

ゼータ電位の測定

ゼータ電位は、実用的な観点からは界面電気現象の中で最も重要なものである。ゼータ電位は電気泳動、電気浸透、流動電位など、すべての界面電気現象に関係し、また分散の安定性にも支配的な影響を与える。本稿では、ゼータ電位の本質に関する説明を行うとともに、最近急速に発展を続けているゼータ電位の測定法や測定結果などについて解説する。

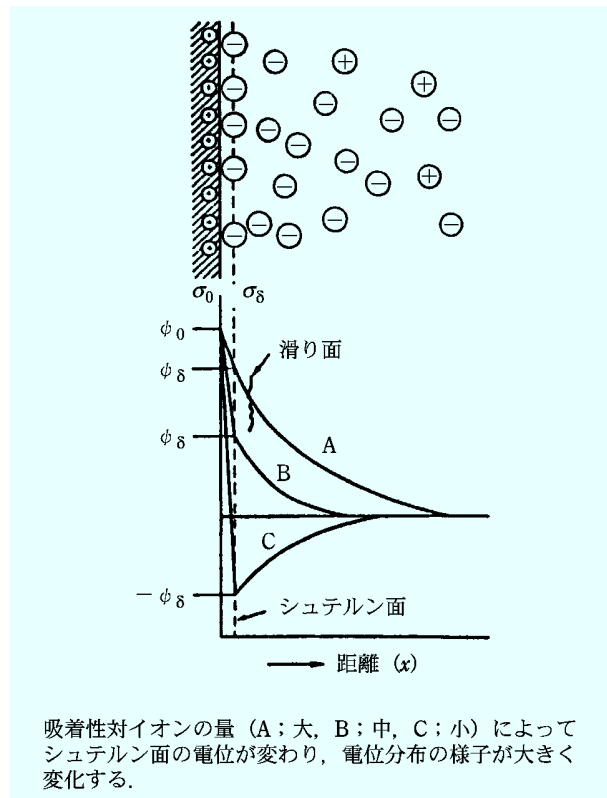
古澤 邦夫

1 電気二重層とゼータ電位¹⁾

ゼータ電位 (ζ) という概念は、電気泳動や電気浸透の説明の過程で生じたもので、これだけを直接説明することは難しいので、まずその準備として電気二重層の説明を行うことにする。

水溶液と接する固体または液体の界面は、特別の場合を除き電荷を帯びている。この電荷による電場は、溶液側から反対符号のイオン（対イオン）を引き寄せ、表面近傍にイオン雰囲気（電気二重層）を形成する。図1は、表面が正に帯電している場合の電気二重層の構造と、対応する電位の分布を模式的に示したものである。粒子表面周囲のイオン分布が、地球の大気が上層に行くほど薄くなって拡散した構造になっているのと似た構造を取っているため、拡散電気二重層と呼ぶ。固体の表面における電位を表面電位 (ϕ_0)、または二重層電位と言い、この対イオンの広がりや程度を電気二重層の厚さ (κ^{-1}) として表す。 κ^{-1} は、これから述べるゼータ電位の大きさや分散系の安定性に対して決定的な役割を演ずる。

液中に界面活性なイオン、例えばイオン性界面活性剤や多価イオンが存在すると、これが固体表面に特異吸着して表面電位を大きく変化させる。最近接距離まで表面に接近した活性対イオンの中心の面を、シュテルン（Stern）面と言う。シュテルン面と固体表面間の吸着層をシュテルン層（Stern layer）と言い、シュテルン面における電位をシュテルン電位 (ϕ_δ) と呼ぶ³⁾。 ϕ_δ は界面活性イオンの特異吸着力の強さによって変化し、場合によっては ϕ_δ は ϕ_0 と反対符号になる場合もある。電気泳動などで実測されるゼータ電位は、これよりさらに外側の“滑り面”（ずり面とも言う）での電位であるが、



吸着性対イオンの量 (A; 大; B; 中; C; 小) によってシュテルン面の電位が変わり、電位分布の様子が大きく変化する。

図1 電気二重層と電位分布の模式図

多くの場合 $\phi_\delta \approx \zeta$ と近似されている。シュテルン電位 ϕ_δ の外側には拡散電位 (ϕ) が存在するが、 ϕ はフリーイオン（イオン密度 n_i 、イオン価 z_i ）に Poisson-Boltzmann 分布を仮定すると、次のような含まれるイオン種に対する総和の形で書き表される（以下本章は静電単位系を用いる）。

$$\Delta^2 \phi = -\frac{1}{\epsilon_0 \epsilon_r} \sum z_i e n_i \exp\left(-\frac{z_i e \phi}{kT}\right) \dots\dots\dots (1)$$

ここで ϵ_0 と ϵ_r は真空中の誘電率と媒質の比誘電率を、

Zeta(ζ)-potential Measurements.

また e および k は電気素量と Boltzmann 定数を表す。式(1)は特別な条件下でのみ解くことができ、例えば界面が平板面の場合、ラプラスオペレーター $\Delta^2\phi = d^2\phi/dx^2$ と近似され、1種類の対称型電解質の系では、式(1)の2回積分により次式が求められる。

$$\phi = \frac{2kT}{ze} \ln \frac{1 + \gamma \exp(-\kappa x)}{1 - \gamma \exp(-\kappa x)} \dots\dots\dots(2)$$

$$\gamma = \frac{\exp(ze\phi_\delta/2kT) - 1}{\exp(ze\phi_\delta/2kT) + 1} \dots\dots\dots(3)$$

ただし

$$\kappa = \sqrt{\frac{2\pi n z^2 e^2}{\epsilon_0 \epsilon_r k T}} \dots\dots\dots(4)$$

