

## 光散乱法による分散粘土の大きさ・形の測定

軽 部 重 太 郎

茨城大学農学部

Light Scattering Method for the Measurement of  
the Size and Shape of Dispersed Clay Particles

Jutaro KARUBE

Faculty of Agriculture, Ibaraki University

## I はじめに

土の物理・工学的性質は、粘土粒子またはそれが結合してできた超顕微鏡レベルの構造単位（ドメイン）<sup>1)</sup>の性質によって大きく支配される。このような超顕微鏡レベルの粒子の大きさや形を測定する方法には、電子顕微鏡による直接観察や遠心沈降法をはじめとして、コロイド科学、高分子科学などの分野で用いられている多くの方法があり、いずれも長所と短所をもつ。例えば電子顕微鏡は直接観察できるという点で他の方法にはない長所をもつが、試料を乾燥させることが必要であり、それが土を対象とする場合の短所となる。また遠心沈降法は分散状態で測定できるが、粒径がストークス径として与えられるため、粒子の形状を知ることはできない。

それに対し、光散乱法は、①水に分散した状態で測定できる。②粒径がストークス径ではなく、「広がり」の大きさとして求められる。③粒子量（分子量と同じ基準で計られた質量）、粒子形などをも同時に求められる。④系に光を当てただけで、大きな外力を与えずに測定できる、などの特長をもつ。もちろん短所もあるが、それを知り、他の方法と併用するなどの工夫をすれば、光散乱法は水に分散した粘土の凝集形態を解明するための有効な手段となる。

II 測定の原理<sup>2)3)4)5)</sup>

希薄溶液中を光が通過するとき、チンダル現象で知られる光散乱が生ずる。一般に液体からの光散乱が観測されるのは、分散粒子の濃度にゆらぎ<sup>2)</sup>がある場合であり、濃度のゆらぎは粒子量（分子量）が大きいほど起り易い。そのため、光散乱を測定、解析することによって粒子量を求めることができる。また、粒子が媒質中の光の波長に対して無視できない大きさ（波長の1/20～1/10以上）になると、散乱光が互いに干渉するので、その効果を利用して粒子の大きさや形を同時に求めることができる。ただし、粒子が光の波長程度よりも大きくなると誤差も大きくなるが、その量は媒質に対する粒子の屈折率の比によって異なる。

これらの理論ははなはだ複雑であるため、ここでは、最も一般的に用いられるZimmプロット法について、測定上必要な部分だけを述べる。

今、コロイド分散体の入射光に対して、ある角度からの散乱光の強さ  $I_\theta$  を測定した場合、還元散乱強度  $R_\theta$  が次のように定義される。

$$R_\theta = \frac{r^2}{V_\theta} \frac{I_\theta}{I_0} \dots\dots\dots(1)$$

ここで、 $r$ は散乱中心から観測点までの距離、 $V_\theta$ は散乱体積、 $I_0$ は入射光強度である。

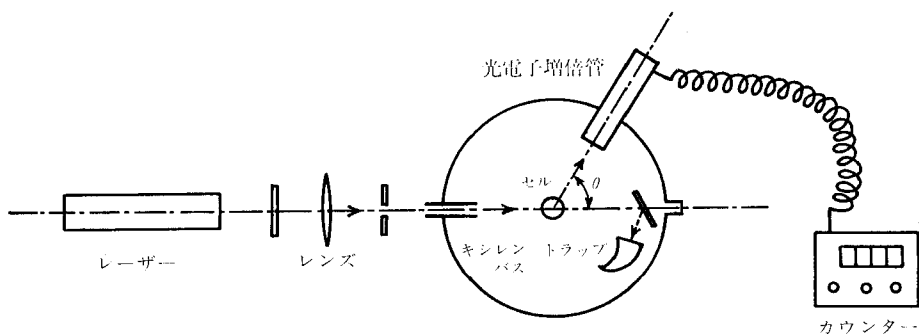


図-1 光散乱光度計概要（平面図）

$R_\theta$ は希薄溶液において次の関係をもつ。

$$\frac{Kc}{R_\theta} = \frac{1}{\bar{M}_w P(\theta)} + 2A_2c + \dots \quad (2)$$

