

土壌へのラングミュア吸着式の適用 Application of the Langmuir adsorption equation to soils

石黒宗秀
Munehide Ishiguro

1. はじめに

ラングミュア吸着式は、固相への分子吸着の基本理論式であり、吸着サイトが全て均質である場合に適用される。単純な条件の理論式であるため、その適用により、吸着現象を物理的に解釈することができる。ここでは、土壌への適用例を示すとともに、更に単純な線形吸着式に帰着できること、その結果を汚染物質の移動予測に適用できることについて述べる。

2. ラングミュア吸着式

ラングミュア吸着式は、次式で表される。

$$q = \frac{QKC}{1+KC} \quad (1)$$

ここで、 q は溶質の吸着量、 Q は最大吸着量、 K は吸着定数、 C は溶質濃度である。溶質濃度が十分小さく、 $KC \ll 1$ ならば、ラングミュア式は、次の線形吸着式と同じになる。

$$q = QKC = K_d C \quad (2)$$

ここで、 K_d は分配係数と呼ばれる。

3. カオリナイトへの Sr^{2+} の吸着

カオリナイトへの Sr^{2+} の吸着実験結果を Fig.1 に示す。一定濃度の NaCl 溶液で、pH も一定であれば、 Sr^{2+} 濃度 \ll Na^+ 濃度において、ラングミュア式が実測値とよく一致している。 Sr^{2+} 濃度が小さい領域で、吸着等温線は直線となり、吸着量は濃度に比例する。この結果は、カオリナイトが均一の吸着サイトを持つことを示している。 Na^+ 濃度が大きくなると、吸着等温線は、右下へ移動して、 Sr^{2+} 吸着量が減少する。これは、 Na^+ との競合吸着と電場の遮蔽効果のためである。pH が低くなると、吸着等温線は下方へ移動して、 Sr^{2+} 吸着量が減少する。これは、変異荷電の電荷密度が減少するためである (Ning et. al, 2017)。

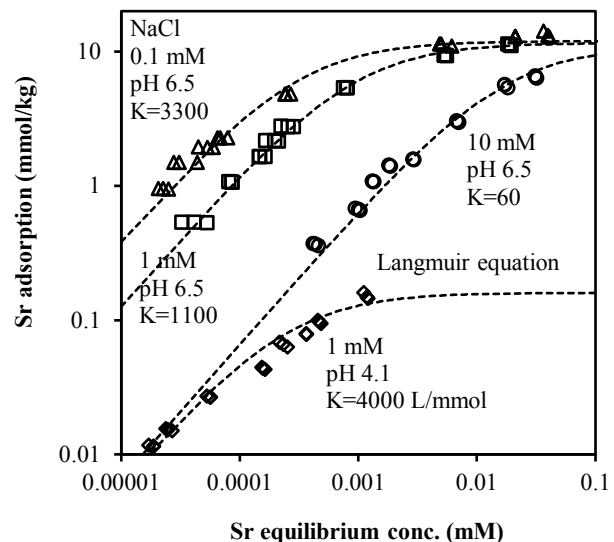


Fig.1 Measured Sr^{2+} adsorption (symbols) and calculated values by the Langmuir equation (dotted lines) on Kaolinite. (Modified from Ning et. al, 2017)

*北海道大学大学院農学研究院 (Research Faculty of Agriculture, Hokkaido University)

キーワード: 土壌, ラングミュア吸着式, ストロンチウム, 硫酸イオン

4. Sr²⁺の水に対する平均移動距離

Sr²⁺は、吸着のために、土壤中での移動が遅れる。一定濃度の Sr²⁺溶液を土壤中に流し続けた場合、水の平均移動距離 x_w に対して Sr²⁺の平均移動距離 x_s は小さくなる。その比 x_s/x_w は、質量保存則から、(2)式中の分配係数 K_d を用いて、次式で表せる。

