

攪拌流中における異符号帯電コロイド粒子間のヘテロ凝集速度：電荷密度の影響 Heteroaggregation rates of oppositely charged colloids in a mixing flow: Charge density effects

○杉本卓也*, 小林幹佳*

Takuya SUGIMOTO* and Motoyoshi KOBAYASHI*

1. はじめに

水食により発生する濁水や土中を移動する間隙水中には、粘土鉱物や有機物、金属酸化物といった数 nm から数 μm のスケールの微細なコロイド粒子が混在している。これらのコロイド粒子は表面に電荷を持ち、吸着した汚染物質や栄養塩とともに環境中を移動することが指摘されている。そのため、環境中の物質移動を把握する上で、土や水環境中におけるコロイドの移動現象の理解が重要となる。

コロイドの移動は、粒子同士が互いに衝突して形成される凝集体のサイズに大きく左右される。コロイド粒子間の凝集は、粒子間に働く物理化学的相互作用に支配され、主に分子間力に起因するファンデルワールス引力と、粒子表面の電荷に由来する電氣的相互作用から成る。これまで、流れのないブラウン運動により凝集が駆動される場合においては、同種粒子間のホモ凝集および異種粒子間のヘテロ凝集について系統的な実験研究がなされてきた。しかしながら、実用上より重要となる流れの存在下においては、ヘテロ凝集の研究例は少なく、その理解は不十分である。

本研究では、異符号に帯電した 2 種類のコロイド粒子を混合し、転倒攪拌流中におけるヘテロ凝集速度を測定し、コロイド粒子間の相互作用を考慮した軌道解析に基づく理論モデルにより解析した。特に、表面の帯電状態を変化させた粒子の組合せを採用することで、粒子表面の帯電量が異符号帯電コロイド粒子間に働く電氣的引力を介して、ヘテロ凝集の促進に与える影響を明らかにすることを目的とした。

2. 試料と方法

2.1 試料 モデルコロイドとして、正に帯電したアミジンラテックス (AL) 粒子、負に帯電したサルフェイトラテックス (SL), カルボキシルラテックス (CL) 粒子を用いた。Table 1 に使用したコロイド粒子の直径、表面電荷密度、粒子濃度を示す。電解質溶液として、KCl 溶液を使用した。また、HCl 溶液を用いて pH 5 となるように試料を調整した。

2.2 方法 まず、コロイド粒子の帯電量を評価するために、KCl 濃度を系統的に変化させて、電気泳動移動度を測定し、その理論解析をおこなった。このとき、カルボキシルラテックスについては、表面のカルボキシル基の解離を考慮して帯電量を計算した。次に、凝集の進行にともなうコロイド懸濁液の吸光度の時間変化を分光光度計 (U-1800, Hitachi) により測定した。高塩濃度では、異種粒子間のヘテロ凝集と同種粒子間のホモ凝集が同時に起きるため、個別に同じ塩濃度における各粒子のホモ凝集速度を測定し、混合粒子系での凝集実験

の測定結果からホモ凝集の寄与を差し引き、異符号帯電コロイド粒子間のヘテロ凝集速度を算出した。ヘテロ凝集速度の理論値を、異符号に帯電した粒子間の物理化学的相互作用および流体相互作用を

Table 1 コロイド粒子の物性.

| 解離基 (電荷符号, 略称) | 直径 [μm] | 電荷密度 [mCm^{-2}] | 粒子濃度 N_0 [m^{-3}] |
|-------------------|-------------------------|-------------------------------|-----------------------------------|
| アミジン (+, 2.1AL) | 2.1 | +24 | 4.0×10^{12} |
| サルフェイト (-, 2.0SL) | 2.0 | -61 | 4.2×10^{12} |
| カルボキシル (-, 2.0CL) | 2.0 | -76 | 4.2×10^{12} |