ここで ϕ_δ は $x=0$ (シュテルン面)での電位を示す。いま、 $\phi_\delta \leq 25$ mV を満たす小さな ϕ_δ 値の場合 $ze\phi_\delta \ll kT$ となり、これを Debye-Huckel 近似と呼び、式(2)は次のように簡略化される。

$$\phi = \phi_\delta \exp(-\kappa x) \dots\dots\dots(5)$$

式(5)によると、 $x=\kappa^{-1}$ で ϕ は ϕ_δ から ϕ_δ/ϵ まで減衰するので、 κ^{-1} を電気二重層の厚さと呼び、イオン雰囲気の高がりの目安に用いる。式(2)も一見複雑に見えるが、 x が大きくなると ϕ_δ はやはり指数関数的に減少することがわかる。

2 動電現象の理論

溶液側に電気二重層を持つ固-液界面に、外部より直流電場 E を界面に平行に印加したとしよう。固体面は静止しているので、溶液側に層流が発生すると界面に沿って速度の分布が生じる。いま、溶液中に微小立方体を仮定すると、定常状態では立方体に作用する電気力と粘性力は釣り合わねばならない。立方体中の平均電荷密度を ρ とすれば電気力は ρE となり、定常状態では粘性力 ($\eta d^2u/dx^2$) と釣り合っている (SI 単位系)。

$$\rho E = \eta \frac{d^2u}{dx^2} \dots\dots\dots(6)$$

ここで u は界面又は粒子と溶液の相対速度、すなわち電気泳動移動度である。この関係に Poisson の式を代入し、整理した後、両辺を2回積分すると次式が得られる。

$$V = (\epsilon_0 \epsilon_r / \eta) \phi_0 E \dots\dots\dots(7)$$

したがって、電気泳動移動度 $u = V/E$ は

$$u = (\epsilon_0 \epsilon_r / \eta) \zeta \dots\dots\dots(8)$$

で表される。ここで η は粘度を示す。また式(8)では、表面電位 ϕ_0 をゼータ電位 ζ に置き換えてある。こ

の式は Smoluchowski の式と呼ばれ、最も広く用いられている電気泳動の式である。Smoluchowski の式は平板を対象にして導かれたが、粒子半径 (a) が電気二重層の厚さ ($1/\kappa$) に比べ大きい、 $a \gg 1/\kappa$ (または $\kappa a \gg 1$)、球状粒子に適用できるばかりでなく、半径の大きな円筒粒子にも使える。さらに、任意の形状の大きな粒子に適用できることになるので極めて有用な式と言える。とくに 25°C の水中 ($\epsilon_r = 78.5$, $\eta = 0.89$ mPa) では、式(8)を逆に解いて次式を得る。

$$\zeta = 12.8 u \text{ (mV)} \dots\dots\dots(9)$$

ここで、 u の単位は $\mu\text{m V}^{-1} \text{s}^{-1} \text{cm}$ で与えている。式(9)によると $1 \mu\text{m V}^{-1} \text{s}^{-1} \text{cm}$ の泳動度はゼータ電位の値 12.8 mV に対応することがわかる。

動電現象は全く異なった観点からアプローチされている。第二の方法は外部電場が“点電荷に作用する”と考える方法で、Smoluchowski 式の適用極限と逆の極限、つまり小さな粒子半径 a または二重層が厚い極限、 $a \ll 1/\kappa$ (または $\kappa a \ll 1$)、で適用できる式で、Hückel の式と呼ばれている。

$$u = \frac{2\epsilon_0 \epsilon_r \zeta}{3\eta} \dots\dots\dots(10)$$

式(10)を 25°C の水中 ($\epsilon_r = 78.5$, $\eta = 0.89$ mPa) に適用し、逆に解くと次式を得る。

$$\zeta = 19.2 u \text{ (mV)} \dots\dots\dots(11)$$

ただし、 u の単位は $\mu\text{m V}^{-1} \text{s}^{-1} \text{cm}$ で与える。Hückel の式は、Smoluchowski の式(8)と同様、粒子の半径 a に依存しないが、Smoluchowski の式と比べると、2/3 の因子がついているところが異なる。すなわち、Hückel の関係式を用いると同じ u に対し、Smoluchowski 式による値の 1.5 倍の ζ を示す。この矛盾に対して Henry は次のように考えた。Smoluchowski 式では粒子の存在による電場の歪み(電場は界面に並行に作用している)が考慮されているが、Hückel 式では粒子が非常に小さく、その存在による外部電場の歪みが無視されている。

この電場の歪みを κa の関数として厳密に取り扱ったのが Henry²⁾である。Henry はさらに、粒子は静止した液中を泳動するのではなく、対イオンによって逆方向に流れている液中を動くための効果(遅延効果)をも考慮に入れて、次式を導いた。

$$u = (\epsilon_0 \epsilon_r / \eta) \zeta \cdot f(\kappa a) \dots\dots\dots(12)$$

関数 $f(\kappa a)$ を Henry 係数と呼び、粒子の存在による外部電場の歪みの度合いを表し、 $\kappa a \rightarrow 0$ で $f = 2/3$ となり Henry 式は Hückel の式になる。逆に、 $\kappa a \rightarrow \infty$ では $f = 1$ となって Smoluchowski 式となり、この極限では外部電場が完全に歪んでいる。また、 κa の中間の値につい

