

陽イオン交換反応が固液界面近傍におけるコロイド挙動に与える影響 Effects of Cation Exchange on Colloidal Particle Behavior near Solid-Water Interface

東陸太郎* 濱本昌一郎** 石田尚之*** 西村拓*

Rikutarō Higashi, Shoichiro Hamamoto, Naoyuki Ishida, and Taku Nishimura

1. はじめに

土壌中にはコロイド粒子が粘土鉱物、金属の酸化物・水酸化物、腐植など様々なかたちで存在する。また工業利用の過程でナノスケールの材料が、環境中に放出される機会が増加している。放出された人工ナノ粒子が汚染物質として作用したり¹、土壌中のコロイド粒子や人工ナノ粒子が、共存する他の汚染物質を表面に捕捉し、輸送担体として機能したりすることが知られている。このため、土壌中におけるナノ・マイクロ粒子の輸送特性、特に沈着・脱離プロセスの理解は非常に重要である。

これまでに多孔質媒体中のコロイド粒子挙動は、粒子・多孔質媒体の特性、流れ場の物理的・化学的性質など、さまざまな要因に影響されることが明らかにされてきた²⁻⁴。一方、多孔質媒体表面で生じる陽イオン交換反応に伴うコロイド粒子の挙動については、イオン交換と同時にコロイド粒子が脱離する報告^{5,6}とイオン交換時に脱離せず、その後のイオン強度の低下に伴い脱離する報告^{7,8}があり、一貫した結果が得られていない。

そこで本研究では、固液界面近傍で陽イオン交換反応が生じるときのコロイド粒子の挙動とそのメカニズムを明らかにすることを目的とし、原子間力顕微鏡 (AFM) による粒子表面間力測定及びマイクロ流路モデルを用いたコロイド輸送実験を行った。

2. 試料及び実験方法

2.1. AFM を用いた粒子表面間力の測定

AFM を用いて、水溶液中の粒子表面間力の測定を行った。試料には、表面を親水化した Si 基板と、粒径 6 μm のカルボキシラテックス (CL) 粒子をカンチレバーに付着させたコロイドプローブを用いた。実験条件は以下の 2 つである。10 mM の NaCl 水溶液、2 mM の CaCl_2 、 MgCl_2 、 ZnCl_2 水溶液の 4 種の溶液中でコロイド粒子が基板に接近または離れるときの力-距離曲線を取得した (実験 1)。2 mM の CaCl_2 水溶液 (溶液 A) 中で力-距離曲線を取得後、周囲の溶液を 10 mM の NaCl 水溶液または純水 (溶液 B) で交換したときの力-距離曲線を取得した (実験 2)。交換は A:B = 1:0, 3:1, 1:1, 1:3, 0:1 となるように段階的に行った。

2.2. マイクロ流路モデル実験

マイクロ流路モデルには長さ 60 mm、幅 1.4 mm、深さ 0.05 mm の流路があり、流路中央部には直径 0.2 mm のピラー (円柱) が 0.11 mm 間隔で設置した。溶液を一定の流量 0.50 $\mu\text{L min}^{-1}$ で注入し、マイクロモデルを光学顕微鏡のステージ上に置き、コロイド輸送の様子を直接観察した。2 mM の CaCl_2 水溶液 (NaHCO_3 添加により pH7.8 に調整ま

*東京大学大学院農学生命科学研究科 Graduate School of Agricultural and Life Sciences, The University of Tokyo

**北海道大学大学院農学研究科 Graduate School of Agriculture, Hokkaido University

***同志社大学理工学部 Faculty of Science and Engineering, Doshisha University

キーワード コロイド, 陽イオン交換, マイクロ流路, 原子間力顕微鏡

たは調整なし), ZnCl₂水溶液 (pH調整なし) 及び 10 mM の NaCl 水溶液 (NaHCO₃添加により pH7.8 に調整) に粒径 1 μm の CL 粒子を添加し, CL 懸濁液 (濃度 4.55 × 10⁷ 個 mL⁻¹) を作成した. 組成が CL 懸濁液と等しい電解質水溶液 (BG 水溶液) を通水した後, CL 懸濁液 (Phase 1), BG 水溶液 (Phase 2), 純水 (Phase 3) の順で通水した. 続けてピラー表面において陽イオン交換反応を生じさせることを想定し, 10 mM NaCl 水溶液を通水した (Phase 4). 最後に沈着した CL 粒子の回収のため純水を通水した (Phase 5). Phase 1, 3, 4, 5 の開始後, 溶液が流路内のピラー設置領域先頭に到達してから 10 分ごと (0-60 分) または 30 分ごと (60-180 分) に観察視野の写真を撮影し, 撮影画像中のピラー表面に沈着した粒子数の推移を観測した.