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

キーワード：コロイド粒子，ヘテロ凝集，攪拌流，電荷密度

考慮した軌道解析法に基づいて計算した。このとき、代表的な流れ場として、単純剪断流と一軸伸長流を仮定して計算をおこなった。

3. 結果と考察

Fig. 1 に、使用した各粒子の電気泳動移動度と塩濃度の関係を示す。ここで、記号は実験値、曲線は理論値である。Table 1 に示した電荷密度の値を用いることで、電気泳動移動度の実測値と理論値が一致した。同じ電荷密度の値を用いて、コロイド粒子間の電氣的引力の計算をおこなった。Fig. 2 に電氣的な引力の影響がない高塩濃度における値で規格化したヘテロ凝集速度の値と塩濃度の関係を示す。図中の記号は実験値であり、上三角と下三角のそれぞれが異なる粒子の組合せを示す。実線と破線が剪断流を、点線と点破線が伸長流を仮定した計算結果である。実験値と理論値の両方において、塩濃度の減少による電氣的な引力の増加にともなって、ヘテロ凝集の促進効果が認められた。しかし、電荷密度が異なってもヘテロ凝集の促進に大きな差異は見られなかった。これは電氣的引力の作用下では、電荷密度の違いによる引力の大小よりも、塩濃度の減少にともなう引力の作用範囲の増加の影響がより重要であることを示している[1]。実験値と理論値の比較から、剪断流よりも伸長流の方が、塩濃度の減少によるヘテロ凝集の促進効果が弱く、実験値とより適合するという結果が得られた。

4. 結論

異なる電荷密度を有する粒子の組合せにおいても、低塩濃度で増加する電氣的引力によるヘテロ凝集の促進効果は同程度であった。すなわち、電荷密度の影響よりも、塩濃度の減少にともなう電氣的引力の作用範囲の増加がヘテロ凝集の促進において重要であることが明らかとなった。また、剪断流と比べて、伸長流を仮定した軌道解析に基づく理論値の方が実験値とよく一致した。これは、攪拌流中の凝集が起こるスケールでの平均的な流れは、伸長流によってより良好に近似しうることを示唆している。

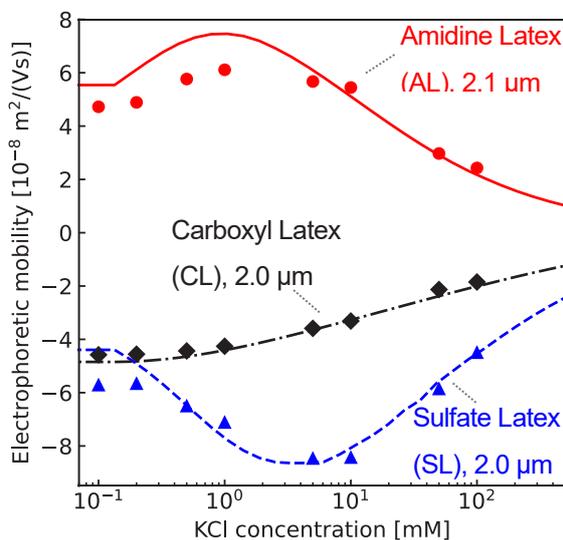


Fig.1 各コロイド粒子の電気泳動移動度の塩濃度依存性。記号は実験値、曲線は理論値を示す。計算には、Table 1 に示した電荷密度の値を使用した。

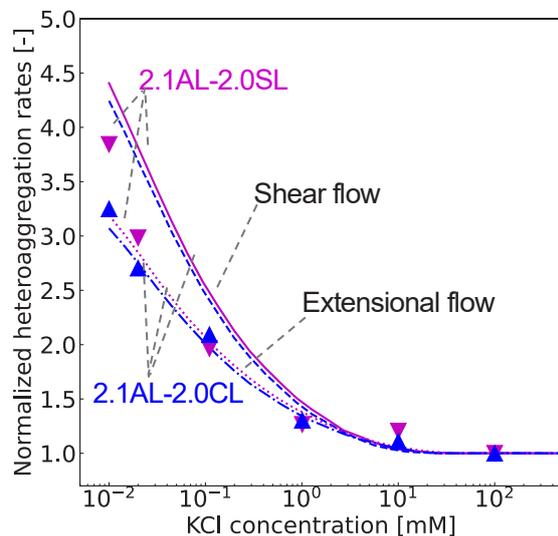


Fig.2 電氣的引力の影響がない条件での値で規格化されたヘテロ凝集速度と塩濃度の関係。記号は実験値、曲線は理論値を示す。

謝辞 本研究は JSPS 科学研究費助成 (19H03070, 21K14939) の補助を受けました。また、筑波大学足立泰久教授には、本研究に関して有益なご助言を賜りました。ここに記して謝意を表します。

[1] T. Sugimoto and M. Kobayashi, Colloids and Surfaces A, Vol.603, 125234, 2020.