ただし、 $K$ は光学定数で次式で表わされる。

$$K = \frac{4\pi^2 n_0^2}{N_A \lambda_0^4} \left( \frac{dn}{dc} \right)^2 \quad (3)$$

ここで、 $c$ は濃度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )、 $\bar{M}_w$ は重量平均粒子量、 $P(\theta)$ は干渉因子、 $A_2$ は第2ビリアル係数、 $n_0$ は溶媒の屈折率、 $N_A$ はアボガドロ数で  $6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ 、 $\lambda_0$ は入射光の波長、 $dn/dc$ は屈折率の濃度変化である。

以上が基本式であるが、実験するに当たって(2)式の左辺は次のように変形される<sup>13)</sup>。

$$\frac{Kc}{R_\theta} = \frac{K'c}{\varphi \cdot i_\theta \cdot \sin\theta} \quad (4)$$

ただし

$$K' = \frac{4\pi^2}{N_A \lambda_0^4} \cdot \left( \frac{dn}{dc} \right)^2 \quad (5)$$

ここで、 $\varphi$ は装置定数、 $i_\theta$ は角度 $\theta$ における散乱強度である。(4)、(5)式で、 $N_A$ と $\lambda_0$ は既知であるから、標準物質を用いて $\varphi$ を求め、 $c$ 、 $i_\theta$ 、 $\theta$ 、 $dn/dc$ を実測する。

測定結果はZimmプロット(図-3参照)で整理される。横軸に  $\sin^2(\theta/2) + kc$  ( $k$ は任意の値)、縦軸に  $Kc/R_\theta$ をとって図示し、 $\theta \rightarrow 0$ 、 $c \rightarrow 0$ に外そうすることによって次の値が求められる。

a. 重量平均粒子量

$$\bar{M}_w = 1 / \left[ \frac{Kc}{R_\theta} \right]_{\theta=0, c=0} \quad (6)$$

b. 二乗平均回転半径

$$R_G^2 = \frac{3\lambda^2}{16\pi^2} \left( \frac{c=0 \text{ の initial slope}}{[Kc/R_\theta]_{\theta=0, c=0}} \right) \quad (7)$$

c. 干渉因子

$$P(\theta)^{-1} = \frac{[Kc/R_\theta]_{c=0}}{[Kc/R_\theta]_{\theta=0, c=0}} \quad (8)$$

すなわち、2つの外そう線が縦軸を切る切片の逆数が粒子量を、 $c=0$ の曲線が粒子の大きさ  $R_G^2$ と干渉因子  $P(\theta)^{-1}$ を与える。なお、 $\theta=0$ の曲線は第二ビリアル係数(粒子間相互作用に関係する)を与える。

$R_G^2$ といろいろな形のモデルの大きさとの関係が求められており<sup>4)</sup>、代表的なモデルについて示すと次のようになる。

球の半径  $r = \{(5/3)R_G^2\}^{1/2} \quad (9)$

棒の長さ  $l = (12R_G^2)^{1/2} \quad (10)$

ランダムコイルの平均的両端間距離

$$R = (6R_G^2)^{1/2} \quad (11)$$

円板の半径  $a = (2R_G^2)^{1/2} \quad (12)$

次に、こうして得られた大きさの各モデルの干渉因子を、理論的に導かれた下記の式によって求め、実験で得られるものと比較すると粒子の形を知ることができる<sup>4)6)</sup>。

球状粒子

$$P(\theta) = \left[ \frac{3}{x^3} (\sin x - x \cos x) \right]^2 \quad (13)$$

ただし、 $x = (4\pi r/\lambda) \cdot \sin(\theta/2)$

棒状粒子

$$P(\theta) = \frac{1}{x} \int_0^{2x} \frac{\sin u}{u} du - \left( \frac{\sin x}{x} \right)^2 \quad (14)$$

