

核種の有機系コロイドへの収着挙動  
および多孔質媒体中での有機系コロイドの  
移行挙動に関する研究（ ）

（核燃料サイクル開発機構 業務委託報告書）

2004年3月

東京大学

本資料の全部または一部を複写・複製・転載する場合は、下記にお問い合わせください。

〒319 - 1184 茨城県那珂郡東海村村松4番地49

核燃料サイクル開発機構

技術展開部 技術協力課

**Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to:**

**Technical Cooperation Section,**

**Technology Management Division,**

**Japan Nuclear Cycle Development Institute**

**4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki, 319-1184**

**Japan**

© 核燃料サイクル開発機構  
(Japan Nuclear Cycle Development Institute)  
2004

2004 年 3 月

核種の有機系コロイドへの収着挙動  
および多孔質媒体中での有機系コロイドの  
移行挙動に関する研究 (III)  
(核燃料サイクル開発機構 業務委託報告書)

長崎晋也\*

要旨

人類の諸活動によって放出されたアクチノイドや重金属等の有害金属の挙動はそれらの金属イオンが環境中でとる化学形態に大きく依存する。特に、天然有機物質 (NOM) や金属 (水) 酸化物 (OXs) 等の天然コロイドへの吸着は有害金属イオンの溶存濃度を決定することから、これらの汚染物質の移行挙動を考える上で重要となる。したがって、信頼性の高いリスク評価や汚染環境の修復を行うためには、天然コロイド存在下で適用可能な金属イオンの化学種計算のための化学熱力学的モデルの構築が必要とされる。金属イオンの天然コロイドへの吸着は、天然コロイドの不均質性および異種の天然コロイド間の相互作用によって複雑なものとなる。昨年度の報告書では、不均質な表面へのイオンの吸着のモデル化についての説明、そして、具体的な適用例として、NICA-Donnan モデルによる銅イオンのフミン酸への結合挙動のモデル化の結果を紹介した。そこで、本報告書では、次の 2 つのトピックを主に扱うこととする：(i) CD-MUSIC モデルによる銅イオンのゲータイトへの吸着挙動のモデル化、(ii) プロトンの結合挙動に与えるフミン酸のゲータイトへの吸着の効果。また、最後に、このような 3 相系のモデル化における近年の進展を簡単に紹介する。

---

本報告書は、東京大学大学院が核燃料サイクル開発機構との委託研究契約により実施した研究成果に関するものである。

機構担当課室：東海事業所 環境保全・研究開発センター 処分研究部 処分バリア性能研究グループ

\* 東京大学

Sorption of Nuclides on Organic Colloids and their Migration through Porous Media (III)

(Document Prepared by Other Institute, Based on the Trust Contract)

Shinya Nagasaki\*

Abstract

The environmental behaviors of actinide and heavy metal ions depend on their speciation. Especially, the binding of these ions to natural colloids such as natural organic materials (NOMs) and metal (hydr)oxides (OXs) are of great importance in soil and aquatic systems. Therefore, for the reliable risk assessment and the remediation of the contaminated environment it is necessary to develop chemical thermodynamical models that can predict the speciation of metal ions in the presence of natural colloids. The binding behavior of metal ions to natural colloids is complicated because of their heterogeneous nature and the interaction between different natural colloids (*ex.* the adsorption of NOM on OXs) which change the site density available for metal ions and the electrostatic potential in solid/water interfacial region. In the previous report, we explained how the metal binding to heterogeneous surfaces can be modeled and showed the modeling results of the copper binding to humic acid by the NICA-Donnan model. This report concentrates on two topics: (i) the modeling of the copper binding to goethite, one of representative metal (hydr)oxides, by the CD-MUSIC model and (ii) the influence of the adsorption of humic acid on goethite upon the proton binding to their mixture. The recent progress in the modeling of the ternary system (metal ions/ NOMs/ OXs) is also introduced at the end of the report.

---

This work was performed by The University of Tokyo under contract with Japan Nuclear Cycle Development Institute.

JNC Liaison: Barrier Performance Group, Waste Isolation Research Division, Waste Management and Fuel Cycle Center, Tokai Works.

\* The University of Tokyo

## 目次

1 緒言.....	1
参考文献.....	4
2 ゲータイトへの銅イオンの吸着：CD-MUSIC モデル.....	7
2.1 はじめに.....	7
2.2 実験方法.....	9
2.2.1 試薬，PAHA およびゲータイトサンプル.....	9
(1) 試薬.....	9
(2) ゲータイト精製.....	10
2.2.2 $\text{Cu}^{2+}$ のゲータイトへの吸着実験.....	10
(1) バッチ法によるゲータイトへのCu 吸着実験.....	10
(2) H/Cu 交換比の測定.....	11
2.3 CD-MUSIC モデルの説明.....	12
2.3.1 表面構造.....	12
2.3.2 表面錯体形成モデル.....	14
2.3.3 電荷分布.....	18
2.4 実験結果および考察.....	23
2.4.1 ゲータイトの電荷/pH 曲線.....	23
2.4.2 ゲータイトへの $\text{Cu}^{2+}$ 吸着等温線.....	25
2.4.3 CD-MUSIC モデルによるゲータイトへの $\text{Cu}^{2+}$ の吸着等温線のモデル化.....	27
2.4.4 H/Cu 交換比.....	32

2.5	結言	35
	参考文献	36
3	ゲータイトへのフミン酸の吸着：吸着等温線，電荷補償，ポテンシャルプロファイル[1]	41
3.1	はじめに	41
3.2	実験方法	44
3.2.1	試薬，PAHA およびゲータイトサンプル	44
(1)	試薬	44
(2)	PAHA の精製	44
(3)	ゲータイト精製	45
(4)	PAHA 吸着実験	45
3.2.2	電位差滴定	46
(1)	装置および滴定方法の概要	46
(2)	PAHA	48
(3)	ゲータイト	48
(4)	PAHA-ゲータイト混合物	49
3.3	モデルの説明	49
3.3.1	PAHA	49
3.3.2	ゲータイト	51
3.3.3	電荷調節	52
3.3.4	ポテンシャルプロファイル	54
3.4	実験結果	56
3.4.1	PAHA およびゲータイトの電荷/pH 曲線	56

(1) PAHA .....	56
(2) ゲータイト .....	57
3.4.2 ゲータイトへの PAHA の吸着等温線 .....	59
3.4.3 PAHA-ゲータイト混合物の電位差滴定 .....	62
3.4.4 誘起電荷の分離：PAHA とゲータイトの寄与 .....	66
3.4.5 電荷の補償 .....	71
3.4.6 ポテンシャルプロファイル .....	73
3.5 結言 .....	77
参考文献 .....	78
4 天然有機物質および金属（水）酸化物共存下での金属イオンの吸着挙動のモデル 化：Ligand and Charge Distribution（LCD）モデルのレビュー .....	86
4.1 はじめに .....	86
4.2 LCD モデル .....	87
4.3 LCD モデルの問題点 .....	92
4.4 結言 .....	94
参考文献 .....	94

