

# アロフェンフロックに対するナノ粒子測定技術の適用

## Application of nanoparticle measurement methods to allophane flocs

○増田浩太郎\*・小林幹佳†

Kotaro Masuda\*・Motoyoshi Kobayashi†

### 1. 背景

粘土粒子などの土壌コロイドの移動現象を解明するためには、コロイドの大きさや数、構造等の物性を明らかにする必要がある。

日本に広く分布する火山灰由来の土壌には、粘土鉱物のアロフェンが存在する。アロフェンの単粒子は直径数 nm の多孔質な中空球であるという構造モデルが提案されているが、水溶液中では単粒子が不可逆的に凝集したフロック(凝集体)構造をとることが知られている。しかしアロフェンのフロックは数百 nm と小さく、懸濁液中のフロックの大きさや数、構造の評価は困難とされている。

近年、ナノ粒子のブラウン運動を自動追尾して拡散係数を測定し流体力学的径と数濃度を測定する手法(NTA, Nanoparticle Tracking Analysis)や、ナノポアと呼ばれる小孔にナノ粒子を通過させた際の電気抵抗を測定することで体積相当径と数濃度を求める手法(TRPS, Tunable Resistive Pulse Sensing)が確立された。しかしこれらの手法のアロフェンフロックに対する適用例は見当たらない。そこで本研究では、NTA、TRPS のアロフェンフロックに対する適用性を調べることを目的とした。

### 2. 天然アロフェンの分離・精製

岩手県北上地域で採取した軽石からアロフェンを分離・精製し実験に使用した。粒子密度を  $2.6 \text{ g/cm}^3$  とし遠心分離を行い、ストークス径  $0.2 \text{ }\mu\text{m}$  以下の画分を採取した。得られた懸濁液に NaCl を加えてイオン交換、沈降濃縮し、透析により脱塩した。精製したアロフェンは透過型電子顕微鏡により同定し、炉乾法により濃度を測定した。濃度は  $9.9 \text{ mg/g}$  であった。

### 3. ナノ粒子測定技術の適用

#### 3.1. 方法

ナノ粒子測定技術として NTA、TRPS に加え、従来の粒度分布測定手法である動的光散乱法(DLS, Dynamic Light Scattering)とレーザー回折法(LD, Laser Diffraction)を用いた。測定サンプルは精製したアロフェンと、単分散な剛体球粒子である標準ポリスチレンラテックス(PSL)粒子(平均径  $170 \text{ nm}$ 、数濃度  $1.0 \times 10^{13}/\text{mL}$ )とした。また DLS、LD における屈折率は、アロフェンでは  $1.7$ 、PSL 粒子では  $1.6$  とした。

#### 3.2. 結果と考察

PSL 粒子の粒径分布の測定結果を図 1 に示す。NTA と TRPS ではほぼ同等の粒径分布が得られた。DLS では他の測定手法による分布よりも幅が広くピークが少し小さくなる傾向を示した。また数濃度は NTA では  $6.96 \times 10^{12} \sim 9.06 \times 10^{12}/\text{mL}$ 、TRPS では  $5.65 \times 10^{12} \sim$

---

\*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、†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・粘土

7.85×10<sup>12</sup>/mL となった。PSL 粒子に対しては概ねすべての手法で同等の結果が得られた。

アロフェンの測定結果を図 2 に示す。TRPS では、十分に安定した電気抵抗を得ることができたナノポアの測定可能範囲が 320 nm 以上であったため、図 3 に NTA の測定結果との数濃度による比較を示した。数濃度は、NTA では 8.5×10<sup>11</sup>~1.6×10<sup>12</sup>/mL、TRPS では 4.69×10<sup>10</sup>/mL であり、両者は大きく異なった。

