

## 土壌と界面電気現象

### 4. 表面電荷の測定とモデル

小林幹佳  
筑波大学生命環境系

キーワード 酸塩基滴定, 電気泳動, 酸解離定数, 電気二重層, ボルツマン分布

#### 1. はじめに

前回までの本講座1~3(石黒, 2013; 鈴木・石黒, 2013; 小林ら, 2014)において紹介されたように, 土の中のコロイド粒子の電荷はpHやイオン強度によって変化する. これはpHの変化, すなわち, プロトン濃度の変化により, 電荷の起源となる表面の解離基に結合・解離するプロトンの量が変化するためと考えられる. 本稿では, まず, プロトンの結合・解離による電荷の発生機構について整理する. 続いて, pHによって変化するコロイド粒子の表面電荷密度を評価する方法の一つとして, 酸塩基滴定法を紹介する. 次に, 帯電挙動を記述する理論的モデルについて解説する. そこではモデルによる解析の具体的な適用例として, カルボキシル基を有するラテックス, シリカ(ケイ素酸化物), ヘマタイト(酸化鉄)を取り上げる. これらは, 大きさの揃った球状の粒子を合成することができる. また, 類似の帯電特性は土のコロイドにおいても認め得ることから, 土のコロイド成分のモデルとして捉える事ができるであろう. 理論的モデルとしては, 酸解離定数と電気二重層モデルに基づく1pKモデルを紹介する. モデルの適用性を, 表面電荷密度と電気泳動移動度の実験値とモデル計算値とを比較することで議論する. なお, 電気泳動を含む界面動電現象については本講座の3(小林ら, 2014)を参照されたい.

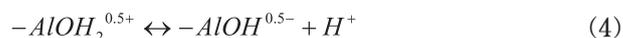
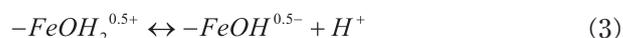
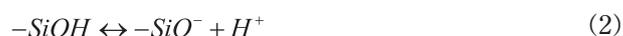
#### 2. プロトンの解離・結合による帯電機構

土の中の有機物のようにカルボキシル基を持つ物質は, 水中では以下の解離反応



により, プロトンを放出して負電荷を持つ. 式(1)から, プロトン濃度が低下する, すなわち, pHが増加すると, 解離するカルボキシル基の割合は増加し, 物質の負電荷の量が増加することが理解できる. 負電荷の量とpHの関係は, カルボキシル基の酸解離定数に依存する. 4章において, カルボキシル基を有するコロイドの帯電挙動について, Behrens *et al.* (2000)の研究結果をもとに議論する.

酸化鉱物の帯電についても同様にプロトンの解離に基づいて考えることができる(Hiemstra *et al.*, 1989a, b). 酸化鉱物のうちケイ素の酸化物であるシリカについて考えると, シリカを構成するSi<sup>4+</sup>の電荷は, まわりの4つの酸素との結合に4/4=1ずつ配分されている. 水酸化鉄, 水酸化アルミニウムの場合には, 金属イオンの電荷はどちらも3+(Fe<sup>3+</sup>, Al<sup>3+</sup>)であり, OHとの配位数は6であるので, 結合あたりでは0.5+が配分される. ケイ素酸化物の内部ではOが2つのSiと結合して安定となり, 鉄やアルミニウムの水酸化物ではOHが2個の陽イオンと結合することで安定となる. しかし, 表面では結合できる陽イオンが不足する. 陽イオンの不足分を補うため, 以下のように水中のプロトンを引き付ける.



カルボキシル基の場合と同様に, 電荷がプロトンの濃度, つまりpHに依存することが理解できる. 4章において, シリカ, ヘマタイトの帯電挙動についてKobayashi *et al.* (2005a,b), Schudel *et al.* (1997)の研究に基づいて議論する.

上述のようにプロトンの結合・解離の度合いはその物質に固有の酸解離定数によって表わされる. 溶存している低分子物質と異なり, コロイド粒子や高分子電解質のプロトンの解離は, まわりの電解質濃度に強く依存する. そのためコロイド状物質の酸解離定数は見かけ上イオン強度に依存する. イオン強度の影響は電気二重層モデルを適用する

Motoyoshi KOBAYASHI: Soil and related interfacial electric phenomena. 4. Measurement and modeling of surface charge

305-8572 つくば市天王台1-1-1

2013年12月30日受付・2014年1月17日受理

日本土壌肥科学雑誌 第85巻 第3号 p.259~264 (2014)