$$\frac{x_p}{x_w} = \frac{\theta}{\rho K_d + \theta} \quad (3)$$

ここで、 θ は土壤中の体積含水率で、溶液浸透中に一定値を取る場合にこの関係が成立する。 ρ は土壤の乾燥密度である。Fig.1 からわかるように、Sr²⁺濃度が低い場合は K_d は一定値だから、 ρ と θ がわかれば、 x_s/x_w が決まる。Fig.1 の結果から求められる K_d を用いると、 x_s/x_w は、pH4.1, 1mMNaCl 溶液では 8×10^{-4} m/m, pH6.5, 10mMNaCl 溶液では 5×10^{-4} m/m, 1mMNaCl 溶液では 3×10^{-5} m/m, 0.1mMNaCl 溶液では 1×10^{-5} m/m となる。つまり、吸着の影響で、水が 1m 浸透する間に Sr²⁺は 0.01~0.5mm しか進まない (Ning et. al, 2017)。吸着量の多いアロフェンで同様の実験をすると、移動の抑制効果は更に大きくなり、pH6.5, 10mMNaCl 溶液では、水が 1m 浸透する間に Sr²⁺は 4 μ m しか進まない。

5. アロフェン質火山灰土への SO₄²⁻の吸着

アロフェン質火山灰土への SO₄²⁻の吸着等温線は、Fig.2 に示すように、2段階のラングミュア式によく一致する。つまり、強い吸着サイトと弱い吸着サイトの2種類の吸着サイトに分けることができる。強い吸着サイトは、内圈錯体の吸着、弱い吸着サイトは外圈錯体の吸着に対応すると考えられる。SO₄²⁻の濃度が高い領域では、Na₂SO₄沈殿が形成されて、多層吸着するため、BET 吸着式が適用できる (Ishiguro et al., 2006)。

吸着サイトが多様である場合、多段のラングミュア吸着式を適用し、吸着エネルギーの分布を仮定することにより、ラングミュア・フロインドリッヒ式に変換できることが示されている (Van Riemsdijk et al., 1987)。フロインドリッヒ式が土壤吸着に良く適用されるのは、多様な吸着サイトを持つ土壤の特徴の反映である。

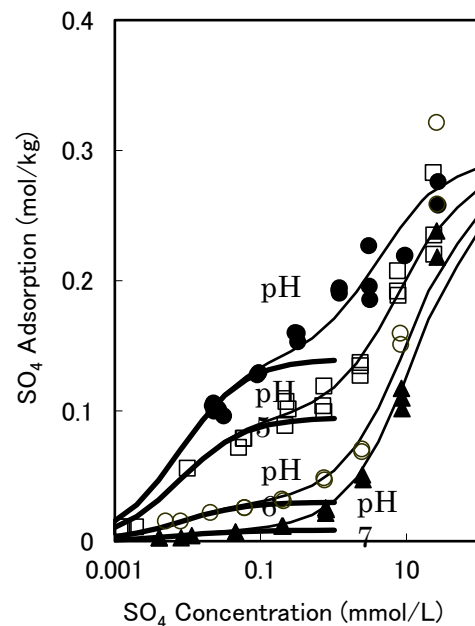


Fig.2 Measured SO₄²⁻ adsorption (symbols) and calculated two step Langmuir equation (thin lines) on allophanic Andosol. Thick lines are the calculated Langmuir equation for stronger adsorption sites (Modified from Ishiguro et. al, 2006)

【引用文献】

- Ning, Z., M. Ishiguro, L. K. Koopal, T. Sato and J. Kashiwagi: Strontium adsorption and penetration in kaolinite at low Sr²⁺ concentration, *Soil Sci. Plant Nutr.*, 63, 14-17, (2017)
- Ishiguro, M., T. Makino and Y. Hattori: Sulfate adsorption and surface precipitation on a volcanic ash soil (Allophanic Andisol), *J. Colloid and Interface Science*, 300, 504-510 (2006)
- Van Riemsdijk, W.H., L.K. Koopal and J.C.M. De Wit: Heterogeneity and electrolyte adsorption: intrinsic and electrostatic effects, *J. Agric. Sci.*, 35, 241-257 (1987)