

# 豊浦砂の荷電特性の解析

## Charge characteristics of Toyoura sand

本荘雄太<sup>1</sup>・辻本陽子<sup>1</sup>・小林幹佳<sup>2</sup>・足立泰久<sup>2</sup>

<sup>1</sup>筑波大学大学院生命環境科学研究科・<sup>2</sup>筑波大学生命環境系

### 要旨(Abstract)

飽和豊浦砂の流動電位と電気伝導度の測定により、豊浦砂の荷電特性を調べた。電気伝導度を解析した結果、O'Brienらの理論式がよく成り立つこと、表面伝導の影響が無視できることが明らかとなった。流動電位から算出したゼータ電位のpH依存性は、主成分であるシリカと定性的に一致した。しかし、ゼータ電位の実験値と、Hiemstraらが報告した1pK Sternモデルによるシリカの拡散層電位の計算値とは定量的に異なることが明らかになった。

キーワード：豊浦砂，ゼータ電位，表面伝導，1pKモデル

**Key words:** Toyoura sand, zeta potential, surface conductivity, 1pK model

### 1. 背景・目的

土壌を構成するコロイドや砂等の表面は一般に帯電しており、この帯電挙動が土壌中の様々な現象に影響を及ぼしている。したがって、土壌中における諸現象の検討には土壌を構成する粒子の荷電特性の把握が必要である。粒子の荷電特性は、古くから界面動電現象を利用した界面電気測定によって検討されてきた。しかし、土壌中のコロイド粒子に比べ、比表面積の小さい砂に対する荷電特性の解析例は少ない。

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、電気伝導度を測定し、ゼータ電位算出の際の表面伝導の影響の有無を検討した。

### 2. 理論

#### (1) 表面伝導の評価

電解質溶液で飽和させた粒子充填セルの電気伝導度は、バルクの電気伝導度と異なる。これは、不導体粒子の存在による電気伝導度の減少と、二重層内での過剰電流による電気伝導度の増加(表面伝導)の2つの寄与による。

O'Brienらは、電気伝導度 $K_L$ の対称電解質溶液で飽和させた単一球粒子充填セルの電気伝

導度 $K^*$ の理論式を導いた。この理論式は高イオン強度下において

$$K^* = \{1 + 3\phi f(0)\}K_L - 6\phi f(0)K_2^\sigma/a \quad [1]$$

と近似できる。ここで、 $\phi$ :粒子の体積分率、 $a$ :粒子半径である。また、 $K_2^\sigma$ は対イオンの表面伝導度で、表面伝導の影響がないとき $K_2^\sigma = 0$ である。 $f(0)$ は充填構造と表面伝導度に依存する関数である。

#### (2) 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生じさせ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。

$$\frac{\Delta U}{\Delta P} = \frac{\varepsilon_r \varepsilon_0 \zeta}{\eta K_L} \quad [2]$$

ここで、 $\Delta U$ :電位差、 $\Delta P$ :圧力差、 $\varepsilon_r \varepsilon_0$ :誘電率、 $\eta$ :粘度、 $K_L$ :電解質溶液の電気伝導度である。

HS式には表面伝導の影響が考慮されていないため、表面伝導の影響が無視できる条件においてのみ適用できる。

#### (3) 1pK Sternモデルによる拡散層電位の解析

Hiemstraらは、シリカ粒子について表面でのプロトン吸脱着による荷電発生が1つの式



のみに起因するとし、帯電挙動をモデル化した。これに、Stern-Gouy-Chapman モデルによって電気二重層の影響を組み込んだ 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。

### 3. 実験方法

#### (1) 電気伝導度の測定

電気伝導度測定用電極の先端部を切断し、実験用セルを作成した。電解質溶液として pH を NaOH により 11.0 に調整した NaCl 溶液と未調整(pH=5.9±0.3)の NaCl 溶液を用い、イオン強度を系統的に変化させた。LCR メータを使用し、上澄みの電気伝導度 $K_L$ と、豊浦砂充填セルの電気伝導度 $K^*$ を測定した。

#### (2) 流動電位測定

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、充填層前後に発生する電位差と圧力差、電気伝導度を測定した。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。

### 4. 結果・考察

Fig.1 に、電気伝導度の測定により得られた  $K_L$  と  $K^*$  の関係を示す。実験値を線形近似し外挿すると、切片は  $6.02 \times 10^{-5} \approx 0$  となった。したがって、[1]式より表面伝導は無視できることが明らかとなった。これは、豊浦砂のゼータ電位を算出するにあたり HS 式が適用できることを示している。また、[1]式で切片を 0 とし計算した直線を、Fig.1 に示す。傾き  $1 + 3\phi f(0)$  の計算は、 $\phi$  に豊浦砂の体積分率の実測値  $\phi = 0.531$  を代入し、 $f(0)$  は、Kang らが計算した、ランダム配列での  $\phi$  と  $f(0)$  の関係を  $\phi = 0.531$  で内挿することで推定した。直線は、実験値とほぼ重なった。これは、形状が不定形な豊浦砂においても O'Brien らの理論式が適用できることを示している。

Fig.2 に、 $I = 10^{-3}, 10^{-4}$  M での豊浦砂のゼータ電位

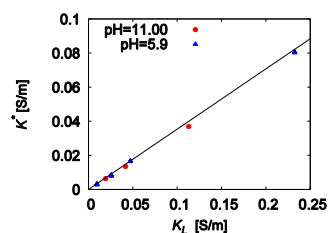


Fig.1 バルク電気伝導度 $K_L$ とセル電気伝導度 $K^*$

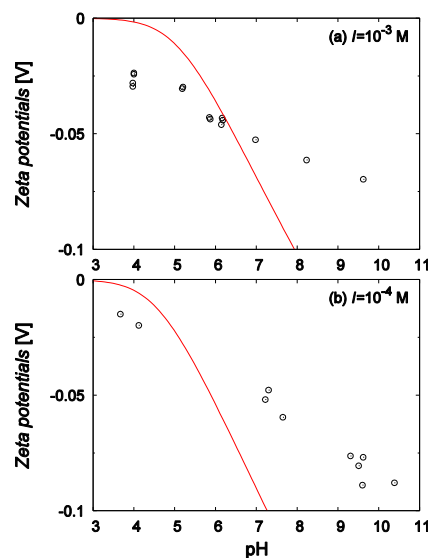


Fig.2 豊浦砂のゼータ電位の実験値と拡散層電位の計算値。ゼータ電位を pH の関数として示す。ゼータ電位の実験値の算出には HS 式を用いた。図の通り、豊浦砂はいずれの pH においても負に帯電し、pH の上昇に伴いゼータ電位の絶対値は大きくなる。この傾向はシリカのゼータ電位の pH 依存性と定性的に一致している。しかし、Hiemstra らがシリカについて報告したパラメータを 1pK Stern モデルに入力し、拡散層電位とゼータ電位が等しいと仮定した計算値と実験値は一致しなかった。これは、豊浦砂の荷電特性が純粋なシリカ粒子とは定量的に異なることを示している。また、本研究に用いたモデルでは、パラメータをチューニングして  $I = 10^{-3}, 10^{-4}$  M 両方の実験値を適切に記述させることはできなかった。今後は、表面電荷密度を実験により算出し、1pK Stern モデルでの解析の妥当性を検証する必要がある。

O'Brien and Perrins *J. Colloid Interface Sci.* 99, 20(1984)

Hiemstra *et al. J. Colloid Interface Sci.* 133, 105(1989)

Kang *et al. J. Colloid Interface Sci.* 165, 195(1994)