ことで取り除くことができ、表面固有の1つの酸解離定数で帯電挙動を議論できるようになる。

### 3. 酸・塩基滴定による表面電荷密度の測定

電荷を持ったコロイド粒子を含む懸濁液に酸やアルカリを加えてpHを変化させ、コロイド懸濁液を酸塩基滴定する。この時、懸濁液内部では電気的中性により、

$$X = C_a - C_b = C_{coll}Z + \frac{10^{-pH}}{\gamma_{H^+}} - \frac{10^{-pK_w + pH}}{\gamma_{OH^-}} \quad (5)$$

の関係が成り立つ。ここで  $C_a$  と  $C_b$  はそれぞれ酸・アルカリを加えてあるpHになった時の酸・アルカリの濃度、 $pK_w = -\log_{10}K_w = 14$  であり ( $K_w$  は水のイオン積)、 $C_{coll}$  はコロイドの濃度、 $Z$  は単位コロイド当たりの荷電量、 $\gamma_{H^+}$ 、 $\gamma_{OH^-}$  は活量係数である。同様の液についてコロイド粒子を除いて空 (ブランク) 滴定する場合、

$$X' = C'_a - C'_b = \frac{10^{-pH}}{\gamma_{H^+}} - \frac{10^{-pK_w + pH}}{\gamma_{OH^-}} \quad (6)$$

と書ける。ここで' は空滴定を意味する。式 (5), (6) より、あるpHでの  $X$  と  $X'$  の差から、その時の電荷の濃度  $C_{coll}Z$  が求められる。ここで、コロイドの濃度と比表面積が既知であれば、表面電荷密度を求めることができる。

測定においては、式 (5) で考慮されているイオン性物質以外の物質が懸濁液に混入することを避ける必要がある。そのため、コロイド懸濁液を透析等により精製すること、炭酸イオンの混入を防ぐため脱気後は大気との接触を避けること、対象とするコロイドの溶解を避けること、に注意が払われる。また、コロイド粒子表面のプロトンの解離はpHだけでなく周囲の電解質濃度にも依存するので、滴定中に電解質濃度が大きく変化しないように制御する必要がある。酸塩基滴定実験の詳細や注意点については、高分子学会高分子実験学編集委員会 (1978)、小笠原ら (1996)、Szekeres and Tombácz (2012) の文献等が参考になる。

### 4. 帯電挙動の理論的モデルとその適用

#### 1) カルボキシルラテックスの帯電挙動

表面にカルボキシル基 (-COOH) を有するラテックス (CL) 粒子は、プロトンの解離反応



により、負の表面電荷を持つ。式 (7) の反応式が表面において生じていることがポイントとなるので、表面のプロトンには  $H_3S^+$  のように下付きの添え字  $S$  を付けている。表面のプロトン濃度が高くなるとプロトンの結合により表面電荷は失われる。一方、プロトン濃度が低下すれば表面の負電荷量は増加する。粒子表面でのプロトンの活量  $a_{H^+}^S$ 、脱プロトン化した解離基の表面濃度  $[-COO^-]$ 、プロトン化した解離基の表面濃度  $[-COOH]$  の関係は、質量作用

の法則により

$$\frac{a_{H^+}^S [-COO^-]}{[-COOH]} = K = 10^{-pK} \quad (8)$$

と表わされる。ここで、角括弧 [ ] は表面濃度 (単位面積あたりの解離基の数) である。式 (8) 中の酸解離定数  $K = 10^{-pK}$  がプロトンの解離しやすさの程度を表している。表面電荷密度  $\sigma$  は解離したカルボキシル基に起因するので、電気素量を  $e$  として

$$\sigma = -e[-COO^-] \quad (9)$$

と書ける。表面にある全カルボキシル基はプロトン化したカルボキシル基か脱プロトン化したカルボキシル基のどちらからであり、その濃度  $\Gamma_T$  は次式のように与えられる。

$$\Gamma_T = [-COO^-] + [-COOH] \quad (10)$$

$\Gamma_T$  によって最大電荷密度が決まる。

表面近傍にあるプロトンは、表面から十分離れたバルクでのエネルギーを基準 (=0) とすると、表面電位  $\Psi_0$  の影響により静電エネルギー  $e\Psi_0$  の分だけ異なるエネルギーを持つようになる。エネルギーが低下すればプロトンは表面に濃縮され、増加すればプロトン濃度は低下する。そのため、表面でのプロトンの活量  $a_{H^+}^S$  はバルクでのプロトンの活量  $a_{H^+} = 10^{-pH}$  とは異なるようになる。本講座の2 (鈴木・石黒, 2013) において化学ポテンシャルの考察から示された、いわゆるボルツマン分布に従えば、表面とバルクでのプロトン活量は

$$a_{H^+}^S = a_{H^+} \exp\left(\frac{-e\Psi_0}{k_B T}\right) \quad (11)$$

と結び付けられる。ここで  $k_B$  はボルツマン定数、 $T$  は絶対温度である。表面の存在が解離反応に与える効果のうち、静電的な効果は式 (11) により考慮される。