## 図目次

図 2.1 CD-MUSIC モデルの特徴 . . . . .	9
図 2.2 ゲータイトの結晶構造の概念図 . . . . .	13
図 2.3 Cd <sup>2+</sup> の吸着構造 (corner linkage) . (a) monodentate, (b) bidentate. . . . .	17
図 2.4 Cd <sup>2+</sup> の吸着構造 (edge linkage) . (a) bidentate, (b) tridentate. . . . .	18
図 2.5 金属 (水) 酸化物表面における電荷分布の概念図 . . . . .	20
図 2.6 対称的な電荷分布を仮定した場合の 6 配位金属 (水) 酸化物に吸着した Cd(II)の電荷分布の概念図 . (a) 二座配位, $f = 1/3$ , (b) 三座配位, $f = 1/2$ . 標準およびイタリックの数字は, それぞれ結合価, 0 面の電荷を表す. Cd <sup>2+</sup> イオンの水和水は図示していない. . . . .	22
図 2.7 異なる塩濃度におけるゲータイトの電荷/pH 曲線: 実験値 (シンボル) および表 3.1 に挙げたパラメータを用いて得られた Simplified MUSIC-SGC モデルによるフィッティングの結果 (実線). ○ = 0.093 M, □ = 0.013 M, △ = 0.002 M KNO <sub>3</sub> . (これらの塩濃度は, 滴定間の塩濃度の平均値である.) . . . . .	23
図 2.8 表面ポテンシャル $\psi_s$ (●, ■, ▲) および電気二重層開始点のポテンシャル $\psi_d$ (○, □, △) の比較: ●○ = 0.093 M, ■□ = 0.013 M, ▲△ = 0.002 M KNO <sub>3</sub> . (これらの塩濃度は, 滴定間の塩濃度の平均値である.) . . . . .	25
図 2.9 ゲータイトへの Cu(II)の吸着等温線: pH 4 (●, ○), pH 6 (■, □), 塩濃度 0.1 M (●, ■), 0.01 M KNO <sub>3</sub> (○, □). 破線は, ゲータイト表面の結晶構造から計算される理論サイト密度 (mol/m <sup>2</sup> ). . . . .	26
図 2.10 CD-MUSIC モデルによるフィッティングの結果 (Scenario 1). 実線および破線は, それぞれ, 塩濃度 0.1 M および 0.01 M KNO <sub>3</sub> の結果である. . . . .	31
図 2.11 CD-MUSIC モデルによるフィッティングの結果 (Scenario 2). 実線および破線は, それぞれ, 塩濃度 0.1 M および 0.01 M KNO <sub>3</sub> の結果である. . . . .	31
図 2.12 CD-MUSIC モデルによるフィッティングの結果 (Scenario 3). 実線および破線は, それぞれ, 塩濃度 0.1 M および 0.01 M KNO <sub>3</sub> の結果である. . . . .	32
図 2.13 CD-MUSIC モデルによるフィッティングの結果 (Scenario 4). 実線および破線は, それぞれ, 塩濃度 0.1 M および 0.01 M KNO <sub>3</sub> の結果である. . . . .	32
図 2.14 ゲータイトへの Cu(II)の吸着における H/Cu 交換比 (塩濃度 0.1 M KNO <sub>3</sub> ): ●, pH 4; ■, pH 6 横軸は $(Cu_{ads,i} + Cu_{ads,i-1})/2$ に対応し $(B_i - B_{i-1} - \Delta)/(Cu_{ads,i} - Cu_{ads,i-1})$ に対応している. . . . .	



- ここで,  $Cu_{ads, i}$  は滴定点  $i$  での  $Cu^{2+}$  の吸着量,  $B_i$  は塩基の消費量,  $\Delta$  は溶液中での化学種分布の変化に伴って消費されたプロトンのモル数  $\Delta$  である . . . . . 33
- 図 2.15 ゲータイトへの  $Cu(II)$  の吸着に伴って溶液中に放出される  $H^+$  モル数 ( 塩濃度 0.1 M  $KNO_3$  ): ●, pH 4 ; ■, pH 6 . . . . . 34
- 図 3.1 異なる塩濃度における PAHA の電荷/pH 曲線 : 実験値 ( シンボル ) および表 3.1 に挙げたパラメータを用いて得られた NICA-Donnan モデルによるフィッティングの結果 ( 実線 ).  
○ = 0.095 M , □ = 0.017 M , △ = 0.005 M  $KNO_3$  . ( これらの塩濃度は , 滴定間の塩濃度の平均値である . ) . . . . . 57
- 図 3.2 異なる塩濃度におけるゲータイトの電荷/pH 曲線 : 実験値 ( シンボル ) および表 3.1 に挙げたパラメータを用いて得られた simplified MUSIC-SGC モデルによるフィッティングの結果 ( 実線 ). ○ = 0.093 M , □ = 0.013 M , △ = 0.002 M  $KNO_3$  . ( これらの塩濃度は , 滴定間の塩濃度の平均値である . ) . . . . . 59
- 図 3.3 塩濃度 0.1 M ( (a) , closed symbols ) , 0.01 M ( (b) , open symbols )  $KNO_3$  におけるゲータイトへの PAHA の吸着等温線 : ●○ , pH =  $4 \pm 0.1$  ; ■□ , pH =  $6 \pm 0.1$  ; ▲△ , pH =  $8 \pm 0.1$  . PAHA の吸着量および平行濃度は mg PAHA/g goethite という形で規格化して表してある . 4 つの実線は , 0.22 , 0.13 , 0.088 , 0.044 g PAHA/g goethite に対応している . . . . . 60
- 図 3.4 異なる PAHA/ゲータイト混合系の電位差滴定の結果 : (a, b) 0.22 , (c, d) 0.13 , (e, f) 0.088 , (g, h) 0.044 g PAHA/g goethite , (a, c, e, g) 0.1 M  $KNO_3$  , (b, d, f, h) 0.01 M  $KNO_3$  . y 軸は試料の全電荷 ( meq ) を示す . シンボル ( ●○ ) , 破線 , 点線は , それぞれ , 混合系 , ゲータイト , PAHA の電荷/pH 曲線を表す . また , 実線は " 相互作用が無い混合物 " の電荷/pH 曲線 ( 破線と点線の和 ) に対応している . . . . . 63
- 図 3.5 誘起電荷のゲータイトおよび吸着 PAHA 由来の成分への分離 ( 0.13 g PAHA/g goethite at 0.01 M  $KNO_3$  ): ● , 実試料と " 相互作用が無い混合物 " の電荷/pH 曲線の差 ; □ , ゲータイト表面への誘起電荷 ; △ , 吸着した PAHA への誘起電荷 . . . . . 66
- 図 3.6 ゲータイトに吸着した PAHA の電荷/pH 曲線 ( 塩濃度 0.1 M (a) , 0.01 M  $KNO_3$  (b) ): ●○ , 0.22 ; ■□ , 0.13 ; ▲△ , 0.088 ; ▼▽ , 0.044 g PAHA/g goethite . 実線はフリー PAHA の電荷/pH 曲線を表す . . . . . 68
- 図 3.7 PAHA 吸着下でのゲータイトの電荷/pH 曲線 ( 塩濃度 0.1 M (a) , 0.01 M  $KNO_3$  (b) ): ●○ ,

