

モデルコロイド粒子の電気泳動移動度の測定と解析：2価対イオンによる影響
 Experiments and modeling of electrophoretic mobility of carboxyl latex particles:
 Effects of divalent counter-ions

○西谷麻菜美*, 杉本卓也*, 小林幹佳**

Manami NISHIYA*, Takuya SUGIMOTO*, and Motoyoshi KOBAYASHI**

1. はじめに

塩類集積によって劣化した土壌は、土粒子が分散し団粒構造が破壊されることで透水性が低下する。この対策として、土壌へカルシウムを散布し土粒子の分散を抑制する方法が知られている。これらの現象と対策には、土壌水中のイオン種と土壌コロイドの帯電・凝集分散挙動の関係が関与している。

コロイド粒子の帯電・凝集分散挙動は、粒子に作用する van der Waals 引力と電気二重層による静電的反発力によって制御される。このうち静電的反発力は、粒子表面の電荷やイオン強度、対イオンの価数によって変化する。たとえば、 Na^+ や K^+ のような1価イオンが存在するときは、負電荷を持つ粒子の周りの電気二重層が発達し、静電的反発力が働くため粒子は分散状態になる。一方、 Mg^{2+} や Ca^{2+} のような2価イオンが存在するときは、電気二重層が圧縮し van der Waals 引力により粒子は凝集状態になる。このようなコロイド粒子の凝集分散挙動を明らかにするには、帯電挙動を定量的に評価する必要がある。帯電挙動の評価には、電気泳動法を用いた電気泳動移動度の測定が広く利用されている。これまでの研究では、1価の対イオンを含む溶液中における電気泳動移動度の測定および解析が多くなされてきた。しかし、価数の異なる対イオンの混合溶液中における電気泳動移動度の系統的な測定と定量的な解析は十分に実施されてきたとは言い難い。

本研究では、モデルコロイド粒子としてカルボキシルラテックスを使用し、その表面の帯電状態を系統的に変化させながら、 KCl と CaCl_2 の混合電解質溶液における電気泳動移動度の測定と解析を行い、混合溶液中のコロイド粒子の帯電挙動を明らかにする。

2. 材料と方法

2.1 材料 土壌有機コロイドのモデルとしてカルボキシルラテックス (CL) 粒子 (直径 $1.5 \mu\text{m}$) を用いた。CL 粒子は表面にカルボキシル基を有し、pH の増加に伴いカルボキシル基からプロトンが解離し負に帯電する性質を持つ。したがって、pH を調節することで表面の帯電状態を変化させることができる。電解質溶液には KCl 溶液と CaCl_2 溶液、pH 調整剤に HCl 溶液 と KOH 溶液を使用した。

2.2 方法

2.2.1 実験 イオン強度が 1、10、50 mM、混合割合 $X = [\text{Ca}^{2+}] / [\text{K}^+]$ ($[\]$: イオンのモル濃度) が $X = 0, 0.01, 0.1, 0.5$ 、pH = 3~11、粒子濃度が 50 mg/L になるように試料を混合し、懸濁液を調製した。なお、 $X = 0$ は KCl のみの系であることを示す。調製した懸濁液中の CL 粒子の電気泳動移動度を Zetasizer NANO-ZS (Malvern) を用いて、電気泳動光散乱法により測定した。

2.2.2 解析 電気泳動移動度の理論値の計算には、CL 粒子表面におけるカルボキシル基のプロトンの

*筑波大学大学院生命環境科学研究科 Graduate School of Life and Environmental Sciences, University of Tsukuba **筑波大学生命環境系 Faculty of Life and Environmental Sciences, University of Tsukuba

キーワード：電気泳動移動度，2価イオン，混合電解質

解離モデル、脱プロトン化したカルボキシル基への Ca^{2+} の結合を考慮したモデル、拡散電気二重層モデル、電気泳動移動度の理論式である緩和効果を含んだ大島の式、緩和効果を含まない Smoluchowski の式を用いた。