表面電位  $\Psi_0$  と表面電荷密度  $\sigma$  の関係は、拡散電気二重層理論が適用できるとすると、Gouy-Chapman (GC) の理論により与えられる。この関係は、KCl や  $NaNO_3$  のような1:1型の対称電解質溶液中においては次式のように書ける。

$$\sigma = \left(\frac{2\varepsilon_r \varepsilon_0 \kappa k_B T}{e}\right) \sinh\left(\frac{e\Psi_0}{2k_B T}\right) \quad (12)$$

ここで  $\varepsilon_r \varepsilon_0$  は誘電率、 $\kappa$  はDebye長の逆数であり電解質の数濃度を  $n$  として

$$\kappa = \left(\frac{2e^2 n}{\varepsilon_r \varepsilon_0 k_B T}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (13)$$

で与えられる。式 (12) により、懸濁液の電解質濃度の影響が考慮される。

酸解離定数  $pK$  と解離基の濃度を知り、式 (8) - (12) からなる非線型連立方程式を数値的に解くことにより、任

意の pH, 電解質濃度  $n$  での表面電荷密度, 表面電位を計算することができる. 以上の理論モデルは 1つの  $pK$  値と電気二重層の GC 理論を使用していることから, 1  $pK$ -GC モデルと呼ばれる.

図 1, 2 にはそれぞれ CL 粒子の表面電荷密度と電気泳動移動度 (EPM) が示されている. 図中の記号は Behrens *et al.* (2000) による実験値である. どちらの図からも, 表面が負に帯電していること, 電荷と EPM の絶対値が pH の増加とともに増加すること, 電荷・EPM と pH の関係が電解質濃度に依存していることがわかる. 図 1 からは, 電解質濃度の増加により電荷と pH の関係が低 pH 側にシフトし, 見かけの  $pK$  が小さくなるように見える. また, pH=9 付近になると, 電解質濃度によらず, 電荷の絶対値は飽和するように見える. これは, すべてのカルボキシル基がプロトンを解離したことに相当する. 図 2 から EPM の絶対値は電解質濃度が高くなると小さくなることからわかる. 電解質濃度の増加により拡散電気二重層が圧縮され, ゼータ電位が低下したためと解釈できる.

図 1 の曲線は 1  $pK$ -GC モデルによる計算値である. 計算においては, 実験値と良くフィットするように,  $\Gamma_T=0.6 \text{ nm}^{-2}$ ,  $pK=4.9$  が使用されている. 前者は最大電荷密度により決まり, 後者は負荷電量が増加する立ち上がり付近の pH が一致するように決められる.

図 2 の曲線で示された EPM の計算値はゼータ電位  $\zeta$  から緩和効果を考慮した理論 (Ohshima *et al.*, 1983) により求められた値である. 入力値として必要となる  $\zeta$  は, 1  $pK$ -GC モデルにより求めた  $\Psi_0$  の値から, 拡散電気二重層の GC 理論

$$\zeta = \frac{4k_B T}{e} \operatorname{arctanh} \left[ \tanh \left( \frac{e\Psi_0}{4k_B T} \right) \exp(-\kappa x_s) \right] \quad (14)$$

により, 表面からすべり面までの距離  $x_s$  を 0.25 nm とし計算されたものである. すべり面までの距離 0.25 nm は水和イオンの大きさ (大瀧, 1990) とオーダーとしては一致しており, 妥当な値と考えられる. 図の通り, 計算結果は実験結果を良好に再現できている. なお, 式 (14) は,

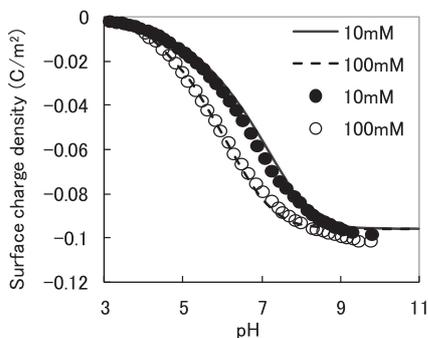


図1 カルボキシルラテックスの表面電荷密度と pH の関係  
図中の数字は KCl 濃度である. 記号は文献 (Behrens *et al.*, 2000) から読み取った実験値, 曲線は 1  $pK$ -GC モデルによる計算値である.