- 0.22 ; ■□ , 0.13 ; ▲△ , 0.088 ; ▼▽ , 0.044 g PAHA/g goethite . 実線はフリーのゲータイトの電荷/pH 曲線を表す . ..... 70
- 図 3.8 pH の関数とした吸着した PAHA とゲータイトの電荷比 ( 塩濃度 0.1 M (a) , 0.01 M KNO<sub>3</sub> (b) ) : ●○ , 0.22 ; ■□ , 0.13 ; ▲△ , 0.088 ; ▼▽ , 0.044 g PAHA/g goethite .  $r = -5$  から +2 の値のみ図中に示した . ..... 72
- 図 3.9 塩濃度 0.1 M KNO<sub>3</sub> における PAHA 吸着層のポテンシャルプロファイル . PAHA/ゲータイト比 : (a) 0.22 , (b) 0.044 g PAHA/g goethite ; pH : 4 ( 実線 ) , 6 ( 破線 ) , 8 ( 点線 ) . 縦線は PAHA 吸着層の開始点を示しており , ゲータイト表面は  $x = -d_0$  に置かれている . ..... 74
- 図 4.1 LCD モデルの概念図 ..... 88
- 図 4.2 ゲータイトへの SFA の吸着端 [13] ( 塩濃度 : 0.1 M NaNO<sub>3</sub> ( 黒丸 , 実線 ) , 0.01 M NaNO<sub>3</sub> ( 白丸 , 破線 ) , ゲータイト懸濁液の濃度 : 5 g/L , SFA 濃度 : (a) 75 mg/L , (b) 150 mg/L , (c) 300 mg/L ) 実線および破線は LCD モデルによる予測値に対応する . ..... 92
- 図 4.3 異なる pH ( pH 4 , 5.5 , 7 ) における SFA のゲータイトへの吸着に伴うプロトンの取り込み・放出量 [13] ( 塩濃度 : 0.1 M NaNO<sub>3</sub> ( 黒丸 , 実線 ) , 0.01 M NaNO<sub>3</sub> ( 白丸 , 破線 ) . 実線および破線は LCD モデルによる予測値に対応する . ..... 93

表目次

表 2.1 表面錯体（列）および電気二重層（行）に基づく酸化物表面へのイオン吸着モデルの分類 [12] . . . . .	8
表 2.2 ゲータイトの Simplified MUSIC-SGC モデルパラメータ . . . . .	24
表 2.3 4 つのシナリオにおける表面化学種，logK，電荷分布および最適化係数 . . . . .	30
表 3.1 PAHA およびゲータイトに対するプロトンの結合のモデルパラメータ . . . . .	58
表 4.1 LCD モデルにおける素反応の例[16] . . . . .	90

## 1 緒言

環境中に存在する多様なコロイド（天然有機物，金属（水）酸化物，粘土鉱物）へのイオンの吸着は，関連する多くの化学種の活量，すなわち，反応性を決定する重要なプロセスである．これらのコロイドは非常に大きな比表面積を有しており，その表面には，活性な官能基が多様に分布している．例えば，ゲータイト（ $\alpha$ -FeOOH）やヘマタイト（ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）に代表される結晶性の鉄（水）酸化物は，直径 10～80nm，比表面積 101～102 m<sup>2</sup>/g を有し[1]，表面の水酸基は周囲の化学的環境（pH，イオン強度）やイオンの特異的な吸着に応じた帯電挙動を示す．また，フミン酸（humic acid）やフルボ酸（fulvic acid）に代表される天然有機物は，10<sup>3</sup>～10<sup>5</sup> g/mol の分子量を有しており，その比表面積は 10<sup>3</sup>～10<sup>4</sup> m<sup>2</sup>/g にも達する[2]．これらの天然有機物は，カルボキシル基（-COOH）やフェノール基（-OH）からなる官能基を持ち，その量は 5～10 meq/g と，人工のイオン交換樹脂に匹敵する陽イオン交換容量を示す．さらに，これらのコロイド粒子は，サイズ分布あるいは分子量，官能基分布，形状の点で，本質的に不均質であり，イオンの吸着挙動は潜在的に複雑なものとなる[3]．また，環境中では，これらの微粒子は共存しており，それらの間の相互作用によって，不均質なフロックや凝集体が生じる．特に，金属（水）酸化物の表面は，しばしば天然有機物に覆われており，酸化物自身が正に帯電しているにも関わらず，負のゼータ電位を示すことが知られている[4]．

吸着イオンに関しては，コロイド表面の帯電挙動への影響の与え方に応じて，以下の 3 つのイオンに分けることができる[5, 6]：(i) 電位決定イオン，(ii) 特異吸着イオン，(iii) 支持電解質イオン（indifferent ion）．通常的环境コロイドに対しては，プロトン（H<sup>+</sup>）が電位決定イオンであり，その表面電荷は pH に大きく依存する．また，特異吸着イオンは表面官能基と化学的あるいは静電的に結合し，表面電荷を大きく変え

る。一方、支持電解質イオンは、イオン強度を通して、コロイド粒子周辺の電気二重層の厚さを決定する。これらのイオンは天然コロイド粒子表面の帯電挙動を支配し、粒子近傍のポテンシャルの分布を変えることから、結果として、相互に影響を及ぼすことになる。さらに、環境中には、プロトンや様々な特異イオンが同時に存在し、これらのイオンの吸着は競合的なものとなる。また、金属イオンと溶存配位子の間の錯体形成反応のような溶液中での多様な化学反応はイオンの化学種分布を決定し、イオンの吸着に大きな影響を与えることとなる[3]。また、異種の天然コロイド間の相互作用（例えば、天然有機物質の金属（水）酸化物への吸着）によって、共存系での金属イオンの吸着挙動が各成分への吸着の和とは異なるというモデルの加算性（model additivity）が成り立たないことが報告されている [7-11]。

不均質表面へのイオンの吸着は、以下の2つの点から、特徴的なものとなる。まず、第一点目として、吸着イオンに対する異なる親和性を持つ複数の結合サイト（天然有機物質の官能基や金属（水）酸化物表面の表面酸素あるいは水酸基）の存在に起因する不均質性、つまり、官能基のイオンに対する親和定数に分布が生じることになる。このような不均質性をもたらす原因としては、天然有機物質の場合、官能基が結合している表面の構造上の違いや異種の官能基の存在、さらには、他の解離した官能基によって生じる電場によるプロトンの脱離の阻害などが挙げられる。例えば、電子供与型の官能基はプロトンに対する親和性を増加させ、逆に、電子親和型の官能基は減少させる。また、このような官能基の親和定数分布は、吸着量の増加に伴う官能基-イオン間の親和性の減少を引き起こす。また、金属（水）酸化物の場合、このような不均質性は中心金属原子の配位数の異なる表面酸素（あるいは水酸基）の存在、または、異なる結晶面の存在に起因すると考えられる。そして、このような不均質性の結果として、表面被覆率の低い領域では、親和性の高いサイトが支配的であるのに対して、

