

## モデルコロイド粒子の電気泳動移動度：疎水性イオンの効果

Electrophoretic mobility of model colloidal particles:  
Effects of hydrophobic monovalent 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

水処理の固液分離や土壌中の物質輸送の制御には、土壌コロイドの凝集・分散挙動の理解が重要である。コロイド粒子を凝集状態にする方法の1つとして荷電中和がある。そこでは通常、負に帯電した土壌コロイド粒子に対して、正に帯電した多価イオンや高分子電解質、界面活性剤を加える。これらが表面に吸着すると荷電中和や荷電反転が発生する。吸着による荷電中和や荷電反転の発生には、土壌水中のイオンの価数や疎水性、濃度、溶液のpHや電解質の組成、土壌コロイドの表面電荷や疎水/親水性が関係しているが、その詳細には不明な点も残されている。したがって、帯電状態に及ぼす種々の要因を系統的な実験により調べる必要がある。

コロイド粒子の帯電状態の評価には、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、多価の対イオンや高分子電解質、界面活性剤がコロイド粒子に吸着した際の電気泳動移動度の測定が多くなされてきた。しかし、疎水性イオンが存在する際の混合電解質溶液中における電気泳動移動度の系統的な測定が十分に実施されてきたとは言い難い。

そこで本研究では、モデルコロイド粒子としてカルボキシ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、疎水性イオンを含む混合電解質溶液における電気泳動移動度の測定を行う。この結果から、疎水性イオンが存在するときのコロイド粒子の帯電状態を明らかにする。

## 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、ポリスチレンカルボキシラテックス (CL) 粒子 (直径 1.5  $\mu\text{m}$ ) を用いた。CL 粒子は疎水性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。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  $\text{Ph}_4\text{P}^+\text{Cl}^-$  溶液を使用した。 $\text{K}^+$  は 1 価の無機イオン、 $\text{Ph}_4\text{P}^+$  は疎水性であるフェニル基を持った 1 価の有機イオンである。pH 調整剤には HCl 溶液 と KOH 溶液を用いた。

**2.2 方法** イオン強度が 10、50 mM、混合比率  $X = [\text{Ph}_4\text{P}^+]/[\text{K}^+]$  ( $[\ ]$ : イオンのモル濃度) が  $X = 0$ 、0.01、0.1、0.5、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。

\*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

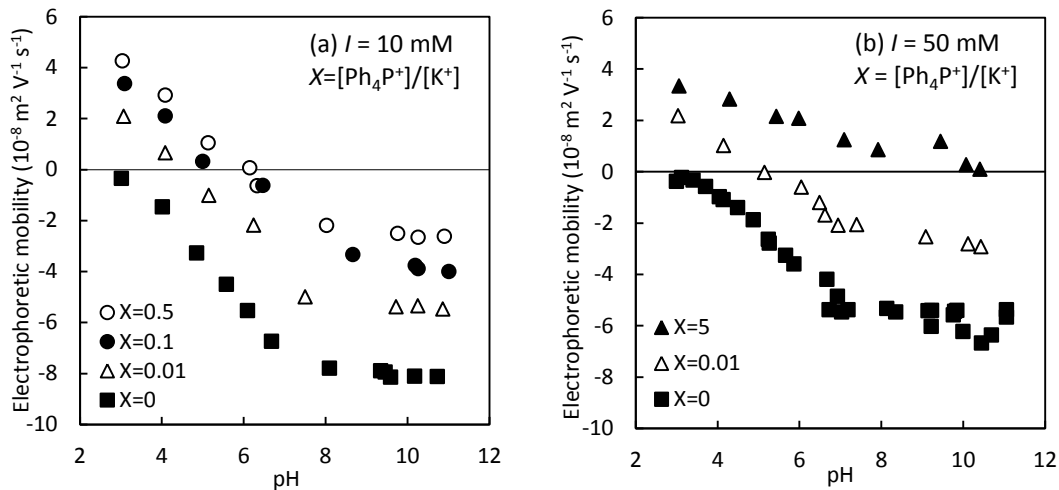
キーワード：土壌の物理化学的性質、コロイド・粘土

### 3. 結果と考察

Fig. 1 に電気泳動移動度の測定結果を示す。混合比率  $X=0$  (KCl のみの系) の条件では、電気泳動移動度は全ての pH 領域にて負の値を示し、pH の上昇に伴い絶対値が増加した。このことから、pH の増加に伴うカルボキシル基からのプロトンの解離によって、表面の負電荷量が増加したことが確認できる。一方、混合比率  $X=0.01$  以上 ( $\text{Ph}_4\text{P}^+\text{Cl}^-$  が含まれる系) では、低 pH 領域において荷電反転し電気泳動移動度が正の値を示した。これは、多価カチオンによる荷電反転の傾向とは異なっていた。この原因として、疎水性相互作用による  $\text{Ph}_4\text{P}^+$  イオンの吸着が挙げられる。CL 粒子表面はポリスチレンであるため疎水的である。そのため、疎水基を有する  $\text{Ph}_4\text{P}^+$  イオンとの疎水性相互作用によって、 $\text{Ph}_4\text{P}^+$  イオンが粒子表面に吸着し、粒子表面が正に帯電したと考えられる。一方、高 pH 領域では pH の増加に伴い、電気泳動移動度の絶対値は減少し、pH5~6 付近で荷電反転して負になった。これには 2 つの要因が考えられる。1 つ目は、プロトンの解離が進行したことで、吸着した  $\text{Ph}_4\text{P}^+$  イオンよりも表面の負電荷量が大きくなったことが挙げられる。高 pH で負電荷量が増加することは、混合比率  $X=0$  の結果から確認できる。2 つ目に、カルボキシル基の脱プロトン化によって粒子表面が親水的になり、 $\text{Ph}_4\text{P}^+$  イオンが吸着しにくくなることが考えられる。この結果より、カルボキシル基の脱プロトン化に伴い、粒子表面が正から負になることが示唆された。また、混合比率  $X$  が増加するほど、より高い pH で電気泳動移動度が正から負に変わった。なお、イオン強度 50 mM の混合比率  $X=5$  においては、全ての pH 領域で正の値を示した。以上から、高  $\text{Ph}_4\text{P}^+$  濃度であれば粒子表面の電荷量によらず、正になることが示された。

### 4. 結論

$\text{Ph}_4\text{P}^+$  イオンが存在する溶液では、低電荷において、疎水性表面と  $\text{Ph}_4\text{P}^+$  イオンの疎水基との疎水性相互作用によって、粒子表面に  $\text{Ph}_4\text{P}^+$  イオンが吸着し、粒子が正に帯電することが明らかになった。また、低  $\text{Ph}_4\text{P}^+$  濃度において、カルボキシル基の脱プロトン化に伴い、粒子表面の帯電が正から負に反転することが示された。



**Fig.1** KCl+ $\text{Ph}_4\text{P}^+\text{Cl}^-$  の混合電解質溶液におけるカルボキシルラテックス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 in a mixed electrolyte solution of KCl and  $\text{Ph}_4\text{P}^+\text{Cl}^-$ . Mixed molar ratios  $X = [\text{Ph}_4\text{P}^+]/[\text{K}^+]$  are 0, 0.01, 0.1, 0.5, and 5 from lower to upper lines.