

豊浦砂のゼータ電位の解析と電荷の算出の可能性

Analysis of Zeta Potential and Possibility of Charge Evaluation of Toyoura Sand

○本荘雄太*, パムチエンダック*, 辻本陽子*, 小林 幹佳**, 足立 泰久**

○ Yuta Honjo, Tien Duc Pham, Yoko Tsujimoto, Motoyoshi Kobayashi and Yasuhisa Adachi

1 はじめに

土壌を構成する、土壌マトリクス(砂等)やコロイド(粘土、腐植物質等)の表面は一般に帯電している。そのため、土壌粒子の帯電に起因する静電的相互作用が、土壌中の輸送現象に影響を与える。したがって、土壌構成粒子の荷電特性を解析することは物質輸送において重要である。

粒子の荷電特性は、粒子表面近傍の電位を表すといわれるゼータ電位 ζ や表面電荷密度 σ_0 を算出することにより検討されてきた。通常、ゼータ電位の算出には電気泳動法、表面電荷密度の算出には電位差滴定法が用いられるが、粒径が比較的大きい砂等の粒子にはこれらの方法を適用することができない。そのため、土壌中のコロイド粒子に比べ、砂に対する荷電特性の解析例は少ない。

そこで本研究では、標準砂として広く用いられてきた豊浦砂のゼータ電位を流動電位法により算出し、その実験値を1pK Sternモデルにより解析することで、豊浦砂の荷電特性を調べた。また、クロマトグラフィー法による、豊浦砂の電荷の算出の可否を検討するため、豊浦砂充填カラムにおいてpHブレイクスルーカーブ(pH-BTC)を測定し、既往研究と比較した。

2 理論

2.1 流動電位法によるゼータ電位の算出

帯電した粒状試料を充填したガラスカラムに圧力勾配を与えて電解質溶液を流すと電位差が生じる。この電位差と圧力差からゼータ電位 ζ を算出できる。算出には、古典的な式である以下のHelmholtz-Smoluchowski式(HS式)が広く用いられる。

$$\frac{\Delta U}{\Delta P} = \frac{\varepsilon_r \varepsilon_0 \zeta}{\eta} \frac{1}{K_L} \quad (1)$$

ここで、 ΔU : 電位差, ΔP : 圧力差, $\varepsilon_r \varepsilon_0$: 誘電率, K_L : 電解質溶液の電気伝導度である。

2.2 1pK Sternモデルによる拡散層電位の解析

Hiemstraらは、シリカ微粒子について、表面電荷密度の実験値を1pK Sternモデルにより解析し、シリカの荷電特性を示すパラメータを報告した。1pK Sternモデルは、表面でのプロトンの吸着により荷電が発生すると仮定したモデルであり、Stern-Gouy-Chapmanモデルによって電気二重層の影響が組み込まれている。1pK Sternモデルを用いることで、任意のイオン強度及びpHにおける拡散層電位が計算できる。拡散層電位はゼータ電位と近い値を示すといわれている。

2.3 クロマトグラフィー法による表面電荷密度の推定

吸着媒粒子を充填したカラムに、濃度 c の溶液を流したときの溶質の時間的、空間的分布は移流分散方程式で記述される。溶質の吸着媒への吸着を考慮した1次元移流分散方程式は

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \rho \frac{\partial q}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - v \frac{\partial c}{\partial x} \quad (2)$$

* 筑波大学大学院 生命環境科学研究科 (〒305-8572 茨城県つくば市天王台 1-1-1)

** 筑波大学 生命環境系 (〒305-8572 茨城県つくば市天王台 1-1-1)

Key words: 豊浦砂, ゼータ電位, 1pK Sternモデル

となる．ここで， x : カラム流入口からの位置， t : 時間， ρ : 1 ポアボリューム当たりの吸着媒の質量， q : 単位吸着媒質量当たりの吸着量， D : 分散係数， v : 間隙流速である．吸着が起こらない条件下において，式 (2) の左辺第二項は無視でき， $c(x, t)$ は解析的に解くことができる．

また，カラムに流す溶液の pH を切り替えた際のカラム流出液の pH の時間変化 (pH-BTC) は，濃度を水素イオン濃度と水酸化物イオンの差 $c = [\text{H}^+] - [\text{OH}^-]$ としたときの移流分散方程式によって支配され，このときの吸着量は，表面電荷の増減に寄与すると考えられる．したがって，実験によって得られた pH-BTC により，電荷を pH の関数として算出できる [2]．