被覆率の高い領域では、親和性の低いサイトがイオンの吸着挙動を決定することとなる。

第二点目としては、静電相互作用の寄与が挙げられる。粒子表面の電荷は、一定の pH で、イオンの特異的な吸着と、それに伴うプロトンの取り込みおよび放出の結果として決まる。つまり、カチオンの吸着は表面近傍からのプロトンの放出を促し、アニオンの吸着はプロトンの取り込みを伴う。このようなプロトンの協奏的な吸着・脱離は特異吸着イオンの吸着を減少させることになる。また、イオンの特異吸着の増加に伴う表面電荷の変化は、さらなる同種のイオンの吸着が起こり難い方向に作用する。

第三点目としては、上でも述べたように、異種の天然コロイド間の相互作用による新たな不均質性の発現が挙げられる[7-11]。例えば、天然有機物質と金属（水）酸化物が共存する系における金属イオンの吸着を考えると、天然有機物質の吸着によって、金属（水）酸化物表面および吸着している天然有機物質のポテンシャルは、それぞれ単独で存在する場合とは異なる。また、金属イオンが競合的に結合できるサイト数も変化する。天然有機物質の金属（水）酸化物への吸着は pH や塩濃度等の環境条件に依存することから、共存系における金属イオンの結合もこれらの量に依存した複雑なものになるといえる。

静電相互作用と官能基の不均質性の寄与を明示的に取り入れたモデルを利用することで、このようなイオンの吸着における様々な不均質性の分離が（完全ではないにしても）可能となり、広範囲の条件におけるイオンの吸着挙動の統一的な解析を行うことができると思われる[12]。前年度の本報告書では、このような不均質表面へのイオンの吸着モデル構築の導入として、均質表面へのイオンの吸着の定式化を行い、その後、自然な形で不均質表面の場合に拡張し、また、静電相互作用の扱い方について

簡単に説明した。そして、このような不均質な表面への金属イオンの結合に対するモデルの適用の一例として、精製済み Aldrich フミン酸 (purified Aldrich humic acid, PAHA) に対する Cu(II)結合実験の結果、および、NICA-Donnan モデルによるフィッティングの結果を報告した。本報告書は、金属(水)酸化物、特に、実環境中で主要な鉱物であり、これまでに結晶構造や陽・陰イオンの結合実験が広範囲に渡って行われているゲータイト( $\alpha$ -FeOOH)を採用し、Cu(II)の吸着実験の結果および CD-MUSIC モデルによるフィッティングの結果を報告する(第2章)。また、異種の天然コロイド間の相互作用が金属イオンの結合に及ぼすうえ影響を評価するために不可欠となる、共存系におけるプロトンの結合挙動を評価するために実験を行った。共存系としては、PAHA-ゲータイトの系を採用した(第3章)。また、最後に、オランダワーゲン大学で行われている天然有機物質と金属(水)酸化物が共存する系での金属イオンのモデル化の試みを簡単に紹介する[13]。

## 参考文献

- [1] U. Schwertmann: Occurance of Formation of Iron Oxides in Various Pesdo-Environmetnts. In: *Iron and Soils and Clay Minerals (NATO ASI Series Vol. 217)*. (J. W. Stucki, B. A. Goodman and U. Schwertmann eds.) Reidel Publishing, Dordrecht (1988)
- [2] G. R. Aiken, A. H. Gilham: Determination of Molecular Weight of Humic Substances by Colligative Property Measurment. In: *Humic Substances II. In Search of Structure*. (M. H. B. Haye, et al. eds.) Wiley & Sons, New York (1989)
- [3] J. Buffle: *Complexation Reactions in Aquatic Systems*, 1st ed., Ellis Horwood, Chichester (1985)

- [4] E. Tipping, D. Cooke: The effects of adsorbed humic substances on the surface charge of goethite in freshwaters. *Geochim. Cosmochim. Acta* 46, p. 75-80 (1982).
- [5] J. Lyklema: *Foundamentals of interfacial and colloid science. Volume II Solid-liquid interfaces*, 1st ed., Academic Press, New York and London (1995)
- [6] R. J. Hunter: *Foundations of Colloid Science*, 2nd ed., Oxford Univ. Press, New York (2001)
- [7] J.J. Lenhart and B.D. Honeyman: Uranium(VI) sorption to hematite in the presence of humic acid, *Geochim. Cosmochim. Acta*, Vol.63, No.19-20, p.2891-2901 (1999)
- [8] A.W.P. Vermeer, *et al.*: Metal ion adsorption to complexes of humic acid and metal oxides: Deviations from the additivity rule, *Environ. Sci. Technol.*, Vol.33, No.21, p.3892-3897 (1999)
- [9] A.W.P. Vermeer and L.K. Koopal: Charge adjustments upon adsorption of a weak polyelectrolyte to a mineral oxide: The hematite-humic acid system, *J. Colloid Interface Sci.*, Vol.212, No.1, p.176-185 (1999)
- [10] I. Christl and R. Kretzschmar: Interaction of copper and fulvic acid at the hematite-water interface, *Geochim. Cosmochim. Acta*, Vol.65, No.20, p.3435-3442 (2001)
- [11] T. Saito, *et al.*: Adsorption of Humic Acid on Goethite: Isotherms, Charge Adjustments and Potential Profiles, *Langmuir*, in press (2004).
- [12] W. H. van Riemsdijk, L. K. Koopal: Ion Binding by Natural Heterogeneous Colloids. In: *Environmental Particles*. (H. P. van Leeuwen, J. Buffle eds.) Lewis, Boca Raton (1992)
- [13] J.D. Filius, *et al.*: Modeling the binding of fulvic acid by goethite: The speciation of adsorbed FA molecules, *Geochim. Cosmochim. Acta*, Vol.67, No.8, p.1463-1474 (2003)



## 2 ゲータイトへの銅イオンの吸着：CD-MUSIC モデル

### 2.1 はじめに

金属(水)酸化物表面へのイオンの吸着は、コロイド・界面化学、土壌・地質化学、水化学、環境化学、触媒、化学工学など、化学の多くの分野で重要な現象である。実験的には、吸着現象は、吸着質イオン濃度の関数として、あるいは、pH の関数として、調べられることが多く、それぞれ、吸着等温線 (adsorption isotherm) および吸着端 (adsorption edge) を与える。このような実験データに対して、何らかのモデルを用いてフィッティングを行うことで、吸着の熱力学的あるいは条件付き定数を求めることがよく行われており、これまでに数多くのモデルが提案されてきた[1-7]。表 2.1 に代表的な 5 つのモデルを、その表面錯体形成反応の定式化と電気二重層のモデル化の点から分類したものを示した。まず、表面錯体形成反応の点では、反応を明示的に定義しないモデルと、定義するモデルに分けることができる。さらに、表面錯体反応を定義するモデルは、表面サイトの帯電挙動が 2 つの連続する反応によって記述される場合 (2pK) [4, 5] と、1 つの反応によって記述される場合 (1pK) [8-11] に分類することができる。電気二重層モデルの点では、拡散電気二重層 (DDL) のみが定義される場合と、DDL に加えて、1 つおよび 2 つの電荷が存在しない層が定義される場合に分けられる。これらの電荷が存在しない層には、吸着イオンが置かれることになる。これらのモデルの多くが、限られた実験条件において、妥当なフィッティングの結果を与えるが、背後にある物理化学的性質はモデルによって非常に異なっており、どのモデルが優れているか判断するためには、さらに情報が必要となる。例えば、イオンの吸着の電解質濃度依存性や吸着に伴う電位決定イオンであるプロトンの放出と取り込みなどの現象は、モデルの妥当性を評価するための判断材料になりうる。また、近年の分光手法の発達、特に、*in-situ* 分光法から得られるイオンの吸着メカニズムに関

表 2.1 表面錯体（列）および電気二重層（行）に基づく酸化物表面へのイオン吸着モデルの分類[12] .