ただし、 $x = (2\pi l/\lambda) \cdot \sin(\theta/2)$

ランダムコイル

$$P(\theta) = \frac{2}{x^2} [e^{-x} - (1-x)] \quad (15)$$

ただし、 $x = (8\pi^2 R^2/3\lambda^2) \cdot \sin^2(\theta/2)$

円板状粒子

$$P(\theta) = \frac{2}{x^2} \left\{ 1 - \frac{J_1(2x)}{x} \right\} \quad (16)$$

ただし、 $x = (4\pi a/\lambda) \cdot \sin(\theta/2)$

$J_1$ はBessel関数

注) 実験するに当り

$$I_\theta = f \times i_\theta \quad (a)$$

ただし、 $f$ は光電子増倍管感度等による変換定数、 $i_\theta$ は試料の散乱強度の実測値

$$V_{90} = V_\theta \cdot \sin\theta \quad (b)$$

とし、さらに溶液の屈折率  $n_s$ による散乱体積補正をすると、(1)式は次のようになる。

$$R_\theta = \frac{r^2}{V_{90}} \cdot \frac{f \times i_\theta}{I_0} \cdot \left( \frac{n_s}{n_x} \right)^2 \cdot \sin\theta \quad (c)$$

ここで  $n_x$ はキシレンの屈折率。

$r$ 、 $V_{90}$ 、 $f$ 、 $I_0$ 、 $n_x$ は装置等によって決る定数だから、これらをまとめて $\varphi$ とおくと、

$$R_\theta = \varphi \cdot i_\theta \cdot n_s^2 \cdot \sin\theta \quad (d)$$

となる。

$\varphi$ を決定するにはベンゼンの  $R_{90}^{BZ}$  ( $11.84 \times 10^{-6}$ )と屈折率  $n_B (=1.4983)$ が既知であることを利用する。すなわち、ベンゼンの散乱強度の実測値を  $i_{90}^{BZ}$ とすると、

$$\varphi = \frac{R_{90}^{BZ}}{i_{90}^{BZ} \cdot n_B^2} \quad (e)$$

以上のことから、(2)式の左辺は、

$$\frac{Kc}{R_\theta} = \frac{4\pi^2 \cdot n_0^2}{N_A \lambda_0^4} \cdot \left( \frac{dn}{dc} \right)^2 \cdot c \quad (f)$$

となる。ここで  $n_0^2 \approx n_s^2$  とおけば(4)、(5)式が得られる。

### III 測定法

#### 1 測定装置

測定装置は光散乱光度計と呼ばれる。図-1にはユニオン技研製光散乱光度計LS-601型の概要を示す。光源には5mWのHe-Neレーザー（波長 $\lambda_0=632.8\text{nm}$ ）が、散乱光の検出にはフォトンカウント用光電子増倍管が用いられている。

測定用セルは、Zimmプロット法では散乱光の角度分布を測定する必要から円筒形セルを用いる。またこのセルによる迷光をなくすため、セル全体をガラスの屈折率に近い液体中（キシレンバス）に浸し、散乱光の受光窓もこれに浸して上方にある光電管に光を導く方式がとられている。キシレンバスはまた、熱媒体として温度調節に利用される。

光電子増倍管は、 $\theta=15^\circ\sim 150^\circ$ の範囲でセルの回りを動き、散乱光の角度分布を測定する。光電子増倍管が捉えた散乱光の信号は、パルスカウンターで単位時間積算され、散乱強度として表示される。最近では、マイコンの導入により操作やデータ処理が自動化されつつあ

る。

以上の装置のほか、屈折率の濃度変化 $dn/dc$ を測定するために専用の示差屈折計が用いられる。

#### 2 試料溶液の調製

光散乱法の実験上の最大の難点は、測定するときの溶液の濃度を極めて低くする必要があるため、わずかなゴミの混入が結果に重大な誤差を招くことである。溶液の濃度は、その散乱強度が溶媒の10~20倍前後（広くとっても5~50倍）になるようにし、その範囲でなるべく等間隔に、数段階に濃度を変えて測定が行われる。

