実験値と理論値には定量的な差が残る. 両者を一致させるためには, プロトン了解離したカルボキシル基への Ca^{2+} の結合による部分的な荷電の中和を考慮する必要がある. この Ca^{2+} の結合を考慮した計算値が図中の実線であり, 実験結果と定量的な一致が認められる. したがって, 2価の対イオンである Ca^{2+} による電気泳動移動度の絶対値の減少は, 拡散電気二重層の圧縮と対イオンの結合の両者の作用によるものと言える.

次いで, 3価の陽イオンである La^{3+} が混合した溶液中での電気泳動移動度は図12 (b) のようになる. 電気泳動移動度は低pHでは負の値を示すが, pHが増加して中性からアルカリ性の範囲に

なり、かつLa濃度が増加すると正の値をとる荷電反転を示す。しかしながら、 Ca^{2+} の混合の場合と同様にして La^{3+} の結合を考慮しただけでは、実験値が示す荷電反転を記述することはできない。Laイオンの場合、pHが中性からアルカリ性になると、 La^{3+} だけではなく、加水分解種である LaOH^{2+} 、 $\text{La}(\text{OH})_2^+$ が形成されるようになる。このような加水分解種が形成されるとイオンの価数は低下するものの、粒子表面への親和性は増加すると考えられる。そのため、加水分解種が出現しはじめるpHにおいて、急激に荷電反転が生じたと考えられる。加水分解種の形成にともなう荷電反転を記述するために、加水分解種の表面への親和性を考慮した適切なモデルの構築が待たれる。加水分解種の生成は、環境分野においてなじみ深い鉄イオンやアルミニウムイオンにおいてより顕著である。よって、加水分解種の存在形態、吸着性、輸送特性などの基本的な物理化学的性質とそれらに応じて変化する電気泳動、ならびにそれらが凝集に及ぼす効果の定量的評価が重要になる。

4. おわりに

まず、単純な1:1型電解質溶液中でのコロイドの帯電と凝集速度について理論と実験の比較を紹介した。次いで、水環境や土壌中の粘土やコロイドの挙動を理解していく前段階として、流れ場における凝集速度、異種のコロイド粒子のヘテロ凝集の結果、電気泳動に与える多価イオンの効果について筆者らの研究例を紹介した。筆者らの研究は、実際の環境コロイドが存在する状況よりは単純化された系ではあるものの、定量的な現象の記述には至っていないのが現状である。今後、少しずつでも理論モデルと実験とのギャップを埋められるような研究を続ける必要がある。

謝辞

本稿で使用した一部の図の作成に際してはJSPS科研費(15H04563, 16H06382)の支援を受けた。また、紹介した当研究室の研究例は配属

した学生諸氏の努力の賜物である。以上について改めて感謝申し上げる。

引用文献

- 1) 足立泰久・岩田進午(編著), “土のコロイド現象”, 学会出版センター, 2003.
- 2) 日本土壌肥料学会, “土壌と界面電気現象”, 博友社, 2017.
- 3) 小林幹佳・杉本卓也・山田健太・チエンダック・パム・本荘雄太, 日本土壌肥料学雑誌, 85, 251-258, 2010.
- 4) 大島広行, “基礎から学ぶゼータ電位とその応用” 日本化学会コロイドおよび界面化学部会, 2017.
- 5) 小林幹佳, 塗装工学, 45, 419-432, 2010.
- 6) Hiemenz, P. C. and Rajagopalan, R. “Principles of Colloid and Surface Chemistry”, 3rd ed., Marcel Dekker, 1997.
- 7) 小林幹佳, 日本土壌肥料学雑誌, 85, 259-264, 2010.
- 8) Behrens, S. H., Christl, D. I., Emmerzael, R., Schurtenberger, P., and Borkovec, M., Langmuir, 16, 2566-2575, 2000.
- 9) Behrens, S., Borkovec, M., and Semmler, M., Progr. Colloid Polymer Sci., 110, 66-69, 1998.
- 10) Kobayashi, M., Nitani, M., Satta, N. and Adachi, Y., Colloids Surfaces A, 435, 139-146, 2013.
- 11) O'Brien, R. W. and White L. R., J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2, 74, 1607-1626, 1978.
- 12) Kobayashi, M., “Aggregation Kinetics of Colloidal Particles. Electrical Phenomena at Interfaces and Biointerfaces: Fundamentals and Applications in Nano-, Bio-, and Environmental Sciences”, Ohshima, H. ed., 173-191, 2012.
- 13) 小林幹佳・阿部勉・牛米慶太・細田貴之, 水工学論文集, 54, 1651-1656, 2010.
- 14) Schudel, M., Behrens, S. H., Holthoff, H., Kretzschmar, R., and Borkovec, M., J.