Electrostatic model	Surface complexation model		
	Without surface sites	With surface sites	
	Nerst	1 pK	2 pK
	$\psi_0 = \frac{RT}{F \log(e)} (\text{PZC} - \text{pH})$	$\text{SOH}^{1/2-} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{SOH}_2^{1/2+}$	$\text{SOH}^- + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{SOH}_2^0$
		pK <sub>1</sub>	pK <sub>1</sub>
			$\text{SOH}^0 + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{SOH}_2^+$
			pK <sub>2</sub>
Only DDL*			(iv) Purely Diffuse Model
DDL + one charge free layer	(i) Nerstian Stern Model (NSM)	(ii) Basic Stern Model (BSM)	
DDL + two charge free layer		(iii) Three Plane Model (TPM)	(v) Triple Layer Model (TLM)

\*DDL: Diffuse Double Layer.

する詳細な情報は、モデルの開発に対して新たな要求を与え、物理化学的に健全なモデルはそのような情報を柔軟に取り入れることができる必要がある。例えば、Cylindrical Internal Reflection FTIR (CIR-FTIR) 法によって、異なる pH における、ゲータイト表面での  $\text{PO}_4^{3-}$  イオンの表面化学種の決定が行われており[13]、また、広域 X 線吸収微細構造 (Extended X-ray Adsorption Fine Structure, EXAFS) 測定によって、酸化物表面での金属イオンの吸着構造が同定されてきている[14]。

このようなイオンの吸着の背後にある様々な現象を説明し、分光手法から得られる情報を組み込むことのできる、吸着モデルの 1 つとして、van Riemsdijk と Hiemstra[15-19]によって開発された CD-MUSIC モデルが挙げられる。このモデルでは、

表面サイトとそれらのサイトが関与する表面反応は、種々の結晶解析手法(XRD, TEM など)から得られる情報に基づいて定義され、さらに、分光手法や表面化学によって得られる知見から、界面での電荷分布、つまり、イオンの吸着構造が明示的に考慮されている(図 2.1)。

以下、本節では、ゲータイト( $\alpha$ -FeOOH)に対する Cu(II)の吸着実験の結果を例に、CD-MUSIC モデルを用いたフィッティングの紹介を行う。ゲータイトは、環境中における主要な鉄鉱物の一つであり、また、金属イオンの吸着実験の吸着媒として用いられることも多く、既往の研究結果との比較も容易であることから採用した。

## 2.2 実験方法

### 2.2.1 試薬、PAHA およびゲータイトサンプル

#### (1) 試薬

すべての実験において、Milli-Q®水を用いた。また、試薬は特に断らない限り、分析用のものを使用した。

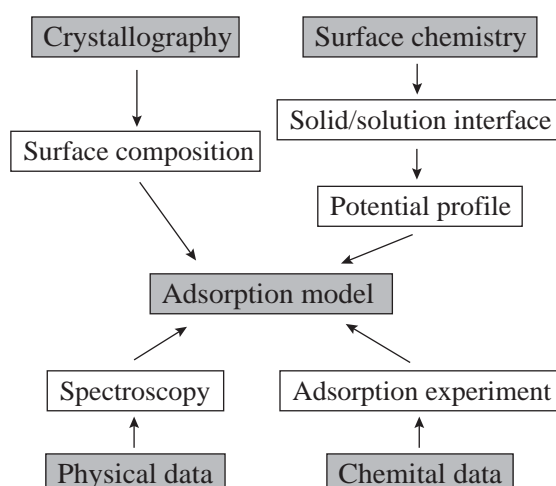


図 2.1 CD-MUSIC モデルの特徴。

## (2) ゲータイト精製

ゲータイト ( $\alpha$ -FeOOH) は, Hiemstra ら[10]の方法に従って, 合成した後, 上澄み溶液の伝導度が  $10 \mu\text{Sv/cm}$  以下になるまで, 数週間, 純水に対して透析を行った. このゲータイトの BET ( $\text{N}_2$ )比表面積は  $82 \text{ m}^2/\text{g}$  であった. Venema ら[17]は, 同様の手法で作成したゲータイトの観察を行った結果として, ゲータイト粒子が, 結晶性であり, かつ, 長さ  $150 \text{ nm}$ , 幅  $15 \text{ nm}$  の針状構造を有しており, 約  $90\%$  が  $110$  面で, 約  $10\%$  が  $021$  面であることを報告している.

### 2.2.2 Cu(II)のゲータイトへの吸着実験

#### (1) バッチ法によるゲータイトへの Cu(II)吸着実験

実験は, 異なる pH ( $4, 6$ ), 塩濃度 ( $0.1, 0.01 \text{ M KNO}_3$ ) において, バッチ法で行った. 特に, pH  $6$  においては, 二酸化炭素の混入を防ぐために, サンプルの調整を窒素雰囲気下で行った.  $50 \text{ ml}$  のポリプロピレン製遠心管 (Nalge Nunc Inc.) に, pH  $4$  では約  $2.5 \text{ g}$ , pH  $6$  では約  $0.5 \text{ g}$  の  $10.3\%$  ゲータイト懸濁液,  $2 \text{ ml}$  あるいは  $0.2 \text{ ml}$  の  $1 \text{ M KNO}_3$  (和光純薬), そして, Cu 濃度が  $2.27 \times 10^{-5} \sim 1.13 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$  (pH  $4$ ), あるいは,  $2.28 \times 10^{-4} \sim 1.69 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$  (pH  $6$ ) となるように,  $0.114 \text{ mol/L}$  あるいは  $1.14 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$  の  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  溶液 (和光純薬) を添加し, 全量が  $20 \text{ ml}$  となるよう煮沸済みの純水を添加した. サンプルを  $25$  度で  $24$  時間振とう後, SAKUMA M201-IVD を用いて  $22100 \text{ g}$  で  $30$  分間遠心分離を行った. さらに, 得られた上澄み溶液を孔径  $0.025 \mu\text{m}$  のセルロース混合エステルメンブレンフィルター (Millipore Co.) を用いてろ過し, る液中の Cu(II)濃度を ICP-AES (Shimadzu Co., ICPS-1000IV) で測定した. Cu(II)の吸着量は, 添加 Cu(II)濃度とろ液中の Cu(II)濃度の差から算出した. 実験はすべて  $2$  連でおこなったが, 各バッチ中のゲータイト量が若干異なるため, 結果はすべてのバツ

チに関して図示した .溶液中での Cu(II)の化学種分布および CD-MUSIC モデルを用いた吸着実験結果のフィッティングには , 化学種分布計算プログラム ECOSAT[20]と Kinniburgh[21]によって開発された FIT プログラムを組み合わせ使用した .