3. 結果と考察

Fig. 1 にイオン強度 10 mM での電気泳動移動度の測定結果および解析結果を示す。Fig. 1 において、記号は実験値、線は理論値を表している。実線は緩和効果を含んだ大島の式によって計算した値、破線は緩和効果を含まない Smoluchowski の式を用いて計算した値を示している。ここで、Fig. 1 (a) の線はプロトンの解離のみ考慮した理論値、Fig. 1 (b) の線はプロトンの解離と Ca^{2+} の結合を考慮した理論値である。理論値と実験値ともに pH の増加に伴い、電気泳動移動度の絶対値が増加することが確認できる。これは、カルボキシル基からのプロトンの解離による表面の負電荷量の増加に起因している。高 pH では実験値と理論値ともに、混合割合 X の増加に伴い電気泳動移動度の絶対値は減少した。一方、低 pH では混合割合 X によらず、電気泳動移動度はほぼ同じ値になった。この傾向はイオン強度 1、50 mM においても同様であった。以上の結果から、低 pH すなわち表面電荷量が小さいときの荷電挙動は Ca^{2+} が存在してもイオン強度で決まることが明らかになった。Fig. 1 (a) において、実験値とプロトンの解離のみを考慮した理論値（実線）を比較すると、理論値は実験値と同じ傾向を示しており定性的に一致した。しかし、理論値は電気泳動移動度の絶対値を過大評価していた。一方、Fig. 1 (b) のプロトンの解離と Ca^{2+} の結合を考慮した理論値は、実験値と定量的に一致した。したがって、 Ca^{2+} が存在する溶液中では、脱プロトン化したカルボキシル基に Ca^{2+} が結合することで、粒子の表面電荷が減少すると考えられる。

4. 結論

Ca^{2+} が存在する溶液では、脱プロトン化されたカルボキシル基に Ca^{2+} が結合することで表面電荷が減少することが示された。電気泳動移動度の解析には、拡散電気二重層による対イオン濃集、二重層の緩和効果、プロトンの解離、 Ca^{2+} の結合のすべてを考慮する必要があることが明らかになった。

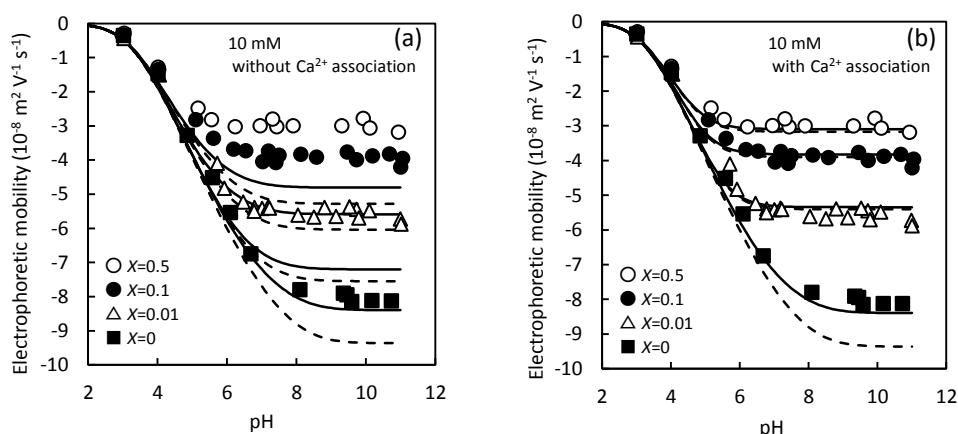


Fig.1 イオン強度 $I = 10$ mM における CL 粒子の電気泳動移動度と pH の関係。The relationship between electrophoretic mobility of carboxyl latex particles and pH at ionic strength $I = 10$ mM. Symbols are experimental values. Solid and dashed lines are theoretical values calculated by the Ohshima equation and the Smoluchowski equation, respectively. Mixed molar ratios $X = [\text{Ca}^{2+}] / [\text{K}^+]$ are 0, 0.01, 0.1, and 0.5 from lower to upper lines. Calculated values are obtained (a) without Ca^{2+} association and (b) with Ca^{2+} association.