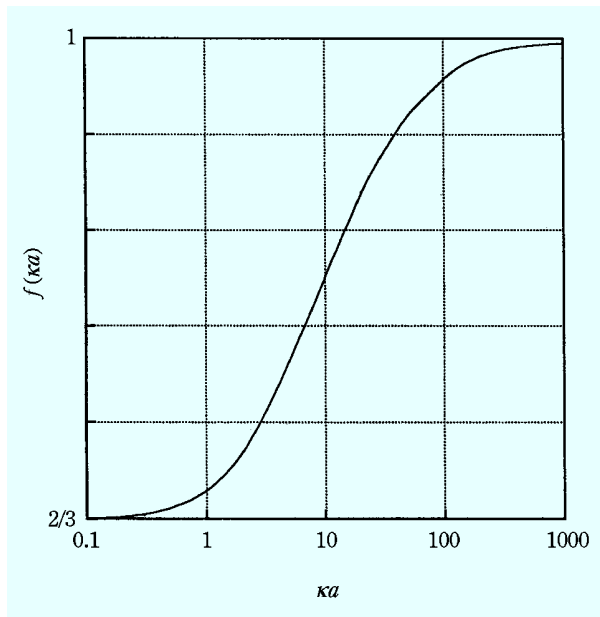


図2 Henry 係数 f の κa による変化

では図2に示すような値をとる。

電気泳動移動度とゼータ電位の関係にはまだ問題が一つ残っている。それは、強電解質の電気伝導理論でなじみ深い緩和効果で、外部電場で二重層が変形して非対称になるために、粒子に逆の電気力が作用する効果である。この取り扱いには数学的困難を伴うため、まず Wiersema-Loeb-Overbeek (W-L-O)³⁾によって、コンピュータによる数値解析法が試みられた。その後さらに、O'Brien-White⁴⁾によって数値解析のための、より優れたプログラムが発表された。このプログラムによる計算結果の一例を図3に示す。ただし、縦軸 U_E と横軸 Z はそれぞれ無次元化した泳動速度とゼータ電位で次式で定義される。

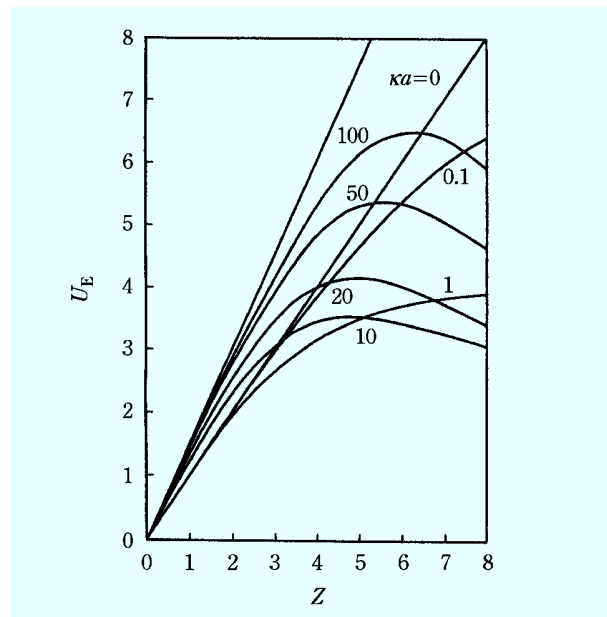
$$U_E = \frac{3\eta ze}{2\epsilon_r \epsilon_0 kT} u, \quad Z = \frac{ze\zeta}{kT} \dots\dots\dots (13)$$

彼らの計算結果を要約すると次のようになる。

- a) ゼータ電位が 50 mV 以下のコロイド系の電気泳動では、緩和効果は無視できる。
 - b) $\kappa a \gg 1$ または $\kappa a \ll 1$ を満足するコロイド系では、緩和効果の影響は少ない。
 - c) $1 < \kappa a < 100$ でゼータ電位が 75 mV 以上のコロイド系の u は緩和効果に大きく影響され、 u の値からゼータ電位を見積もるのが困難になる。
- とりわけ c) の結論は留意すべき点と考える。

3 電気泳動法によるゼータ電位の測定

電気泳動法は溶液内に一定の直流電場をかけ、その電場内を泳動する粒子の速度 u を測定する。泳動する粒子が顕微鏡下で観察できる場合は、光学顕微鏡や限外顕微鏡で粒子の泳動を直接観察することができる。



図中の縦軸 U_E と横軸 Z はそれぞれ、

$$U_E = \frac{3\eta ze}{2\epsilon_r \epsilon_0 kT} u, \quad Z = \frac{ze\zeta}{kT}$$

で定義される無次元化した泳動速度とゼータ電位を示す。

図3 いくつかの κa 値に対する電気泳動移動度とゼータ電位の関係 (図中の数字は κa 値を示す)

最近、新しい電気泳動移動度の測定技術が次々に開発されている。ドップラー効果を利用する方法や回転回折格子法などがその例である。これらの方法を用いると、従来のゼータ電位の値のほかに、ゼータ電位の分布に関する情報も得ることができる。

3.1 顕微鏡電気泳動法

個々の粒子が顕微鏡で識別できる場合は、直接粒子を観察しながら電気泳動移動度を測定する。測定セルは円形断面のセル(毛細管)と矩形断面のセルがあるが、後者のほうが測定しやすい。図4(a)に矩形電気泳動セルの一例を示す。顕微鏡の倍率は100~200倍程度が使いやすい。粒子径が小さすぎて顕微鏡で見えない場合には、暗視野装置を取り付けて散乱光で観察すると、粒子は夜空に輝く星のようにその存在を確かめることができる。直流電源の電圧は、あまり高くするとジュール熱でセル内の対流を引き起こして測定を妨害する。通常、セル内の電位勾配は3~5 V/cmが適当である。電源は、希薄塩水溶液の場合は白金板のような金属電極でもよいが、測定中電極からガスが発生すると粒子の運動が乱されるので、一般的にはAg-AgCl-KClやCu-CuSO₄のような可逆電極を用いるほうがよい。

電気泳動測定を薄型ガラスセル内で行う場合の大きな問題は、ガラス壁面で起こる電気浸透効果を伴うことである。ガラス壁は水溶液に対して負に帯電しているので、電場を印加すると電気浸透効果で溶液が流動し、こ