## (2) H/Cu 交換比の測定

一定の pH , 塩濃度において , Cu(II)がゲータイトに吸着する際に放出される H<sup>+</sup>の量の測定は , Wallingford 滴定装置を用いて行った[22, 23] . 滴定は 25 度 , 窒素雰囲気下で行われた . バルク溶液中の H<sup>+</sup>の活量をガラス電極 (Metrohm Ltd. , 6.0133.100) と Ag/AgCl 参照電極 (Metrohm Ltd. , 6.0726.100) を用いて測定した . 参照電極の内部溶液としては 0.1 mol/L KNO<sub>3</sub> 溶液を使用した . 滴定試薬には , 容量分析用 0.01 mol/L HNO<sub>3</sub> (和光純薬) , 0.01 mol/L KOH (和光純薬) , 0.1 mol/L の KNO<sub>3</sub> 溶液中に作成した  $1.14 \times 10^{-2}$  mol/L Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 溶液 (和光純薬) を使用した . 特に , 塩基試薬の正確な規定度は , 酸試薬を用いた酸塩基滴定から決定された . 滴定は pH-STAT モードで行われた . ゲータイト懸濁液 (7.54 wt.%) 7.5 (pH 4) あるいは 5.0 g (pH 4) をポリプロピレン製の容器に移し取り , 塩濃度が 0.1 mol/L となるように 1.0 M KNO<sub>3</sub> 溶液を , 全量が 25ml となるように純水を加えた . 容器を恒温ジャケット付滴定容器に移し , 電極 , ビュレット吐出口 , 窒素のラインを取り付け , 滴定を開始した . サンプルを pH 4 まで滴定した後 , 二酸化炭素を追い出すために , 攪拌しながら 12 時間置いた . その後 , 一定の pH (4 あるいは 6) まで , 滴定した後 , HNO<sub>3</sub> および KOH を添加しながら pH を 0.2 mV (0.003 pH 単位) の範囲内で 30 分間一定に保った . その後 , Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 溶液の添加を行った . 添加後 , 試料を十分攪拌するために 2 分待ち , pH の測定を開始した . Cu(II)の吸着によってゲータイト表面から放出される H<sup>+</sup>によって , pH は減少することから , この pH 変化を KOH で元の pH まで逆滴定し , その後 , HNO<sub>3</sub> およ

び KOH を添加しながら pH を 0.2 mV ( 0.003 pH 単位 ) の範囲内で 30 分間一定に保った。電極の読みのドリフトが 0.01 mV/min 以下になるか、最大 30 分を経過した場合に、次の試薬の添加を行った。H/Cu 交換比は、正味の酸・塩基試薬の消費量から溶液中での Cu(II) の化学種の変化によって放出された H<sup>+</sup> の量差し引くことで評価した。各 Cu(II) 添加点における、Cu(II) の吸着量は、吸着実験の結果を元に、後で述べる CD-MUSIC モデルによって推定した。

### 2.3 CD-MUSIC モデルの説明

CD-MUSIC モデルは、結晶およびその表面の構造、表面錯体種の構造や固液界面の電気二重層の構造に関する知見を統合することで、イオンの金属(水)酸化物表面への吸着を厳密扱うことを可能とした吸着モデルである[24]。以下、CD-MUSIC モデルに関して、表面構造の取り扱い、表面錯体形成の取り扱い、固液界面における電荷分布の取り扱いに分けて、簡単な説明をおこなう。

#### 2.3.1 表面構造

表面の化学的な反応性は、存在する表面官能基の種類、つまり、結晶面の構造に係付けられる。ゲータイトに関しては、多数の結晶構造解析が行われており、その構造が詳細に調べられている。TEM などの電子顕微鏡による観察から、ゲータイトが *c* 軸に沿って伸びた針状構造をしており、主要な結晶面は 110 面であり、エッジ部は 021 面から成っていることが知られている(図 2.2) [25]。特に、生成の際に、60 度で時間をかけて熟成させたゲータイトの結晶は、90% 程度の 110 面と、10% 程度の 021 面からなっていることが報告されている[17]。ゲータイト結晶のバルクにおいては、すべての酸素原子は 3 つの鉄原子に配位されており、さらに、これらの酸素原子をプロ

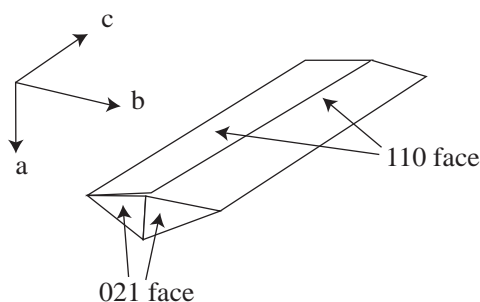


図 2.2 ゲータイトの結晶構造の概念図 .

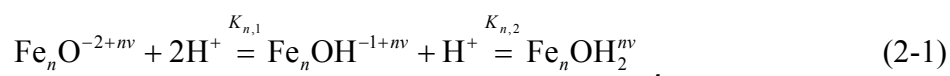
トンとの結合の有無から，非プロトン型 ( $\text{Fe}_3\text{O}(\text{l})$ ) およびプロトン型 ( $\text{Fe}_3\text{O}(\text{h})\text{H}$ ) に分類することができる[17] . ゲータイト表面においては，鉄原子と酸素原子間の結合のいくつかは切断されるため，これら 2 種類の酸素原子の配位数は，バルク結晶中とは異なる .

このように主要な結晶面を同定し，結晶を金属イオンの密度が最も高い面で仮想的に切断することで，表面の化学的な組成を知ることができる[26] . 110 面では，3 つの鉄原子に配位された酸素原子が大部分を占め， $c$  軸に沿って並んでおり，その密度は  $3 \text{ sites}/\text{nm}^2$  程度である . ゲータイト単結晶は，3 列のこのような 3 配位酸素原子とともに，1 列ずつの 2 配位および 1 配位酸素原子の列が存在している . さらに，3 配位酸素原子は，非プロトン型 ( $\text{Fe}_3\text{O}(\text{l})$ ) とプロトン型 ( $\text{Fe}_3\text{O}(\text{h})\text{H}$ ) に分けることができる[17] . これら 2 種類の 3 配位酸素原子グループのプロトン化の定数の相違が非常に大きい場合，これらのサイトは，通常の pH 領域において，互いに異符号の電荷を有していると考えることができ，したがって，1 列ずつの  $\text{Fe}_3\text{O}(\text{l})$  と  $\text{Fe}_3\text{O}(\text{h})\text{H}$  は表面の帯電挙動に関する効果を互いに打ち消しあうと見なすことが妥当である . さらに，プロトン型の 2 配位酸素原子 ( $\text{Fe}_2\text{OH}$ ) は酸素原子の電子軌道がすべて満たされているために，通常の pH において不活性であると考えられる . 結果として，残りの 1 列ずつの  $\text{Fe}_3\text{O}(\text{l})$  と 1 配位の  $\text{FeOH}$  がこの結晶面の帯電挙動を決定することになる[10, 16, 17] .