数学公式  $\operatorname{arctanh}(x)=\ln\{(1+x)/(1-x)\}/2$  を用いると, 本講座 2 で示された対称電解質溶液中における孤立平板近傍での Poisson-Boltzmann 方程式の解と同じであることがわかる.

図 1, 2 から, 電解質濃度によらず, 1組の  $pK$ ,  $\Gamma_T$  を採用した 1  $pK$ -GC モデルと  $x_s=0.25 \text{ nm}$  として計算したとにより, CL 粒子の電荷密度と EPM という 2 種類の荷電挙動を記述できることがわかる. 最近 Sugimoto *et al.* (2014) は, Behrens *et al.* の使用した粒子とは大きさと  $\Gamma_T$  の異なる CL 粒子の EPM を測定し, 実験結果を解析した. その結果, Behrens *et al.* と同じ  $pK$ ,  $x_s$  の値を採用した 1  $pK$ -GC モデルを使用して計算した EPM の値と実験結果とが良好に一致することを示した. このことは CL 粒子の  $pK=4.9$ ,  $x_s=0.25 \text{ nm}$  が単なる実験毎のフィッティングパラメータではなく, CL 粒子に固有な普遍的な意味を持つ値であることを示唆している.

2) コロイドシリカの帯電挙動

シリカ表面の電荷は, 表面に存在するシラノール基 (SiOH) の脱プロトン化反応



に起因する. 脱プロトン化したシラノール基の表面濃度  $[\text{SiO}^-]$ , プロトン化したシラノール基の表面濃度  $[\text{SiOH}]$ , 全シラノール基の濃度  $\Gamma_T$  の関係は次式で与えられる.

$$\Gamma_T = [\text{SiOH}] + [\text{SiO}^-] \quad (16)$$

表面電荷密度  $\sigma$  は脱プロトン化したシラノール基によって生ずるので

$$\sigma = -e[\text{SiO}^-] \quad (17)$$

と書ける. pH や電解質濃度に依存する表面電荷密度は, 上述の CL 粒子の例と同様に, 表面での質量作用の法則

$$\frac{a_{\text{H}^+}^s [-\text{SiO}^-]}{[-\text{SiOH}]} = K = 10^{-pK} \quad (18)$$

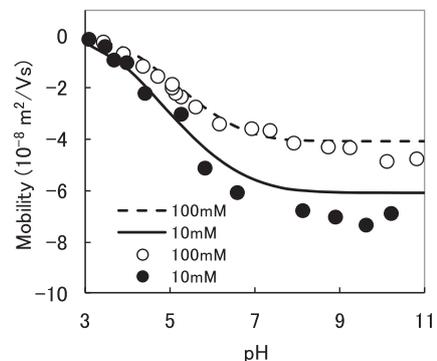


図2 カルボキシルラテックスの電気泳動移動度 (Mobility) と pH の関係  
図中の数字は KCl 濃度である. 記号は文献 (Behrens *et al.*, 2000) から読み取った実験値, 曲線は 1  $pK$ -GC モデルと電気泳動理論による計算値である.

$$a_{H^+}^S = a_{H^+} \exp\left(\frac{-e\psi_0}{k_B T}\right) \tag{19}$$

によって決まる。

シリカの表面電荷密度と表面電位の関係に、CL粒子に適用したGC理論を使用すると、十分に荷電挙動を記述することができない。そのため、シリカの場合には、Sternの電気二重層モデルを使用する。Sternモデルでは、表面近傍にStern層と呼ばれる層の存在を仮定する。Stern層はキャパシタンス  $C_s$  を持つコンデンサーとしてモデル化され、Stern層の外縁から拡散層が発達する。Stern層内の電位は表面電位  $\psi_0$  からStern層の外縁の電位(拡散層電位)  $\psi_d$  に直線的に変化する。KClのような1:1型の対称電解質溶液中では、以上の描像は次式により表現される。

$$\sigma = C_s(\psi_0 - \psi_d) \tag{20}$$

$$\sigma = -\sigma_d = \left(\frac{2\epsilon_r \epsilon_0 \kappa k_B T}{e}\right) \sinh\left(\frac{e\psi_d}{2k_B T}\right) \tag{21}$$

pK,  $\Gamma_T$ ,  $C_s$  を決定し、式(16)~(21)を連立させて解くことにより、任意のpH、電解質濃度において表面電荷密度  $\sigma$ 、拡散層内の電荷密度  $\sigma_d$ 、表面電位  $\psi_0$ 、拡散層電位  $\psi_d$  を算出することができる。ここでのモデルは1pK basic Stern (1pK-BS) モデルと呼ばれる。1pK-BSモデルでは、Stern層における  $K^+$ 、 $Cl^-$  のような無関係イオンの吸着を考慮していない。

