

吸着性アニオンの存在下における異符号帯電コロイドのホモおよびヘテロ凝集
Homo- and hetero-aggregation of oppositely-charged particles
in the presence of adsorbed anions

○杉本 卓也*, ティアンチ カオ**, イシュタバシ スジラギ**, グレゴール トレファルト**,
ミシャル バーコベック**, 小林 幹佳***

Takuya SUGIMOTO*, Tianchi CAO**, Istvan SZILAGYI**, Gregor TREFALT**,
Michal BORKOVEC**, and Motoyoshi KOBAYASHI***

1. はじめに

栄養塩であるリンや毒性の高いヒ素は、溶存状態で陰イオンとして存在し、正に帯電した土中の粘土コロイドや金属氧化物に強く吸着し、コロイドとともに環境中を移動すると指摘されている。コロイドの移動特性は、凝集に伴う水理学的半径の増加に大きく左右される。そのため、物質の吸着をともなうコロイド粒子の凝集挙動の理解は、吸着された汚染物質等の輸送動態を把握する上で重要となる。

コロイド粒子の凝集は、粒子間に働くミクロな物理化学的相互作用に支配される。物理化学的相互作用力は、主に分子間力に由来する van der Waals 引力と、粒子の表面電荷に起因する静電力で構成される。特に、静電力はコロイド表面へのイオンの過剰吸着により、正味の電荷の符号が反転する電荷反転に強く影響される。正に帯電していたコロイド粒子が電荷反転して負電荷を帯びると、周囲の負電荷を持つ粒子との間に静電斥力を生じ、異符号に帯電した粒子間のヘテロ凝集が阻害される。したがって、一般に異なる粒子が混在する環境中でのコロイドの凝集挙動を理解するには、イオンの吸着をともなう同種粒子間の凝集であるホモ凝集と同時に、異なる粒子同士の凝集であるヘテロ凝集への理解が重要である。

そこで本研究では、まずモデルコロイドとして異符号に帯電した二種類のラテックス粒子を用い、リン酸やヒ素酸といった吸着性アニオンの存在下での各粒子の帯電状態を評価する。次いで、ブラウン拡散により衝突が起こる場において、各粒子のホモ凝集とヘテロ凝集速度の測定およびその理論解析を行う。最後に、ホモ凝集とヘテロ凝集の比較から、ヘテロ凝集の特徴を明らかにすることを目指す。

2. 試料と実験方法

2.1 試料 モデルコロイド粒子として、正に帯電したポリスチレンアミジンラテックス (AL) 粒子 (直径 300 nm)、負に帯電したポリスチレンサルフェイトラテックス (SL) 粒子 (直径 600 nm) を用いた。電解質溶液として、 KH_2AsO_4 溶液と KH_2PO_4 溶液を使用した。また、pH 調整剤には HCl 溶液を用い、試料を pH 4.5 に調整した。この pH は、解離平衡計算に基づき、ヒ素酸イオンとリン酸イオンがともに一価アニオンとして存在するように決められた。

2.2 実験方法 AL 粒子濃度が 0.66 mg/L、SL 粒子濃度が 7.4 mg/L となるように懸濁液を調製し、電解質濃度を系統的に変化させて実験を行った。まず、各電解質濃度でのコロイド粒子の帯電状態を評価するために、各粒子のゼータ電位を電気泳動移動度の測定とその理論解析により算出した。次に、凝集の進行をともなう粒子の流体力学的半径 $r_h(t)$ の増加を、多角静的動的同時光散乱装置 (ALV/CGS-F) により測定した。測定した $r_h(t)$ の時間変化率 dr_h/dt およびその角度依存性から、各粒子のホモ凝集とヘテロ凝集に対する安定度比 $W = (dr_h/dt)^f / (dr_h/dt)$ を算出した。ここで、上付き添え字 f は静電力

*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

**ジュネーブ大学 無機分析化学科 Department of Inorganic and Analytical Chemistry, University of Geneva

***筑波大学 生命環境系 Faculty of Life and Environmental Sciences, University of Tsukuba

キーワード：吸着性イオン、電気泳動移動度、ホモ・ヘテロ凝集

の影響が無視でき、粒子が van der Waals 引力のみで凝集する急速凝集領域 ($W = 1$) であることを意味している。一方、 $W > 1$ の場合は粒子間に静電斥力が働き凝集が阻害されていることを意味し、反対に $W < 1$ は静電引力により凝集が促進されていることを意味する。