粘土粒子の場合には、その濃度は2~10ppm程度であり、通常の光では溶液は蒸留水と区別がつかない。したがって、溶液の希釈に用いる水の精製と保存、容器の洗浄、実験中の防塵などには特別な注意が必要となる。また、高分子溶液では希釈後さらに精製することも行われているが、粘土粒子の分散系では一度希釈したものの精製は困難である。なお、水の精製には硬質ガラス製蒸留器による蒸留をくり返すのがよいといわれている。

溶液の濃度を調製するには、希釈前に試料の濃度を重量法で測っておき、ピペットを用いた容量法で希釈して

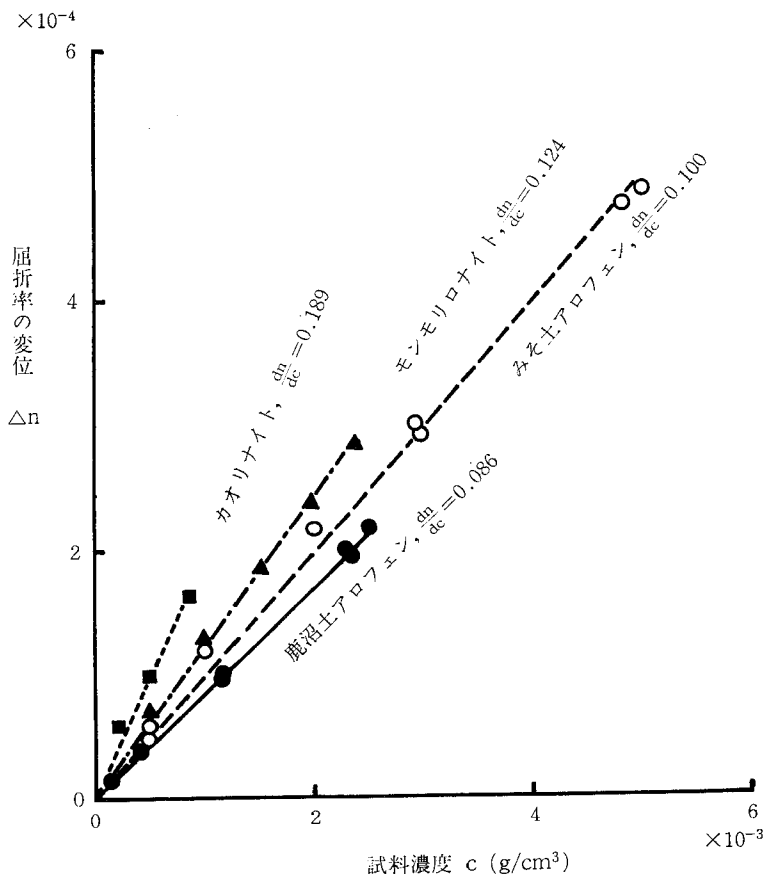


図-2 屈折率の濃度変化<sup>1)</sup>

いくのがよいと思われる。また、試料の十分薄い溶液について、濃度と散乱強度の関係を求めておけば、比濁法によっても濃度を知ることができる。

3 測定と結果の整理

各濃度の溶液について、角度を変えて散乱強度を測定し、同じ条件で溶媒（水）の散乱強度も測定する。両者の差が試料の散乱強度 $i_{\theta}$ となる。また、標準物質を用いて装置定数 $\phi$ を求め、別に示差屈折計により各試料の $dn/dc$ を求める。

これらの測定結果から Zimm プロットを作成し、IIで述べた計算に従って粒子量、粒子の大きさ、形を求める。この Zimm プロットは、文献<sup>4)</sup>によれば試料の性質によって網が歪んだり、 $c=0$ の外そう線と $\theta=0$ の外そう線の位置が逆になったりしているのもあり、かなり

自在に変化するものと思われる。また、実験の手続きを検討するためには標準ポリエチレンオキサイドなどが用いられる。

IV 粘土粒子に対する適用性

光散乱法は、本来±5%程度までの誤差で測定できるものとされている<sup>4)</sup>が、粘土粒子は極めて複雑な対象であるため、その適用性が問題になる。

初めに屈折率の濃度変化を図-2に示す。 $dn/dc$ は屈折率に比例する傾向があるが、粘土鉱物の屈折率に幅がある<sup>7)</sup>ため、十分注意して測定してもばらつきが避けられない。この屈折率の濃度変化は計算の中で2乗されるので、測定値の誤差の原因になり易い。