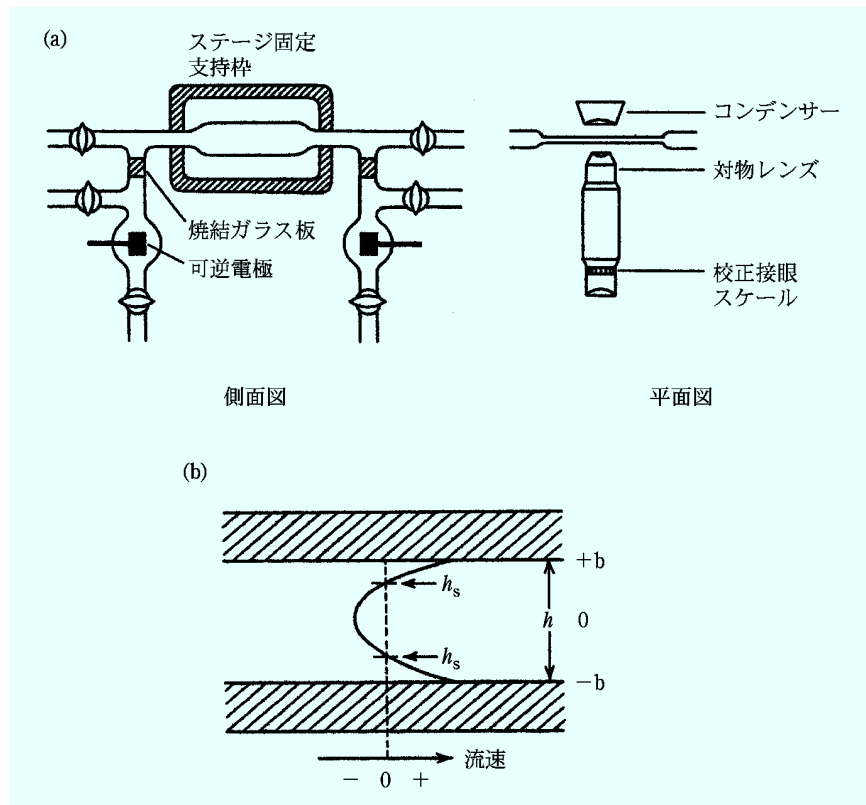


図4 顕微鏡電気泳動測定装置(a)とセル中の流速の分布と座標の取り方(b)

の流れ u_{osm} がコロイド粒子の真の電気泳動移動度 u に重ね合わされる。すなわち、顕微鏡で観察される見かけの粒子泳動移動度 u_{app} と u は次のように関係づけられる。

$$u_{app} = u + u_{osm} \dots\dots\dots (14)$$

u_{osm} はセルの深さ h で放物線状に変化し、 $k = (\text{セルの幅} / \text{セルの深さ}) \gg 1$ の場合、次の式で与えられる。

$$u_{osm} = \frac{u_0}{2} \left(\frac{3h^2}{b^2} - 1 \right) \dots\dots\dots (15)$$

ここで b はセルの厚さの $1/2$ 、 u_0 は壁面 ($h = \pm b$) での電気泳動移動度を示す {図4(b)参照}。従って、 $u_{osm} = 0$ を示すレベル h_s での u_{app} が真の電気泳動移動度 u を与える。この h_s を静止レベル (stationary level) と言い、次式で与えられる。

$$h_s = \pm \frac{b}{\sqrt{3}} = \pm 0.577b \dots\dots\dots (16)$$

k がいろいろな値をとる場合の h_s は、駒形⁵⁾により次式で与えられている。

$$\frac{h_s}{b} = \pm \sqrt{\frac{1}{3} + \frac{128}{\pi^5 k}} \dots\dots\dots (17)$$

また、半径 a の円形断面セル (キャピラリー) の静止レベルも同様な取り扱いにより次式で与えられる。

$$r_s = \pm \frac{a}{\sqrt{2}} \dots\dots\dots (18)$$

電気泳動実験を速やかに行う場合は、あらかじめ静止レベルを計算しておき、そのレベルでの泳動速度だけを測定すればよい。

顕微鏡電気泳動装置は、従来、各研究室で設計された装置が多く利用されていたが、最近、便利な完成品もイギリスの Ranku Brother 社 (M-2 型) やアメリカの PEN-KEM 社 (501 型) から市販されている。

3.2 回転回折格子法によるゼータ電位測定

この方法の測定原理は、基本的には顕微鏡電気泳動法と同じであるが、粒子の泳動移動度をストップウォッチで測定する代わりに回転回折格子と周波数解析装置を使用している。図5に装置のブロックダイアグラムを示す。レーザー光で照射された分散粒子の結像は対物レンズによって回折格子面に投影される。回折格子はゆっくりと回転しているので、格子の溝口がコロイド粒子の像の輝点を横切るたびに光電管の出力にパルスが発生する。このパルスの周期は回折格子の回転速度と粒子の泳動移動度に依存するので、パルスの周波数を解析すればコロイド粒子の電気泳動移動度が求められる。市販の装置では、周波数解析や電場強度依存性などすべてのデータを内蔵したマイクロコンピュータで処理して、直接試料の電気泳動スペクトルを記録計が描き出すように設計