図3, 4には、それぞれシリカ粒子の表面電荷密度とEPMが示されている。図中の記号はKobayashi *et al.* (2005b) による実験値であり、曲線は1pK-BSモデルによる計算値である。計算においては、pK=7.5,  $\Gamma_T=8 \text{ nm}^{-2}$ ,  $C_s=2.9 \text{ F m}^{-2}$  が使用されている。EPMの計算においては、CL粒子と同様に、緩和効果を考慮した理論(O'Brien and White, 1978) が用いられており、 $\zeta$  は1pK-BSモデルにより求めた  $\psi_d$  の値から、すべり面までの距離  $x_s=0.25 \text{ nm}$  として、式(14)と類似の

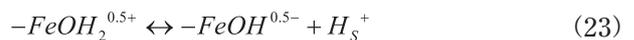
$$\zeta = \frac{4k_B T}{e} \operatorname{arctanh}\left[\tanh\left(\frac{e\psi_d}{4k_B T}\right) \exp(-\kappa x_s)\right] \tag{22}$$

により計算されている。

図3, 4から、1組の帯電に関するパラメータ pK=7.5,  $\Gamma_T=8 \text{ nm}^{-2}$ ,  $C_s=2.9 \text{ F m}^{-2}$  を採用した1pK-BSモデルが、pHと電解質濃度が異なっても、電荷密度とEPMの実験結果を良好に再現できていることがわかる。これらのパラメータの値は、元々、Hiemstra *et al.* (1989b) により、Bolt (1957) が滴定法により測定したシリカの表面電荷密度とpHの関係に対して1pK-BSモデルを適用した際に提案された値である。モデルのパラメータであるpK,  $\Gamma_T$ ,  $C_s$  が別の研究者により測定された実験データを記述できることから、パラメータの普遍性は高いと考えられる。パラメータの値の妥当性はHiemstra *et al.* (1989a,b) により議論されている。すなわち、pKの値7.5は、溶液中のケイ酸モノマーの酸解離定数とケイ素とプロトン間の距離の考察に基づいた理論的考察により与えられた値であり、分光学的に得られた値とも近いと報告されている。 $\Gamma_T$  については熱重量分析やトリチウムの交換実験から推定された値 ( $4.6\text{--}8 \text{ nm}^{-2}$ ) の範囲である。 $\Gamma_T$  の値が大きいので荷電密度の値はCL粒子と異なり通常のpHの範囲では飽和しない。Stern層の  $C_s$  は本来Stern層の厚さと誘電率で決まるものであるが、これらを実験や理論により推定することは困難であり、現在のところ全くのフィッティングパラメータである。

### 3) 酸化鉄コロイドの帯電挙動

酸化鉄の場合、表面でのプロトンの解離は



と記述される。プロトンの増減に応じた  $-FeOH_2^{0.5+}$ ,  $-FeOH^{0.5-}$  の増減により、表面は正に帯電したり負に帯電したりすることがわかる。これまで同様に表面での質量作用の法則は以下のように書ける。

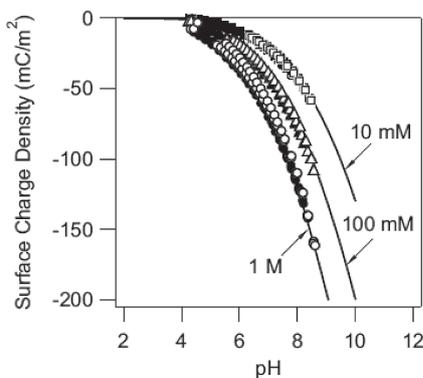


図3 シリカの表面電荷密度とpHの関係  
図中の数字はKCl濃度である。記号は文献(Kobayashi *et al.*, 2005b) から読み取った実験値、実線は1pK-BSモデルによる計算値である。