- Colloid Interface Science, 196 (2), 241-253, 1997.
- 15) Kobayashi, M., Yuki, S. and Adachi, Y., Colloids Surfaces A, 510, 190-197, 2016.
- 16) Hakim, A., Nishiya, M. and Kobayashi, M., Colloid Polymer Science, 294 (10), 1671-1678, 2016.
- 17) Adachi, Y., Advances in Colloid Interface Science, 56, 1-31, 1995.
- 18) Zeichner, G. R. and Schowalter, W. R., AIChE J., 23 (3), 243-254, 1977.
- 19) Van de Ven, T. G. M. and Mason, S. G., Colloid Polymer Science, 255 (5), 468-479, 1977.
- 20) Sato, D., Kobayashi, M. and Adachi, Y., Colloids Surfaces A, 266, 150-154, 2005.
- 21) Sugimoto, T., Kobayashi, M. and Adachi, Y., J. Japan Society Civil Engineers, Ser. A2 (Applied Mechanics), 70 (2), I_475-I_482, 2014.
- 22) Han, M. and Lawler, D. F., The (relative) insignificance of G in flocculation. Journal (American Water Works Association), 79-91, 1992.
- 23) Higashitani, K., Yamauchi, K., Matsuno, Y. and Hosokawa, G., J. Chemical Engineering of Japan, 16 (4), 299-304, 1983.
- 24) Kobayashi, M., and Ishibashi, D., Colloid Polymer Science, 289 (7), 831-836, 2011.
- 25) Kobayashi, M., Nanaumi, H. and Muto, Y., Colloids Surfaces A, 347 (1), pp. 2-7, 2009.
- 26) Lin, W., Kobayashi, M., Skarba, M., Mu, C., Galletto, P., and Borkovec, M., Langmuir, 22 (3), 1038-1047, 2006.
- 27) Adachi, Y., Feng, L. and Kobayashi, M., Colloids Surfaces A, 471, 38-44, 2015.
- 28) Szilagyi, I., Trefalt, G., Tiraferri, A., Maroni, P. and Borkovec, M., Soft Matter, 10 (15), 2479-2502, 2014.
- 29) Sugimoto, T., Watanabe, Y. and Kobayashi, M., Theoretical and Applied Mechanics Japan, 63, 133-145, 2015.
- 30) 山内知英, 岩手大学卒業論文, 2010.
- 31) Nishiya, M., Sugimoto, T. and Kobayashi, M., Colloids Surfaces A, 504, 219-227, 2016.

著者紹介

小林 幹佳 (Motoyoshi Kobayashi)
筑波大学生命環境系
(Faculty of Life and Environmental
Sciences, University of Tsukuba)

<略歴>

- 2000年3月 筑波大学 大学院博士課程 農学研究科 農林工学専攻 修了 博士 (農学)
- 2000年4月 日本学術振興会特別研究員PD (東京大学)
- 2003年4月 日本学術振興会海外特別研究員 (ジュネーブ大学)
- 2005年4月 岩手大学農学部 助教授
- 2011年4月 筑波大学生命環境系 准教授
- 現在に至る

著者紹介

杉本 卓也 (Takuya Sugimoto)
筑波大学生命環境科学研究科
(Graduate School of Life and
Environmental Sciences, University of Tsukuba)

<略歴>

- 2015年3月 筑波大学 大学院生命環境科学研究科 博士前期課程 修了 修士 (農学)
- 2015年4月 筑波大学 大学院生命環境科学研究科 博士後期課程 入学, 日本学術振興会特別研究員DC1
- 現在に至る