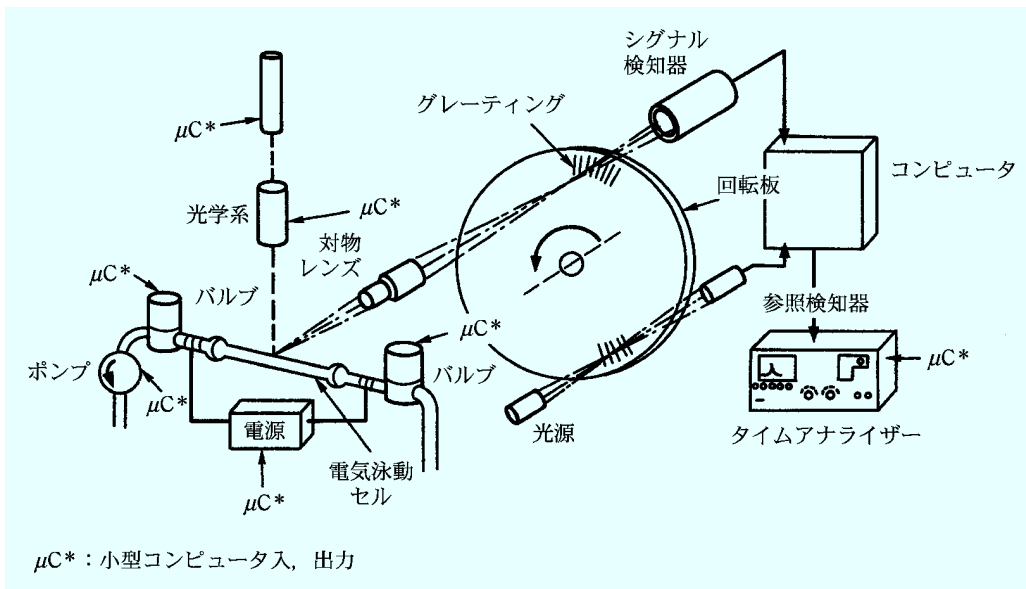


図5 回転プリズム法の模式図

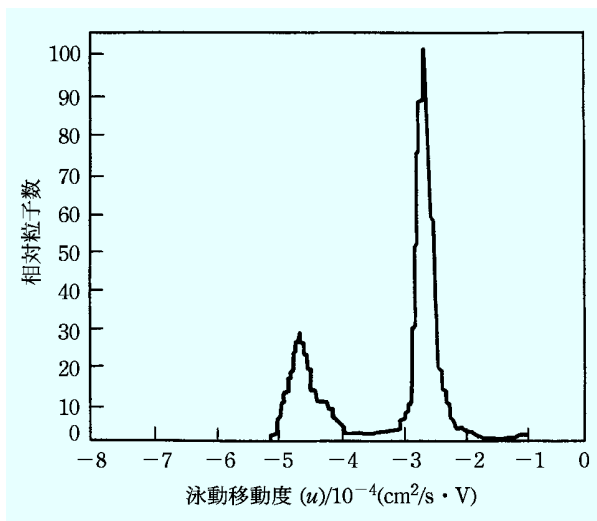


図6 ラテックス-TiO₂ コロイド混合系の電気泳動移動度の分布

されている。

図6に、この装置によるポリスチレンラテックス-TiO₂ 微粒子混合試料の電気泳動移動度の分布曲線を示す。分布曲線には、両試料成分に対応した二つのピークが観察される。この装置を使用すると、二成分混合系や多成分系の電気泳動移動度やゼータ電位を同時に測定することができる。

3.3 レーザー・ドップラー電気泳動法

光や音波が運動している物体に当たり反射あるいは散乱すると、散乱光の振動数が物体の速度に比例して変化するという“ドップラー効果”を利用して、ゼータ電位を求めることができる。いま、入射ベクトル k_0 のレーザー光が一定方向(入射光と粒子の運動方向のなす角 θ)

に泳動しているコロイド粒子に当たると、散乱光(ベクトル k_s の振動数 ω_s はドップラー効果によって入射光の振動数 ω_0 から ω_d だけ変化する。この ω_d は次式で表すことができる。

$$\omega_d = \omega_s - \omega_0 = (k_s - k_0)u = \Delta k u \dots\dots\dots(19)$$

ここで

$$\Delta k = \frac{4\pi n}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \dots\dots\dots(20)$$

u は粒子の電気泳動移動度、 n は媒質の屈折率、 λ は真空中での光の波長を表す。従って、 Δk は測定条件で定まる定数であるから、シフト量 ω_d が実験からわかれば、コロイド粒子の u が計算できる。

一般に、粒子の電気泳動で起こるドップラー・シフト量(～100 Hz)は、入射光の振動数(5×10¹² Hz)に比べて著しく小さい。このような小さな振動数の差を感じることは、通常の測定では不可能に近いので、光の混合(光ビート法)が利用される。ビート法には、入射光の一部と散乱光を混合させるヘテロダイン法と散乱光どうしを混合させるホモダイン法があるが、前者の方法が多く利用されている。ビートシグナルの振動数成分を解析するには、FFT理論(fast-Fourier-transform theory)に基づくFFTスペクトルアナライザーが利用される。

図7にレーザー・ドップラー法電気泳動装置の一例を示す。光源には10 mWのHe-Neレーザーを用い、散乱光はデヒューザーで弱められた参照光とともにピンホールを通して光電子増倍管に入る。二つのビームは光電子増倍管に当たって検知され、ビートシグナルを発生する。発生したシグナルは増幅された後、FFTアナ

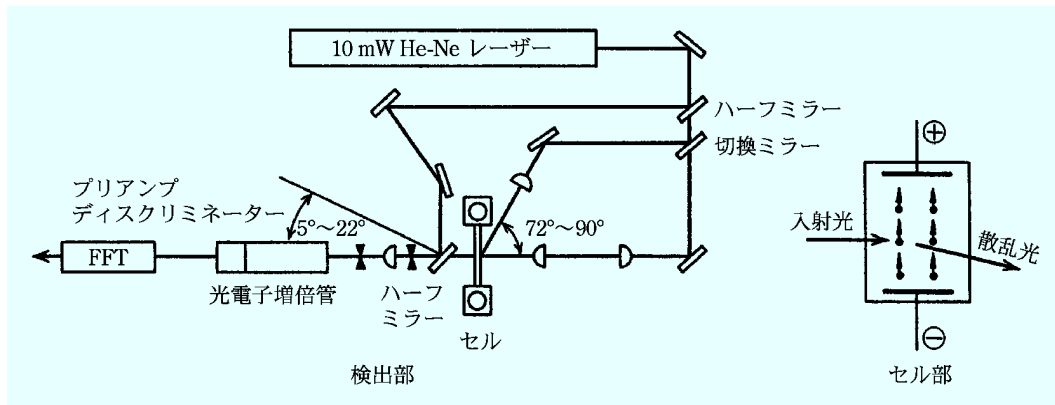


図7 レーザー・ドップラー法電気泳動装置の模式図

レーザーに入り、シグナルの振動数分布が X-Yレコーダー上に描かれる。コロイド試料は矩形の水晶セルに注入され、白金電極で電圧が印加される。電気泳動速度の測定は、できるだけ手早く短時間のうちに行う必要がある。それは、この方法では他の方法より高い電場が必要であり、液の蒸発や発熱を防ぐためである。