3. 結果と考察

表面間力測定の結果, Na 溶液では見られなかった CL 粒子と石英基板間の付着力が Ca や Zn 溶液で存在した. さらに, Ca 溶液から Na 溶液への溶液交換に伴い静電斥力が増大した (結果非掲載).

図 1 にマイクロ流路モデル実験で得られたピラー当たりの平均コロイド沈着個数を表す. Phase 1 の CL 粒子沈着過程における平均コロイド沈着量の増加率は, CL 沈着の効率を表す. 1 価の Na 溶液条件よりも 2 価の陽イオン溶液条件で沈着効率が上がったことや, 低 pH 条件の時に沈着効率が上がったことについて, CL 粒子と石英表面間に働く表面間力の測定と整合する結果が得られた.

Phase 3-5 において CL 粒子は沈着したままであった一方, 同じ条件のカラム実験⁹では, Phase 5 で沈着コロイド粒子の一部脱離がみられた. マイクロ流路内の間隙経路はカラムの間隙経路と比べて屈曲性が低いため水流に淀みが生じにくく, ピラー周囲の流体力学的な抗力が強くなる. そのためマイクロ流路内はコロイド沈着の生じにくい条件であったことが考えられる. このような条件下で沈着したコロイド粒子には, 陽イオン交換反応の影響を受けないほど強い引力が働いていた

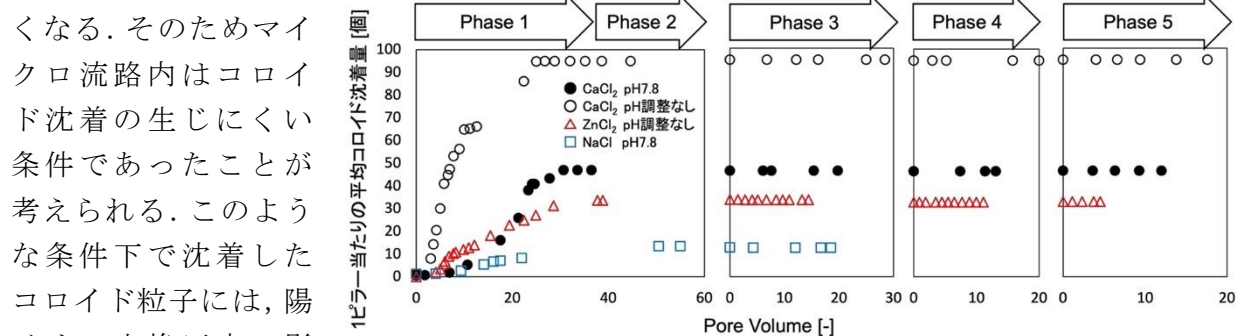


図 1 : 1 つのピラーに対する CL 粒子沈着数の推移

凡例は CL 懸濁液の電解質水溶液の主な化学性

Number of deposited CL particles per pillar

参考文献 1. Missaoui, W. N. *et al. Chem Biol Interact* **295**, 1–12 (2018). 2. Bradford, S. A. *et al. J Contam Hydrol* **82**, 99–117 (2006). 3. Torkzaban, S. *et al. J Contam Hydrol* **181**, 161–171 (2015). 4. Zhou, D. *et al. J Soils Sediments* **11**, 491–503 (2011). 5. Roy, S. B. *et al. Colloids Surf A Physicochem Eng Asp* **119**, 133–139 (1996). 6. Torkzaban, S. *et al. Environ Sci Technol* **47**, 11528–11536 (2013). 7. Bradford, S. A. *et al. J Environ Qual* **39**, 2040–2046 (2010). 8. He, J. *et al. Chemosphere* **235**, 643–650 (2019). 9. 東陸太郎 *et al. 土壌の物理性* **150**, 105–113 (2022).

謝辞 本研究はJSPS科学研究費助成(21H01424)の補助を受けた。