次に、カオリナイトの Zimm プロットを図-3に示

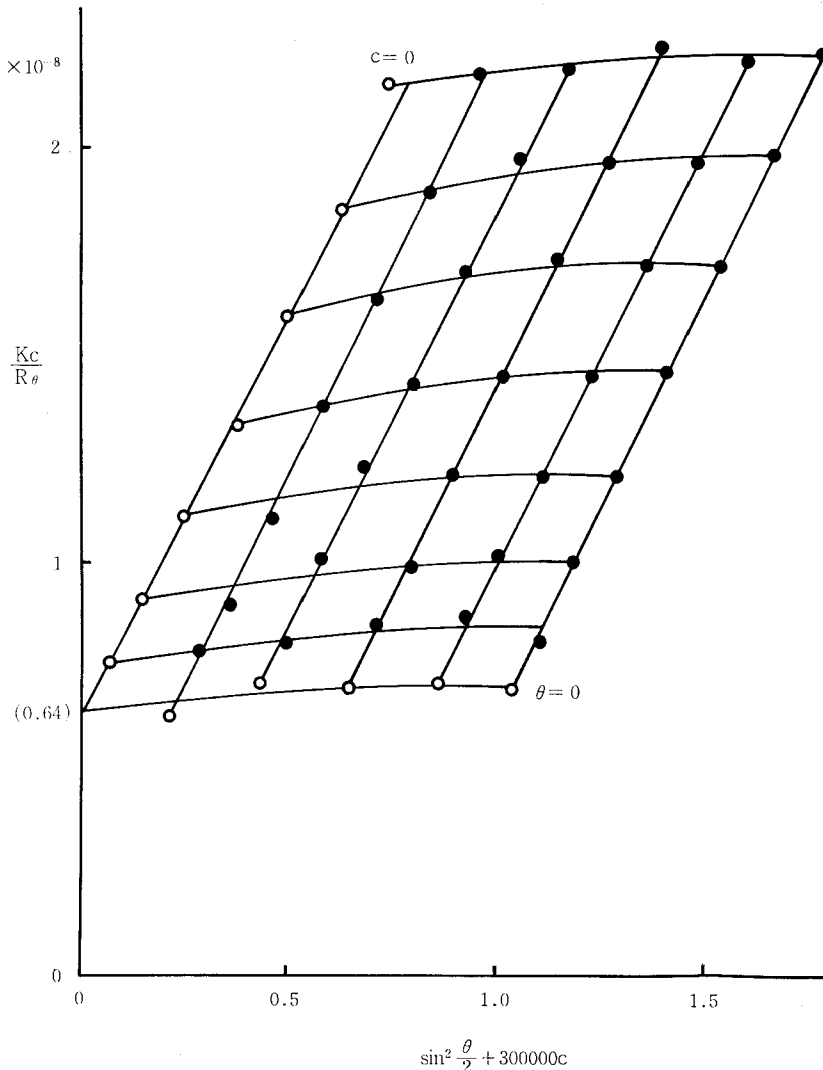


図-3 カオリナイトの Zimm プロット <sup>9)</sup>

す。この図から、重量平均粒子量  $\bar{M}_w$  は  $1.6 \times 10^8$ 、円板状とした場合の直径は  $320 \text{ nm}$  であることが計算される。一方、電子顕微鏡写真から推定された粒子量は  $1 \times 10^8 \sim 5 \times 10^8$ 、板の直径は  $100 \sim 300 \text{ nm}$  であった。これらのデータをもとにカオリナイトの粒子量と粒子径を略算した結果、実際の粒子の大きさは、光散乱法によって得られた値の  $0.5$  倍  $\sim 2$  倍ぐらいの範囲にあることが分った。同様のことが棒状のメタハロイサイトについてもいえた。

しかし、干渉因子はそれぞれの形と大きさから計算されたものと一致せず、干渉因子にも誤差が含まれていることが分った。これらの誤差は、不純物や粒径分布、屈折率のばらつきなどによるものと思われる。