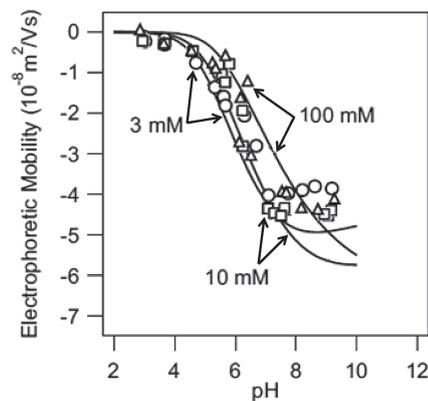


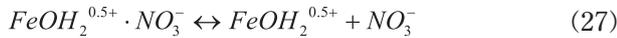
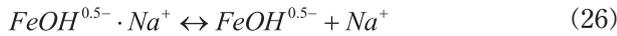
図4 シリカの電気泳動移動度とpHの関係  
図中の数字はKCl濃度である。記号は文献(Kobayashi *et al.*, 2005b) から読み取った実験値、実線は1pK-BSモデルと電気泳動理論による計算値である。

$$\frac{a_{H^+}^s [FeOH^{0.5-}]}{[FeOH_2^{0.5+}]} = K = 10^{-pK} \quad (24)$$

$$a_{H^+}^s = a_{H^+} \exp\left(\frac{-e\psi_0}{k_B T}\right) \quad (25)$$

また、式 (24) から、 $pH=pK$ において、 $[FeOH^{0.5-}]$  と  $[FeOH_2^{0.5+}]$  が等しくなり、電荷ゼロ点 (PZC) が実現されることがわかる。

酸化鉄の荷電挙動の記述には、シリカに適用した  $1pK$ -BS モデルを拡張して、Stern 層における陽イオン、陰イオンの吸着を考慮する  $1pK$ Stern モデルを使用する必要がある。今、酸化鉄粒子が硝酸ナトリウムの溶液中に存在すると考えると、ナトリウムイオン、硝酸イオンの吸着反応は以下のように書ける。



ここでは負荷電のサイトに陽イオン、正荷電のサイトに陰イオンが吸着することが想定されている。Stern 層で起きている陽イオン、陰イオンの吸着平衡は、ボルツマン分布を考慮した質量作用の法則により、次式で表わされる。

$$\frac{[FeOH^{0.5-}] a_{Na^+} \exp(-e\psi_d / k_B T)}{[FeOH^{0.5-} \cdot Na^+]} = K_+ = 10^{-pK_+} \quad (28)$$

$$\frac{[FeOH_2^{0.5+}] a_{NO_3^-} \exp(e\psi_d / k_B T)}{[FeOH_2^{0.5+} \cdot NO_3^-]} = K_- = 10^{-pK_-} \quad (29)$$

ここで  $a_{Na^+}$  はナトリウムイオンの活量、 $a_{NO_3^-}$  は硝酸イオンの活量、 $K_+$  と  $K_-$  は陽イオン、陰イオンの解離定数である。

表面電荷密度  $\sigma$  は、各解離基が  $\pm 0.5$  の荷電を持っていることから

$$\sigma = 0.5e \left( [FeOH_2^{0.5+}] + [FeOH_2^{0.5+} \cdot NO_3^-] - [FeOH^{0.5-}] - [FeOH^{0.5-} \cdot Na^+] \right) \quad (30)$$

で与えられ、Stern 層の電荷密度  $\sigma_s$  は

$$\sigma_s = e \left( [FeOH^{0.5-} \cdot Na^+] - [FeOH_2^{0.5+} \cdot NO_3^-] \right) \quad (31)$$

で与えられる。単位面積あたりの拡散層の電荷密度を  $\sigma_d$  とすると、電気的中性から

$$\sigma + \sigma_s + \sigma_d = 0 \quad (32)$$

を満たす必要がある。全解離基の表面数濃度  $\Gamma_T$  は以下の式で表わされる。

$$\Gamma_T = [FeOH_2^{0.5+}] + [FeOH_2^{0.5+} \cdot NO_3^-] + [FeOH^{0.5-}] + [FeOH^{0.5-} \cdot Na^+] \quad (33)$$

電荷と電位の関係は、Stern 層ではコンデンサーモデルにより

$$\sigma = C_s(\psi_0 - \psi_d) \quad (34)$$

となり、拡散層では GC の理論より

$$\sigma_d = -\left(\frac{2\varepsilon_r \varepsilon_0 \kappa k_B T}{e}\right) \sinh\left(\frac{e\psi_d}{2k_B T}\right) \quad (35)$$

となる。

$pK$ ,  $pK_+$ ,  $pK_-$ ,  $C_s$ ,  $\Gamma_T$  を決定し、式 (24), (25), (28) ~ (35) を連立させて数値的に解くことにより、任意の  $pH$ 、電解質濃度における表面電荷密度や表面電位、拡散層電位を計算することができる。