市販されている日本製レーザー・ドップラー型電気泳動装置（大塚電子 ELS-3000）では、セルの各レベルでの泳動速度の測定を行い、深さに対して放物線関数になることを確かめた後、静止レベルでの値からゼータ電位とゼータ電位の分布曲線を小型コンピュータで表示する方策がとられている。また、この装置を用いるとタンパク質などの分子コロイドのゼータ電位も比較的容易に求めることができる。

4 濃厚分散系のゼータ電位測定

これまで述べたゼータ電位の測定法では、最大1%程度の希薄分散系の測定に限られていたが、超音波振動電位 (ultrasonic vibration potential; UVP) 法、あるいは動電音響 (electrokinetic sonic amplitude; ESA) 法を用いると、濃厚状態 (70% 以下) で荷電粒子のゼータ電位が測定できる。

図8は、荷電粒子の分散系に超音波を伝播させたときの様子を模式化したものである。音場でのコロイド粒子は音圧によって移動するが、より密な中心粒子はその慣性でその場にとどまる傾向を示すが、周囲のイオン雰囲気は大きく移動するため荷電粒子とイオン雰囲気の中心にずれが生じ、これは超音波の周期に従って振動する周期的な分極を引き起こす。この分極は、超音波の半波長の奇数倍の位置に UVP と呼ばれる交流電圧を発生させる。

UVP は Smoluchowski により示された沈降電位の概念と基本的に同じであり、その理論的取り扱い、まず希薄分散系について Enderby⁶⁾により行われた。一方、濃厚系になると粒子間相互作用の効果を考慮する必要があり、Levine ら⁷⁾のセルモデル理論を適用して UVP は

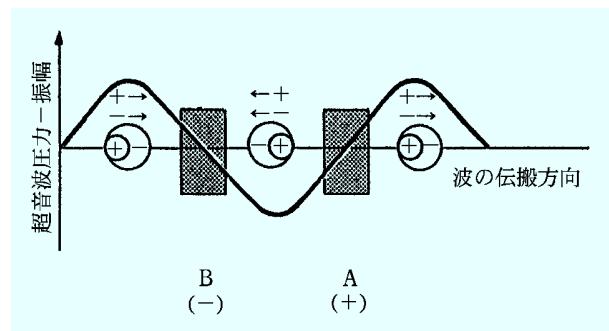


図8 超音波振動電位の発生原理

次式で表示された。

$$UVP = \frac{2P}{\rho_0} \cdot \frac{\phi}{\lambda_0} \cdot (\rho_1 - \rho_0) \cdot \frac{\epsilon_0 \epsilon_r \zeta}{\eta} \cdot \frac{\gamma(\kappa a \cdot \phi)}{\Omega(\phi)} \quad (\text{SI 単位}) \quad \dots\dots (21)$$

ここで P は音圧、 ϕ は粒子体積分率を示す。また、 $\gamma(\kappa a, \phi)$ は粒子間の電氣的相互作用の効果を、また、 $\Omega(\phi)$ は粒子間の流体力学的相互作用の効果を表す。ここで、 $\gamma(\kappa a, \phi)/\Omega(\phi)$ は、 $\kappa a \gg 1$ の条件下では $1 - \phi$ で近似できる⁸⁾。

$$UVP = \frac{2P}{\rho_0} \cdot \frac{\phi}{\lambda_0} \cdot (\rho_1 - \rho_0) \cdot \frac{\epsilon_0 \epsilon_r \zeta}{\eta} \cdot (1 - \phi) \quad (\text{SI 単位}) \quad \dots\dots (22)$$

従って、UVP を測定することにより、他の量が既知であれば、上式を用いて濃厚系のゼータ電位が計算できる。

UVP 測定用装置は、PEN-KEM 社（アメリカ）から市販されている PEN-KEM-System-7000 が普及している。同様な濃厚スラリー用ゼータ電位計として Matec Applied Science 社（アメリカ）から ESA-8000 が市販されているが、この装置では電極間に超音波ではなく高周波の交流電圧を印加し、これにより発生する粒子の超音波をピエゾ素子で検知してゼータ電位を求める。

図9は UVP 法による測定結果の一例で、pH 5 の条

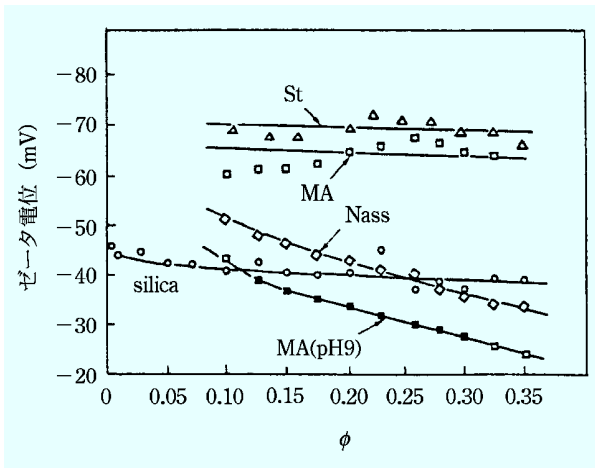


図9 各試料のゼータ電位の濃度依存性 (1×10^{-3} mol/l KCl, pH 5, 温度 20°C)