3 実験方法

3.1 ゼータ電位の算出

ゼータ電位測定装置 ZetaCAD を用いた．精製した豊浦砂 5.5 g をセルに充填し，溶液を流した際に発生する充填層前後の電位差と圧力差，溶液の電気伝導度を測定し，式 (1) を用いてゼータ電位を算出した．電解質溶液はイオン強度 $I = 10^{-3}$ ， 10^{-4} M に調整した NaCl 溶液を用い，HCl，NaOH で pH を系統的に変化させた．

3.2 pH-BTC の測定

精製した豊浦砂を長さ 35cm のカラムに充填した．まず非吸着質として $I = 10^{-3}$ M の NaNO_3 溶液を 1mL 注入し，排出口に接続した分光光度計により波長 220nm の吸光度を測定することで， NO_3^- 濃度を求めた．Fig.1 のように，式 (2) の吸着を無視した解析解を，得られた NO_3^- 濃度の時間変化にフィッティングすることで D ， v を求めた．次に，ある pH に調整した $I = 10^{-3}$ M の NaCl 溶液をカラムへ流入させた．十分に流した後，流入させる溶液を別の pH に調整した $I = 10^{-3}$ M の NaCl 溶液に切り替えた．流出口に pH 電極を接続し，pH-BTC を得た．

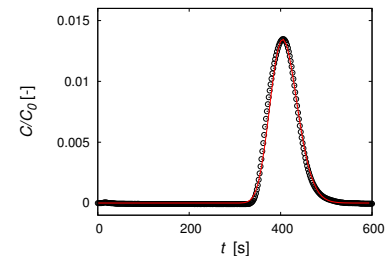


Fig.1: NO_3^- の BTC の実験値 (記号) と吸着を無視した式 (2) の解析解 (曲線) Experimental data and analytical solution of NO_3^- concentration.

4 結果と考察

Fig.2 に $I = 10^{-3}$ ， 10^{-4} M での豊浦砂のゼータ電位を pH の関数として記号で示す．図の通り，豊浦砂はいずれの pH においても負に帯電し，pH の上昇に伴いゼータ電位の絶対値は大きくなる．この傾向はシリカのゼータ電位の pH 依存性と定性的に一致している [3]．しかし，Hiemstra らがシリカについて報告したパラメータを 1pK Stern モデルに入力して求めたシリカの拡散層電位の計算値は，豊浦砂のゼータ電位の実験値と一致しなかった．これより，豊浦砂の荷電特性が純粋なシリカ粒子とは定量的に異なることが示唆された．

吸着を無視した pH-BTC の計算値と比べると，実験値は pH の変化速度が小さかった．pH-BTC の形状は，Bürgisser らが石英砂において報告した結果と同傾向であり，水素イオンの吸着が示唆された．よって，pH 破過曲線の測定により豊浦砂の電荷の算出は可能と考えられる．

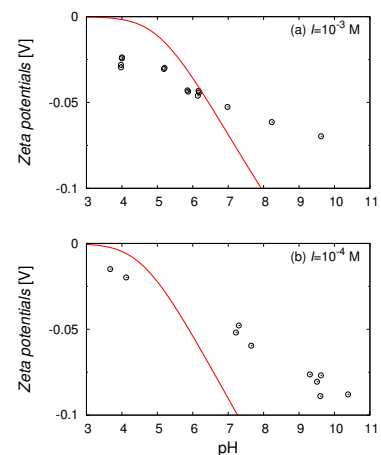


Fig.2: 豊浦砂のゼータ電位の実験値 (記号) とシリカの拡散層電位の計算値 (曲線) Experimental zeta potential of Toyoura sand and calculated diffuse layer potential of silica.

参考文献

- [1] T. Hiemstra, J. C. M. de Wit, and W. H. van Riemsdijk (1989) *J. Colloid and Interface Sci.*, 133 105-117
- [2] C. S. Bürgisser, A. M. Scheidegger, M. Borkovec, and H. Sticher (1994) *Langmuir* 10, 855-860
- [3] M. Kobayashi, F. Juillerat, P. Galletto, P. Bowen, and M. Borkovec (2005) *Langmuir* 21, 5761-5769