光散乱法の誤差と適用の範囲について、Heller<sup>8)</sup> は光散乱法で理論的に避けることのできない誤差を、媒質に対する粒子の屈折率の比と、光波長に対する粒子の大きさをパラメーターにとって示した。それによれば、粘

土鉱物の屈折率の場合、50%までの誤差を許せば  $2 \mu\text{m}$  程度までの粒子が適用可能範囲となる。

一方実測例によれば、粒子量や粒径の確からしい値は測定値の  $1/2 \sim 2$  倍までの範囲にあり、干渉因子にも誤差が含まれることが分った。これらの誤差の原因としては、不純物や粒径分布、屈折率のばらつきなどが考えられる。結晶性粘土鉱物の場合には、それに加えて光学的異方性の影響もあると思われる。それらは粘土鉱物の性質の一部でもあるから、粘土鉱物を対象とする場合にはそれに由来する誤差を避けることができない。しかしながら、分散粘土の測定には、ここにあげた程度の誤差は許容されるものと思われる。

#### V 測定例<sup>9)</sup>

測定例として鹿沼土アロフェン（遠心沈降法によりストークス径約  $50 \text{ nm}$  以下の粒子を採取したもの）の Zimm プロットを図-4に示す。この図から、 $\bar{M}_w = 3.6 \times 10^8$ 、