一方、021面の構造は、110面のものとはかなり異なっており、交互に並んだ2配位および1配位の酸素原子から成っている。さらに、すべての表面酸素原子が、プロトンと隣り合う酸素原子のグループを共有しており、半数の1配位および2配位酸素原子がプロトン化されており(O(h))、残りの半数が非プロトン型(O(l))となっている[17]。プロトンの吸着の場合、簡単のために、これらの酸素原子の相違は、通常、考慮されないことが多く、110面と同様のプロトンへの親和定数が、これらのサイトに仮定される。しかしながら、特異吸着イオンの場合、異なる結晶面の同配位数のサイトへの親和定数がかなり異なっていると考えられており、結晶面は区別して扱われることになる。

### 2.3.2 表面錯体形成モデル

金属(水)酸化物表面は変異電荷を有しており、その帯電挙動は、イオンの化学的な吸着(特異吸着)に大きな影響を及ぼす。したがって、イオンの吸着を考える前に、まず表面の帯電挙動、つまり、プロトンの吸着・脱離反応について検討することが重要となる。表面の帯電挙動は、しばしば、次のような2段階のプロトン化の反応によって記述されることが多い(2pKアプローチ) [3-5]。



ここで、 $n$ は鉄原子の配位数であり、 $v$ はPaulingの結合価と呼ばれ、以下のように定義される[27]。

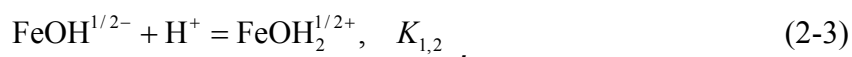
$$v = \frac{z}{CN}, \quad (2-2)$$

ここで、 $z$ 、 $CN$ は、それぞれ、金属原子の価数および配位数である。したがって、6配位の鉄(III)原子の場合、 $v = 3/6 = 1/2$ となる。Paulingの結合価法から、中心金属原

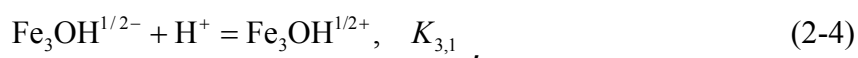


子の電荷が対称に分布しており，電気的中性条件から周囲の酸素原子によって完全に中和されなければならないことが仮定される．逆に，酸素原子の電荷は複数の金属イオンによって中和されることになり，単一の金属原子によっては，部分的にしか中和されないことになる．このような Pauling の結合価法に基づく金属原子周辺の対称な電荷分布の仮定は，表面に存在する金属原子-酸素原子結合に対しては，あくまで第一次近似であると考えべきである．表面での，非対称な電荷分布を考慮する試みもなされている．[19, 24]

一般に，溶液中において，単一の原子にプロトンが 2 段階で結合する場合，その 2 つの反応の平衡定数の差は， $\Delta \log K > 10$  と非常に大きいことが知られている．Hiemstra ら[9, 10, 24]は，式(2-1)の 2 段階の反応の平衡定数を，溶液中での同等の反応 (ex.  $\text{Fe}(\text{OH})_4^- + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3^0$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3^0 + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2^+$ ) の平衡定数と比較した結果として， $\log K_{n,1}$  と  $\log K_{n,2}$  の差が非常に大きい ( $\sim 14$ ) ことを示している．つまり，通常の pH 領域 ( $\text{pH} = 2 \sim 12$ ) において，式(2-1)の  $\text{Fe}_n\text{O}^{-2+nv}$  と  $\text{Fe}_n\text{OH}_2^{nv}$  という表面化学種が同時に存在することは想定できず，むしろ，表面の帯電挙動は 1 段階のプロトン化の反応によって記述されると考えるべきである．例えば，この pH 領域では，ゲータイトの 1 配位酸素原子の場合， $\text{FeO}^{3/2-}$  という状態は非常に不安定であり，式(2-1)の 1 段階目の反応は考えられない ( $\log K_{n,1} \ll 2$ )．したがって，表面の帯電挙動を決定する反応は，



となる．また，3 配位酸素原子に関しては，同様の理由から，

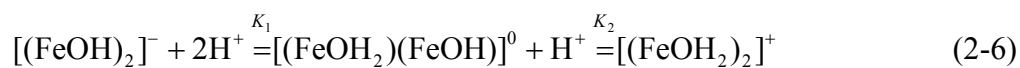


となる．ここで，2 配位酸素原子は，2.3.1 で述べたように，通常の pH 領域で不活性

であると見なすことができる。これは、この酸素原子のグループのプロトン化の平衡定数 ( $K_{2,1}, K_{2,2}$ ) が中性領域に対して、対称に存在しており、通常の pH 領域において、 $\text{Fe}_2\text{OH}^-$  として存在しているためである。式(2-3)、(2-4)は、1 つのサイトに対して、1 つのプロトン化の平衡定数が定義されるという点で、“2sites-2pK”であるが、一般に、これら 2 つの  $K$  ( $K_{1,2}, K_{3,1}$ ) の値を独立に決めることはせず、簡単のために、 $\log K_{1,2} = \log K_{3,1} = \text{PPZC}$  と仮定されることが多い (“2sites-1pK”) [17]。ここで、PPZC は特異吸着の存在しない、清浄表面 (pristine) における PZC (point of zero charge) である。また、式(2-1)および表 2.1 に挙げた古典的な 2pK モデルでは、次式のように、1 配位の酸素原子グループのみを対象に、先験的に、1 個の電荷が結合ごとに与えられていることになる。



このような 2pK モデルで得られる  $\log K_1 - \log K_2$  は 2 ~ 4 であるが、上でも述べたように、式(2-5)のような 2 段階の  $\text{H}^+$  結合反応の  $\Delta \log K$  は大きく、通常の pH 領域では平衡がどちらか一方に偏ると考えるのが自然である。そこで、2pK モデルの適切な解釈としては、2 つのサイトの組を一つのサイトとみなしているということが考えられる。たとえば、1 配位酸素原子の場合、以下のようなようになる。



このような 1pK モデルと 2pK モデルの起源は、前者ではある一つのサイトのみを明示的に考慮し、それ以外のサイトのプロトン化の度合いがこのサイトに与える影響は平均場と近似されているのに対して、後者では二つのサイトおよびその間の相互作用が明示的に考慮され、残りのサイトからの寄与は平均場と近似されていることである [28]。式(2-6)の 2 段階の反応の  $\Delta \log K$  が 2 ~ 4 という値は、複数のカルボシキル基を