3. 結果と考察

Fig.1 にアミジンラテックス(AL)粒子とサルフェイトラテックス(SL)粒子のゼータ電位(a, b)と、ホモ凝集(c, e)およびヘテロ凝集(d, f)の安定度比 W と塩濃度の関係を示す。記号は実験値、曲線は、Fig.1(a, b)ではフィッティング関数、Fig.1(c-f)ではゼータ電位の実験値に基づく安定度比の理論値を示す。Fig.1(b)より、SL 粒子は常に負に帯電しているのに対して、Fig.1(a)の AL 粒子の結果では、 KH_2PO_4 溶液中において、塩濃度の増加に伴いゼータ電位が減少し、ある濃度以上ではその符号が反転する電荷反転が観測された。これは H_2AsO_4^- イオンよりも H_2PO_4^- イオンが粒子表面に、より特異的に吸着されることを示している。次に、ホモ凝集の安定度比では、 KH_2AsO_4 溶液中の AL および SL 粒子(Fig.1(c))と、 KH_2PO_4 溶液中の SL 粒子(Fig.1(e))の安定度比が塩濃度の増加に伴い減少し、 $W = 1$ に収束していることが分かる。これは粒子周囲の塩濃度が増加し、電気的な遮蔽により静電斥力が減少したことを意味している。一方、Fig.1(e)の KH_2PO_4 溶液中の AL 粒子に対する結果では、ゼータ電位がゼロとなる塩濃度付近で $W = 1$ に近づいた後、電荷反転により表面の負電荷量が増加するため、AL 粒子間の静電斥力が回復し、安定度比が増加したことが分かる。次に、ヘテロ凝集の安定度比である Fig.1(d, f)を見ると、Fig.1(d)の KH_2AsO_4 溶液中では、AL 粒子が電荷反転せず、SL 粒子との静電引力により凝集が促進されるため、低濃度において安定度比が 1 より小さくなった。しかし、Fig.1(f)の KH_2PO_4 溶液中のヘテロ凝集では、AL 粒子が電荷反転により実質的に負電荷を帯びるため、SL 粒子との間に静電斥力が生じてヘテロ凝集が阻害され、安定度比が増加した。また、電荷反転の起こる塩濃度領域に着目すると、 KH_2PO_4 溶液中の AL 粒子のホモ凝集よりもヘテロ凝集の安定度比が大きくなっており、ヘテロ凝集がより遅くなることが明らかとなった。これは SL 粒子の負電荷量が、電荷反転した AL 粒子の電荷量よりも大きいため、AL 粒子同士よりも、AL 粒子と SL 粒子の間により大きな静電斥力が生じたためだと考えられる。さらに、以上の結果は、理論モデルにより良好に記述できた。

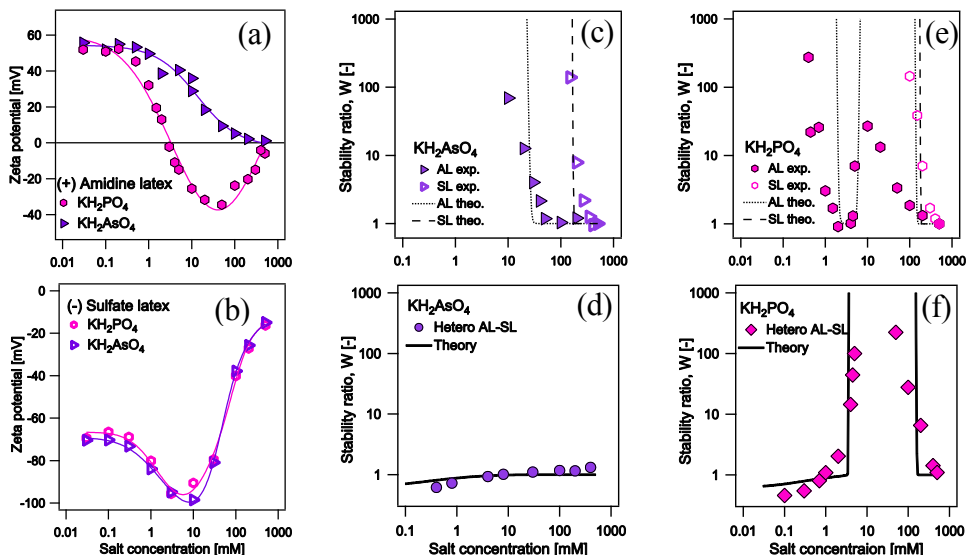


Fig.1 KH_2AsO_4 と KH_2PO_4 溶液中の(+)アミジンラテックス(AL)粒子と(-)サルフェイトラテックス(SL)粒子のゼータ電位(a, b)およびホモ凝集(c, e)とヘテロ凝集(d, f)の安定度比と塩濃度の関係。

The zeta potentials and home/hetero stability ratios W against salt concentration in solutions of KH_2AsO_4 and KH_2PO_4 . Symbols are experiments. In (a, b), lines are fitted curves. Dotted and broken lines in (c, e) are theory for AL and one for SL, respectively. Solid lines in (d, f) are theoretical values for hetero-aggregation.