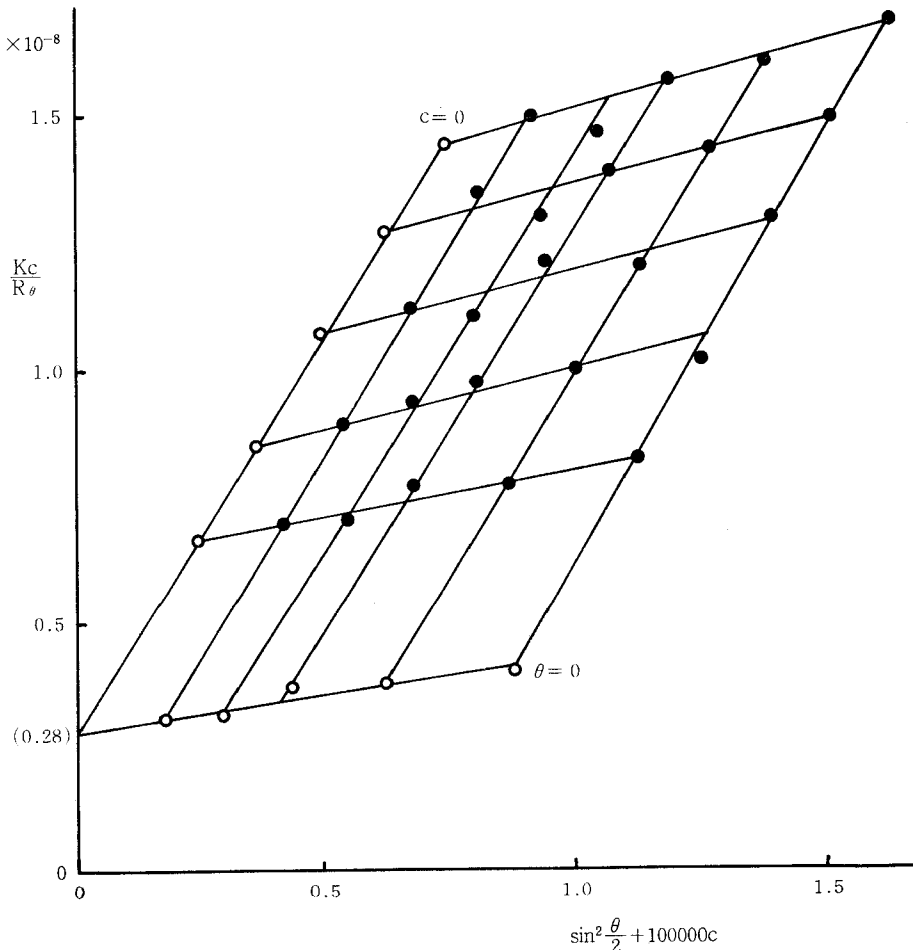


図-4 鹿沼土アロフェン pH6.4 の Zimm プロット<sup>9)</sup>

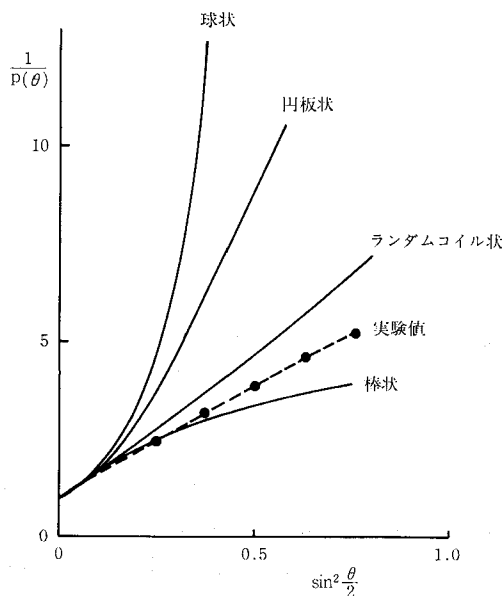


図-5 干渉因子による粒子形の比較<sup>9)</sup>  
(鹿沼土アロフェンpH6.4)

$RG^2=2.4 \times 10^4 \text{ nm}^2$ , 球状としたときの直径  $2r=400 \text{ nm}$ , 棒状としたときの長さ  $l=540 \text{ nm}$ , ランダムコイルとしたときの両端間距離  $R=540 \text{ nm}$ , 円板状としたときの直径  $2a=440 \text{ nm}$  が得られる。また  $c=0$  の外そう線から干渉因子を求めることができる。

次のこの干渉因子をいろいろなモデルの干渉因子と比較して図-5に示す。この図から、粒子の形はランダムコイルないし棒状という結果になる。しかし、前述したように、干渉因子にも誤差が含まれているので、これだけから粒子形を決めるのは困難である。

そこで、この光散乱法による粒径が粒子の広がりとし

て与えられていることに着目し、これとストークス径が異なる理由について考察した結果、干渉因子とは別の理由から粒子の形はランダムコイルと判断された。

なお、この光散乱法の結果は、メンブレンフィルターを用いた限外ろ過法でも確かめられた<sup>10)</sup>。そのとき、極めて薄い溶液の濃度を測定する必要が生じたが、それに対しては光散乱光度計を利用した比濁分析法が有効であった。

#### 引用文献

- 1) ヤング, R. N.・ワーケンチン, B. P. (山内, 竹中, 東山, 前田監訳): 新編土質工学の基礎, pp. 7~25, 鹿島出版会 (1978).
- 2) 荻野一善・妹尾 学: 解説高分子物理化学, pp. 203~209, 日刊工業新聞社 (1967).
- 3) 金子元三・荻野一善: 高分子科学, pp. 130~176, 共立出版 (1965).
- 4) 中垣正幸・稲垣 博編: 光散乱実験法 pp. 1~250, 南江堂 (1965).
- 5) Tanford, C.: Physical chemistry of macromolecules, pp. 275~316, John Wiley & Sons (1961).
- 6) Doty, P. and Steiner, R. F.: Light scattering and spectrophotometry of colloidal solutions, J. Chem. Phys, 18, pp. 1211~1220 (1950).
- 7) 日本粘土学会編: 粘土ハンドブック, p. 20, 技報堂 (1967)
- 8) Heller, W., Nakagaki, M. and Wallach, M. L.: Theoretical investigations on the light scattering of colloidal spheres (V), J. Chem. Phys. 30, pp. 444~450 (1959).
- 9) 軽部重太郎: 光散乱法による分散アロフェンの微細構造の研究, 農土論集 (98), pp. 7~13 (1982).
- 10) 軽部重太郎: メンブレンフィルターによる分散アロフェンのドメイン径測定とアロフェン分散系の考察, 農土論集 (99), pp. 17~23 (1982).

(昭和58年1月13日受理)