

様々なイオン種の存在下におけるアロフェンの臨界凝集イオン強度 Critical Coagulation Ionic Strength of Allophane in the Presence of Various Ionic Species

○小林幹佳*, Li Maolin**, 杉本卓也*, 山下祐司*

○ Motoyoshi KOBAYASHI*, Maolin LI**, Takuya SUGIMOTO*, Yuji YAMASHITA*

1. はじめに

粘土などのコロイド粒子の分散・凝集は、土壌の透水性や受食性、濁水の浄化や環境中での物質の輸送や運命予測といった課題に関わる重要なトピックである。一般に、コロイド懸濁液に電解質を加えると、コロイド粒子周りの電気二重層が圧縮され、粒子間の電気二重層斥力が弱まり、ファンデルワールス引力により凝集が引き起こされる。コロイド粒子の分散凝集を評価する指標として、臨界凝集濃度あるいは臨界凝集イオン強度があげられる。臨界凝集濃度（臨界凝集イオン強度）は、粒子間に作用する電気二重層斥力が消失する最低限の電解質濃度（イオン強度）として定義される。

臨界凝集濃度は、粒子表面とは反対符号に帯電した対イオンの価数に強く依存する。これをシュルツ・ハーディー則という。この実験則は後に、Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek (DLVO) の理論により説明されたとされている。しかし、(1) DLVO 理論ではイオンを点電荷として扱うために価数以外のイオンの個性を考慮できないのに対して、臨界凝集濃度がイオン種に依存することや、(2) DLVO 理論に基づくシュルツ・ハーディー則の説明において仮定される条件が実際には満たされない、といった問題点が指摘されている。これらの問題点を踏まえた上での粘土・コロイドの分散・凝集に対する DLVO 理論の適用性は十分に議論されていない。

本研究では、火山灰土中の代表的な粘土であるアロフェンの分散・凝集に対する DLVO 理論の適合性を検討した。具体的には様々なイオン種の存在する条件で臨界凝集イオン強度をもとめ、DLVO 理論による計算値と比較し妥当性を議論した。

2. 方法

2.1 実験材料

岩手県北上市で採取した軽石から、アロフェンを分離・精製して使用した。イオンの

* 筑波大学生命環境系、** 筑波大学理工情報生命学術院/ キーワード：粘土・コロイド、分散・凝集、DLVO 理論

個性がアロフェンの帯電と分散凝集に及ぼす影響を検討する観点から、水和エネルギーの異なる一価の陰イオン、一価から四価まで異なる価数を持つ陰イオン、特異的な吸着が予想されたオキシアニオンを含む電解質を採用した。

2.2 実験方法

様々な電解質水溶液中におけるアロフェンの帯電と凝集挙動を電気泳動光散乱法と時間分解動的な光散乱法により評価した。実験では、pHと電解質濃度を変数とした。実験結果から、有効表面電荷密度と安定度比を求め、安定度比からさらに臨界凝集イオン強度を定めた。

2.3 臨界凝集イオン強度とDLVO理論

DLVO理論によると、粒子周りの電位が低い条件では、臨界凝集イオン強度 I_c と表面電荷密度 σ との間には

$$I_c = \frac{\varepsilon_r \varepsilon_0 k_B T}{2e^2 N_A} \left(\frac{24\pi\sigma^2}{H \exp(1)\varepsilon_r \varepsilon_0} \right)^{2/3} \quad (1)$$

の関係がある。ここで、 $\varepsilon_r \varepsilon_0$ は媒体の誘電率、 $k_B T$ は熱エネルギー、 e は電気素量、 N_A はアボガドロ数、 H はファンデルワールス引力の尺度であるハマカー定数である。式(1)と実験結果を比較することで、DLVO理論の妥当性を考察した。

3. 結果と考察

図1は、水和エネルギーの異なる種々の一価陰イオンの存在下で得られた、アロフェンの臨界凝集イオン強度と表面電荷密度の絶対値の関係を示している。図の通り、実験値(記号)と式(1)による計算値(線)はよく一致している。同様の結果は、価数の異なる陰イオンやオキシアニオンを採用した実験でも確認された。このことは、アロフェンの分散・凝集の議論において、DLVO理論が十分に有用であることを支持している。

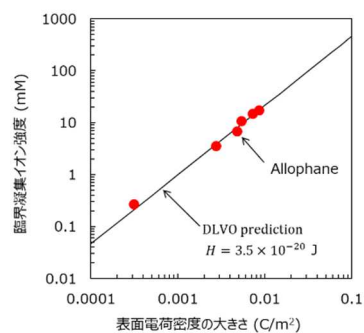


図1 異なる一価の陰イオン種の存在下で得られた臨界凝集イオン強度と表面電荷密度の大きさ。

4. おわりに

アロフェンの臨界凝集イオン強度と電気泳動移動度を様々なイオン種の存在下で調べた。その結果、電気泳動による表面電荷の評価を伴うDLVO理論が、アロフェンの分散・凝集に対して極めて有効であることが確認された。