件で測定した単分散シリカ (silica) 及び 3 種類の表面特性の異なる高分子ラテックス (St; ポリスチレンラテックス, Nass; スチレンにスチレンスルホン酸ソーダを共重合したラテックス, MA; スチレンにメタクリル酸を共重合したラテックス) の UVP 値を式 (22) でゼータ電位に変換し, ϕ に対してプロットしたものである⁹⁾。Silica, St および MA ラテックスのゼータ電位には ϕ 依存性が認められず, これらの系では Levine らのセルモデル理論に従うことがわかる。一方, 表面にスルホン酸基を多量に持つ Nass や, 表面のカルボキシル基が完全解離する pH 9 での MA ラテックス系では, ϕ の増加で著しくゼータ電位の降下が起こる。これは, ϕ の増加で粒子表面の電荷に満ちた表面層 (hairy layer) が重なり, 粒子表面伝導が生じたためと思われる。

5 ゼータ電位と分散粒子の安定性

我々は経験的にゼータ電位の大きな粒子の分散系は安定で, 放置しても凝集しにくいことを知っている。ところが, 分散系の安定性の理論では粒子のシュテルン電位 ϕ_δ が議論の対象であって, ゼータ電位という言葉は一向に出てこない。ゼータ電位は, ϕ_δ を推定する手段として利用されるに過ぎない。さらに, DLVO 理論によると, 分散粒子の安定性は ϕ_δ がある程度以上大きくなると ϕ_δ に依存しないことを結論するのである。その理由は次のとおりである。

分散粒子の安定性は, 粒子表面に形成された電気二重層の重畳による静電反発ポテンシャル (V_R) とファンデルワールス引力 (V_A) より成る全ポテンシャル曲線を描き, その形から系の分散・凝集を論じることができる。粒子間にポテンシャルの極大 (V_{\max}) が存在すれば安定であるが, $V_{\max} \leq 0$ の場合はブラウン運動による衝突で分散系は凝集する。特に $V_{\max} = 0$ を満足する対イオン濃度は, 分散系を凝集させるに必要な最小濃度

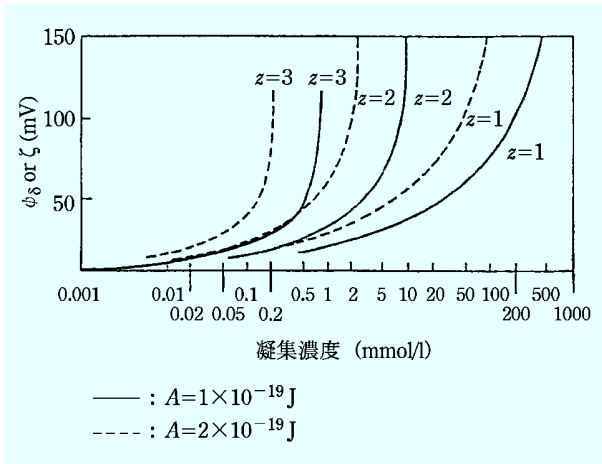


図10 コロイド粒子のシュテルン電位 ϕ_δ (ζ) と凝集濃度 C_{cfc} の関係

で, これを臨界凝集濃度 (C^*) または凝析価と呼び, 平板粒子系の場合, 次式で表される¹⁾¹⁰⁾。

$$C^* = \frac{1.07 \times 10^5 e^3 (kT)^5}{N_A A^2 e^6 z^6} \gamma^4 \quad (\text{mol/l}) \quad \dots\dots\dots (23)$$

水中, 25°C では

$$C^* = \frac{8 \times 10^{-25}}{A^2 z^6} \cdot \gamma^4, \quad \gamma = \frac{e^{ze\phi_\delta/2kT} - 1}{e^{ze\phi_\delta/2kT} + 1} \quad \dots\dots\dots (24)$$

ϕ_δ は式 (24) で γ の中に含まれているだけである。 γ は ϕ_δ が増大すると急激に 1 に近づく関数である。そのため, $\phi_\delta \geq 100$ mV 以上ならば $\gamma \approx 1$ と近似され, C^* は対イオンのイオン価 (z) や粒子のファンデルワールス定数 (A) などに影響されるが, ϕ_δ の影響は全く消失してしまうことがわかる。

問題は, 実際のコロイド系では $\zeta \geq 100$ mV の場合は大変まれで, 多くの系が $\zeta \leq 50$ mV の値をとることである。特に ζ が 20 mV や 10 mV という値になると γ の変化は著しくなるので, ゼータ電位が系の安定性に支配的な影響を及ぼすようになる。図 10 は, 式 (24) より C^* と γ に含まれる ϕ_δ ($\approx \zeta$) の関係を二種類の A 値を仮定して表したものである。 ϕ_δ が小さくなると C^* は著しく小さな値となり凝集しやすくなることがわかる。特に, $\phi_\delta \leq 30$ mV になると C^* は z や A の値にあまり依存せず, 専らゼータ電位の大きさのみに影響されることがわかる。溶液中に界面活性なイオン, 例えばイオン性界面活性剤や多価イオンが存在すると, これらが粒子表面に特異吸着して ϕ_δ を大きく変化させることは既に述べた。従って, このような系では界面活性イオンの濃度によって分散粒子の安定性が支配され, わずかなイオンの添加により系の凝集が引き起こされることになる。