図 5, 6 にはそれぞれ電解質濃度 10 および 100 mM におけるヘマタイト ( $\alpha$ - $Fe_2O_3$ ) 粒子の表面電荷密度と電気泳動移動度 (EPM) が  $pH$  に対してプロットされている。図中の記号は Schudel *et al.* (1997) による実験値であり、曲線は  $1pK$ Stern モデルによる計算値である。ヘマタイトの PZC、等電点 (IEP) が  $pH=9$  付近であり、それ以下の  $pH$  では正に帯電しており、それ以上では負に帯電していることがわかる。計算においては、 $pK=9.2$ ,  $\Gamma_T=8 \text{ nm}^{-2}$ ,  $C_s=1.1 \text{ F m}^{-2}$ ,  $pK_+=pK_-=0.3$  が使用されている。なお、EPM の計算においては、CL 粒子とシリカの例と同様に、緩和効果を考慮した理論 (Ohshima *et al.*, 1983)

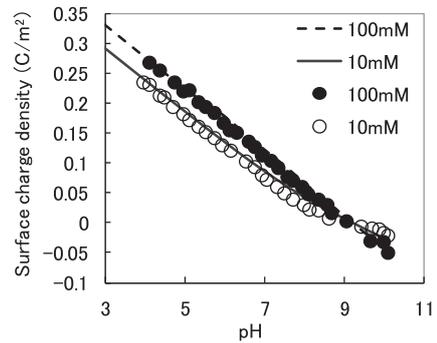


図5 ヘマタイトの表面電荷密度と  $pH$  の関係  
図中の数字は  $NaNO_3$  濃度である。記号は文献 (Schudel *et al.*, 1997) から読み取った実験値、曲線は  $1pK$ Stern モデルによる計算値である。

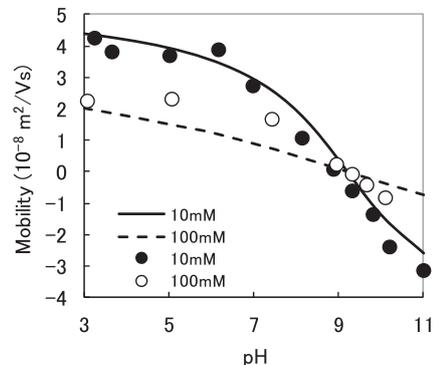


図6 ヘマタイトの電気泳動移動度 (Mobility) と  $pH$  の関係  
図中の数字は  $NaNO_3$  濃度である。記号は文献 (Schudel *et al.*, 1997) から読み取った実験値、曲線は  $1pK$ Stern モデルと電気泳動理論による計算値である。

が用いられている。また、ゼータ電位 $\zeta$ と拡散層電位 $\Psi_d$ は等しいと仮定されている。ここで想定しているモデルでは $pK=PZC=IEP$ として決まり、 $\Gamma_T$ はシリカと同様の考察により定められる。 $C_s$ ,  $pK_+$ ,  $pK_-$ の値はフィッティングパラメータである。図5, 6から、 $pH$ と電解質濃度が異なっても、1組の $pK$ ,  $\Gamma_T$ ,  $C_s$ ,  $pK_+$ ,  $pK_-$ を採用した1pK Sternモデルによる計算値と電荷密度ならびにEPMの実験値とが良好に一致することがわかる。

1pK Sternモデルによる帯電特性の解析はチタニア、アルミナなど他の酸化物についても適用されている。しかし、多くの場合、表面電荷密度に対してのみ解析が試みられている。同一の粒子に対して、滴定により得られた表面電荷密度 $\sigma$ と界面動電現象により得られたゼータ電位 $\zeta$ の両方の実験結果を、同一のモデルパラメータを採用した理論モデルにより解析しようとする試みはそれほど多くない。また、同じパラメータでは $\sigma$ と $\zeta$ の両者を良好に記述することはできないとの報告例(Pham *et al.*, 2013)もある。本来、同一の表面であれば電荷密度もゼータ電位も同一の帯電機構から決まるはずである。この矛盾を解決するための実験・理論両面でのさらなる研究が必要である。