アロフェンの測定では、測定手法により明らかに異なる粒径分布となった。また NTA、TRPS をアロフェンフロックに適用し何らかの情報を得ることができた。その中で NTA は粒子のブラウン運動を一つ一つ追尾し測定中目視での確認ができるため、測定結果を最も受け入れやすい。しかし、非球体で多孔質であるアロフェンフロックに対しては、ピントのずれや回転により、一粒子の散乱光を複数の粒子としてカウントしてしまう事があった。NTA においては測定する位置、閾値の設定などの検討が必要である。

DLS、LD の測定結果は NTA に比べ小さな粒径にピークを示した。どちらも剛体球粒子を仮定しているため、多孔質な非球体であるアロフェンに対しては、ブラウン運動を直接測定する NTA よりも小さくピークが出たと考えられる。また LD は粒子の屈折率に結果が大きく左右されるが、アロフェンフロックの屈折率は正確にはわかっていないことも考慮すべきである。

TRPS で測定された 320 nm 以上のアロフェンの数濃度は、NTA に比べ非常に低い。また他の測定手法でピークが出た粒径範囲は、今回 TRPS で使用したナノポアでは測定できなかった。このためより小さな粒子を測定できるナノポアの適用を検討する必要がある。

#### 4. 結論

NTA、TRPS をアロフェンフロックに適用し粒径の情報を得ることができた。今後は最適な測定条件の探索が必要となる。

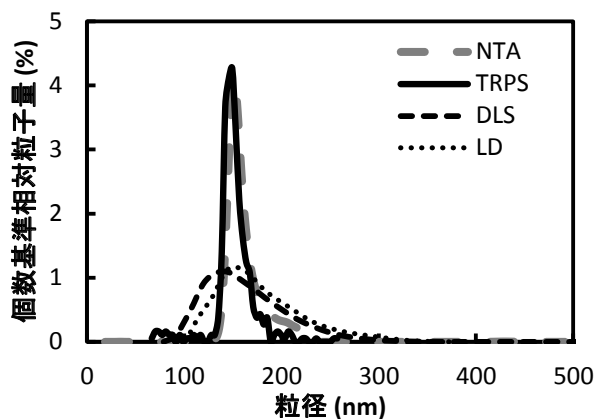


図 1 PSL 粒子の粒径分布  
Size distribution of PSL particles

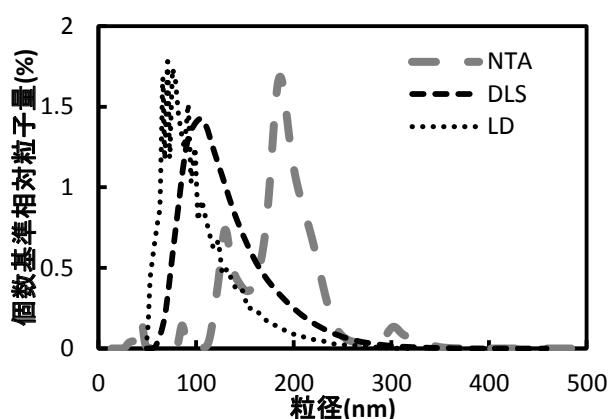


図 2 アロフェンの粒径分布  
Size distribution of allophane floccs

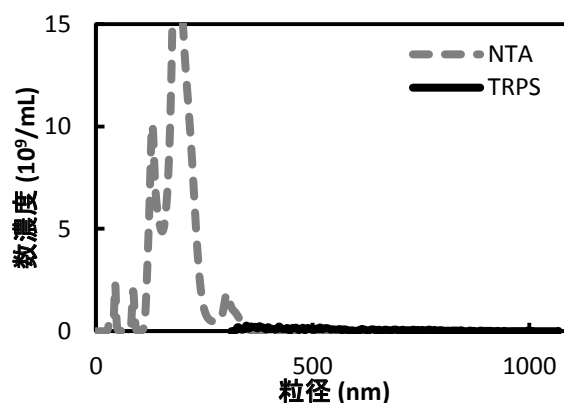


図 3 NTA と TRPS の数濃度による比較  
Comparison of number concentrations measured by NTA and TRPS