分散性に対する電位決定イオンの効果もこれに似ており特異的である。例えば AgI ゼルを考えると, このゾ

ルの表面電位は液中の Ag^+ または I^- イオン濃度によって決まり、 Ag^+ 過剰ならば正、 I^- 過剰ならば負に帯電する ($[\text{Ag}^+][\text{I}^-]=10^{-16}$, 溶解度積)。そこで、負の AgI ゴルに AgNO_3 を加えて $\text{PAg}(-\log[\text{Ag}^+])$ を 6 にすると粒子の表面電荷が零となり、 $\phi_0 \equiv \zeta = 0$ 、従って $V_R = 0$ となるのでゴルは凝集する。普通の一個イオンでは 10^{-1} mol/l 程度加えないと粒子は凝集しないのに、電位決定イオン Ag^+ ならばわずか 10^{-6} mol/l で凝集が起こるわけである。

各種の金属酸化物、水酸化物の表面では H^+ と OH^- が電位決定イオンとなり、系の pH 値によって表面電位が大きく変化する。従って、ある特定の pH (pH^0) で表面電位が零となり、電気泳動などの界面導電現象を全く示さなくなる。この点は等電点 (iso electric point) と呼ばれ、酸化物の種類によって異なった値をとる。表 1 に典型的な酸化物表面の水溶液 (25°C) における pH^0 の値を示す¹¹⁾。各酸化物微粒子の分散液は、表に示された等電点の pH に近づけると静電反発力が消失して凝集するので、分散を安定化させるためには系の pH を pH^0 からできるだけ遠ざけることが重要である。また、各酸化物粒子の pH^0 の値はいずれも電気泳動法や流動電位法などの界面動電測定により、ゼータ電位が零の点として実測された値である。

8 おわりに

ゼータ電位は、コロイド・界面化学の分野のみならず、食品や生物学などの領域でも時々出会う量であり、これ等の系の物性と深いかかわりを持っているが、一般には取り付きにくい概念として敬遠されがちである。本稿では、この点を考慮してゼータ電位をできるだけやさしく解説し、誘導される式も利用しやすいように整理したつもりである。本稿によって、ゼータ電位が研究者、技術者の間で、より親しまれるようになり、抵抗なく測定されるようになることを切に望むものである。

文 献

- 1) 北原文雄, 古澤邦夫: 最新コロイド化学, (1990), (講談社).
- 2) D. C. Henry: *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, **133**, 106 (1931).
- 3) P. H. Wiersema, A. L. Loeb, J. Th. G. Overbeek; *J. Colloid Interface Sci.*, **22**, 78 (1966).
- 4) R. W. O'Brien, L. R. White: *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, **74**, 1607 (1978).
- 5) 駒形作次: 界面電気概要, p. 63 (1953), (晃光堂).
- 6) J. A. Enderby: *Proc. Phys. Soc.*, **207A**, 321 (1951).
- 7) S. Levine, G. Neale, N. Epstein: *J. Colloid Interface Sci.*, **57**, 423 (1976).
- 8) B. J. Marlow, D. Fairhurst, H. P. Pendse: *Langmuir*, **4**, 611 (1988).
- 9) Y. Hozumi, K. Furusawa: *Colloid Polymer Sci.*, **268**, 469 (1990).
- 10) 北原文雄, 古澤邦夫, 尾崎正孝, 大島広行: ゼータ電位,

表 1 各種酸化物表面の電荷零点 (または等電点)

物質名	pH ⁰	測定法
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	9.1~9.2	sp
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	7.4~8.6	〃
$\alpha\text{-AlOOH}$ (ペーマイト)	{ 7.7 9.4	〃 mep
$\gamma\text{-AlOOH}$ (ジアスポア)	5.5~7.5	〃
$\alpha\text{-Al(OH)}_3$ (ギブサイト)	5.0~5.2	〃
$\gamma\text{-Al(OH)}_3$ (バイヤライト)	9.3	〃
BeO	10.2	eo
CdO	10.4	mep
Cd(OH) ₂	>10.5	〃
Co(OH) ₂	11.4	〃
Cu(OH) ₂ (水和物)	7.7	〃
CuO	9.5	〃
Cr ₂ O ₃ (水和物)	6.5~7.4	〃
Fe(OH) ₂	12.0	eo
Fe ₃ O ₄	6.5	〃
$\alpha\text{-FeO}_3$ (赤鉄鋼)	8.3	mep
$\gamma\text{-FeO}_3$	6.7~8.0	〃
Mg(OH) ₂	12.4	eo
Mn(OH) ₂	12.0	mep
HgO	7.3	〃
NiO	10.3	〃
Ni(OH) ₂	11.1	〃
PuO ₂	9.0	〃
SiO ₂ (石英)	1.8~2.5	〃
	2.2~2.8	sp
SiO ₂ (ゴル)	1~1.5	mep
ThO ₂	9.0~9.3	〃
SnO ₂	6.6~7.3	〃
TiO ₂ (合成ルチル)	6.7	sp
TiO ₂ (天然ルチル)	5.5	〃
TiO ₂ (天然ルチル)	4.8	mep
TiO ₂ (合成アナターゼ)	6.0	〃
WO ₃ (水和物)	0.5	〃
V ₃ O ₈	4	sp
Y ₂ O ₃ (水和物)	9.3	mep

sp: 流動電位法, eo: 電気浸透法, mep: 電気泳動法

p. 102 (1995), (サイエンティスト社).

- 11) C. A. Parks: *Chem. Rev.*, **15**, 177 (1965); R. H. Yoon, T. Salman, G. Donnay: *J. Colloid Interface Sci.*, **70**, 483 (1979).



古澤邦夫 (Kunio FURUSAWA)

筑波大学産学リエゾン共同研究センター (〒305-8577 茨城県つくば市天王台 1-1-1)。東京教育大学大学院理学研究科博士課程修了。理学博士。<現在の研究テーマ> 微粒子分散系の化学, 特に溶存高分子の枯渇効果の研究並びに複合超微粒子の調製。<主な著書> “Electrical Phenomena at Interfaces; Fundamental, Measurements and Applications” (Marcel Dekker)。<趣味> スポーツ観戦, 小旅行。E-mail: furusawa-k@muh.biglobe.ne.jp