## 5. おわりに

$pH$ に依存するコロイド粒子の帯電挙動の解析に対して適用できる比較的単純な理論的モデルを紹介した。ここで紹介したモデルは1pKモデルと呼ばれるものであり、酸解離定数と電気二重層理論がモデルのベースになっている。本稿では1pKモデルが、カルボキシルラテックス、シリカ、ヘマタイトの表面電荷密度と電気泳動移動度の $pH$ 、電解質濃度依存性を良好に記述できることを示した。なお、ここでは触れなかったが、静電的反発力が存在する系でのコロイド粒子の凝集速度(安定度比)の解析においても1pKモデルは有効であることが報告されている。しかしながら、近年、活発に利用されているコロイドプローブ原子間力顕微鏡法により得られた粒子間相互作用力から推定されるシリカの表面電位と1pK basic Sternモデルにより計算される電位とは必ずしも一致しないことが指摘されている(小林, 2010)。粒子間相互作用に実質的に有効に作用している電位の実態はいまだ明確にはなっていない。今後のさらなる研究が必要であろう。

## 文 献

Behrens, S. H., Christl, D. I., Emmerzael, R., Schurtenberger, P., and Borkovec, M. 2000. Charging and Aggregation Properties of Carboxyl Latex Particles: Experiments versus DLVO Theory. *Langmuir*, **16**, 2566-2575.  
 Bolt, G. H. 1957. Determination of the charge density of silica sols. *J. Phys. Chem.*, **61**, 1166-1169.  
 Hiemstra, T., Van Riemsdijk, W. H., and Bolt, G. H. 1989a.

Multisite proton adsorption modeling at the solid/solution interface of (hydr) oxides: A new approach: I. Model description and evaluation of intrinsic reaction constants. *J. Coll. Interf. Sci.*, **133**, 91-104.  
 Hiemstra, T., de Wit, J. C. M., and van Riemsdijk, W. H. 1989b. Multisite proton adsorption modeling at the solid/solution interface on (hydr) oxides—A new approach: II. Application to various important (hydr) oxides. *J. Coll. Interf. Sci.*, **133**, 105-117.  
 Kobayashi, M., Juillerat, F., Galletto, P., Bowen, P., and Borkovec, M. 2005a. Aggregation and charging of colloidal silica particles: effect of particle size. *Langmuir*, **21**, 5761-5769.  
 Kobayashi, M., Skarba, M., Galletto, P., Cakara, D., and Borkovec, M. 2005b. Effects of heat treatment on the aggregation and charging of Stöber-type silica. *J. Coll. Interf. Sci.*, **292**, 139-147.  
 O'Brien, R. W., and White, L. R. 1978. Electrophoretic mobility of a spherical colloidal particle. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, **74**, 1607-1626.  
 Ohshima, H., Healy, T. W., and White, L. R. 1983. Approximate analytic expressions for the electrophoretic mobility of spherical colloidal particles and the conductivity of their dilute suspensions. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, **79**, 1613-1628.  
 Pham, T. D., Kobayashi, M., and Adachi, Y. 2013. Interfacial characterization of  $\alpha$ -alumina with small surface area by streaming potential and chromatography. *Coll. Surf. A*, **436**, 148-157.  
 Schudel, M., Behrens, S. H., Holthoff, H., Kretzschmar, R., and Borkovec, M. 1997. Absolute aggregation rate constants of hematite particles in aqueous suspensions: a comparison of two different surface morphologies. *J. Coll. Interf. Sci.*, **196**, 241-253.  
 Sugimoto, T., Kobayashi, M., and Adachi, Y. 2014. The effect of double layer repulsion on the rate of turbulent and Brownian aggregation: experimental consideration. *Coll. Surf. A*, **443**, 418-424.  
 Szekeres, M., and Tombácz, E. 2012. Surface charge characterization of metal oxides by potentiometric acid-base titration, revisited theory and experiment. *Coll. Surf. A*, **414**, 302-313.  
 石黒宗秀 2013. 土壌と界面電気現象 1. はじめに: 土壌における界面電気現象と農業・環境. 土肥誌, **84**, 405-410.  
 大瀧仁志 1990. イオンの水和, 共立出版, 東京.  
 小笠原正明・瀬尾真浩・多田旭男・服部英編 1996. 新しい物理化学実験第2版, 三共出版, 東京.  
 高分子学会高分子実験学編集委員会編 1978. 高分子電解質, 共立出版, 東京.  
 小林幹佳 2010. 水中に懸濁した微粒子の凝集分散—基礎理論とその適用性. 塗装工学, **45**, 419-432.  
 小林幹佳・杉本卓也・山田健太・パムチエンダック・本荘雄太 2014. 土壌と界面電気現象3. 界面動電現象とその利用. 土肥誌, **85**, 251-258.  
 鈴木克拓・石黒宗秀 2013. 土壌と界面電気現象 2. 拡散電気二重層とDLVO理論. 土肥誌, **84**, 411-417.