有する有機酸からの  $H^+$  の解離定数の差から考えて、妥当なものである。

次に  $Cu^{2+}$  の表面錯体形成反応について考えてみる。金属イオンは、複数の金属(水)酸化物表面の酸素原子あるいは水酸基と結合を形成し、吸着することが知られている(単座、二座、三座配位 *etc.*)。さらに、吸着した金属イオンの第一水和圏の水分子からの  $H^+$  の脱離、つまり、 $MeOH^{(z-1)+}$  としての表面錯体形成や表面での  $Me(OH)_z$  層の形成(表面沈殿)も考えられる[24]。このように様々な表面錯体を取りうる金属イオンの吸着では、表面での吸着形態を予め同定しておく必要がある。このような目的のためには、EXAFS 等の分光手法が利用される。たとえば、Spadini ら[14]は、ゲータイトに吸着した  $Cd(II)$  の EXAFS 測定の結果から、 $Cd(II)$  がゲータイト表面で鉄原子と同じ構造環境を持ち、ゲータイト結晶の結晶成長点に吸着することを報告している。さらに、 $Cd-Fe$  間距離に基づく議論から、吸着した  $Cd(II)$  が複数の鉄の八面体と角を共有する吸着形態(Corner linkage, 図 2.3)および端を共有する吸着形態(Edge linkage, 図 2.4)をとることが示されている。Venema ら[17]は、これらの結果に基づいて、二座配位表面錯体  $[(FeOH)_2Cd]^+$  および三座配位表面錯体  $[(FeOH)_2Fe_2OH]Cd]^+$  を仮定して、 $Cd(II)$  のゲータイトへの吸着等温線を CD-MUSIC モデルを用いてフィッティングしている。ゲータイト表面に吸着した  $Cu(II)$  の EXAFS 測定の結果は、Parkman ら[29]、Persson ら[30]によって報告されている。Parkman ら[29]は、 $Cu-Fe$  間距離から、 $Cu(II)$  が Edge linkage, 特に、 $FeOH^{1/2}$ -サイトと  $Fe_3O^{1/2}$ -サイトによる二座配位(図 2.4 (a))

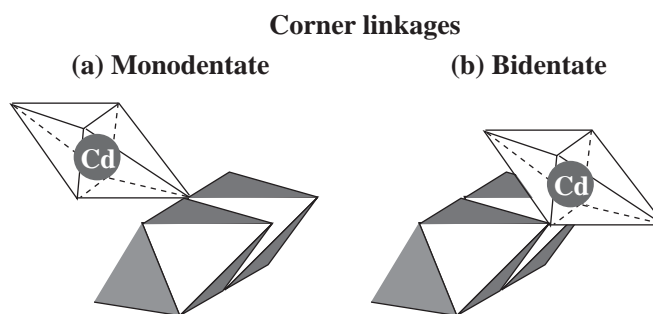


図 2.3  $Cd^{2+}$  の吸着構造 (corner linkage)。 (a) monodentate, (b) bidentate.

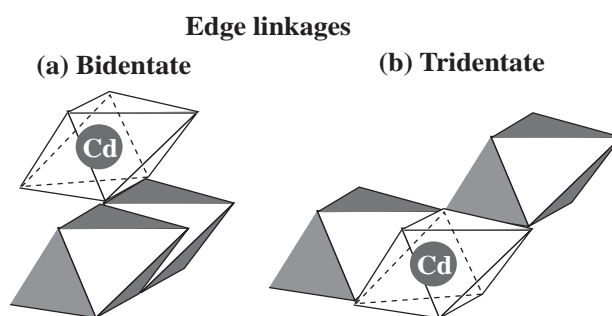


図 2.4  $\text{Cd}^{2+}$  の吸着構造 ( edge linkage ). (a) bidentate, (b) tridentate.

によってゲータイトに吸着している可能性を示唆している．一方，Persson ら[30]は，pH 5 では  $\text{Cu(II)}$  が単座配位 ( 図 2.3 (a) ) でゲータイト表面に吸着し，pH 8 では表面沈殿を形成している可能性を報告している．これらの議論は，EXFAS 測定から得られる動径分布関数に基づく，Cu-Fe 間あるいは Cu-Cu 間距離に拠っている．一般に，EXAFS 測定において，第二殻に存在する金属原子の同定およびその距離の評価は簡単でなく，任意性が入ってしまう．上で述べた 2 つの結果の相違はサンプルや実験条件の差に加えて，実験誤差や解釈の任意性によるものであると考えられる．

### 2.3.3 電荷分布

上で述べたように，表面酸素原子の電荷は，金属 ( 水 ) 酸化物バルク中の金属原子と溶液中のプロトンあるいは他の吸着イオンによって，一部中和される．したがって，溶液の pH や吸着イオン濃度に応じて，表面に過剰の，もしくは，不足したプロトンが存在することになり，正または負の電荷が生じる．この表面電荷  $\sigma_0$  は，特異吸着イオンが存在しない場合，拡散二重層 ( DDL ) の電解質イオンによって中和されることになる．表面近傍のポテンシャルに従って，対イオンの濃度は表面に近づくにつれて高くなり，一方，副イオンの濃度は小さくなる．しかし，これらの電解質イオンは溶液中で水和しており，有限の大きさを有していることから，表面に対して一定の距離

までしか近づくことができず，表面と電気二重層の開始点の間に，電荷の存在しない層，Stern 層が形成される[31]．DDL の開始点でのポテンシャル  $\psi_d$  は，金属（水）酸化物粒子の曲率が無視できる場合（つまり，平板とみなせる場合），この面の電荷密度  $\sigma_d$  から，次の Gouy-Chapman の式で関係付けられる．

$$\sigma_d = -\frac{2\kappa kT \varepsilon_0 \varepsilon_r}{ze} \sinh \frac{ze\psi_d}{2kT} = -\frac{4n_0 ze}{\kappa} \sinh \frac{ze\psi_d}{2kT} \quad (2-7)$$

また，この面における電解質イオンの濃度（活量）は，次の Boltzmann 方程式において， $\psi = \psi_d$  とおくことで得られる．

$$c_i = c_i^b \exp\left(\frac{-z_i e \psi(r)}{kT}\right) \quad (2-8)$$

通常の酸化物表面の電位の場合，この面における電解質濃度は 1 M を超えることが多く，このような場合，溶液化学の知見から，表面近傍の電解質イオンが表面官能基と“イオン対”（ion pair）を形成していると考えられることができる[32]．このようなイオン対の存在は，放射性同位元素を用いた実験によって確かめられている[33]．イオン対の形成には，化学的な配位子の交換や共有結合の形成は関与していないことから，イオン対を形成した電荷質イオンと表面官能基（サイト）の間には， $H_2O$  や  $O$  などの配位子が存在していると考えられることができ，このような吸着形態は外圏型錯体（outersphere complex，図 2.5）と呼ばれる[3, 7]．

次に，特異吸着したイオン，つまり，イオンの中心原子と表面酸素原子の間に，配位子の交換や配位結合の形成がある場合の表面近傍での電荷分布について考えることにする．このような吸着形態は内圏型錯体（innersphere complex）と呼ばれ[3, 7]，その吸着構造から，吸着したイオンは，外圏型錯体の場合と比べて，表面近くに，つまり，d 面を越え，Stern 層中に存在すると考えることができる（図 2.5）．さらに，内圏型錯体によって吸着イオンの中心原子に配位した配位子の中で，表面に配向した

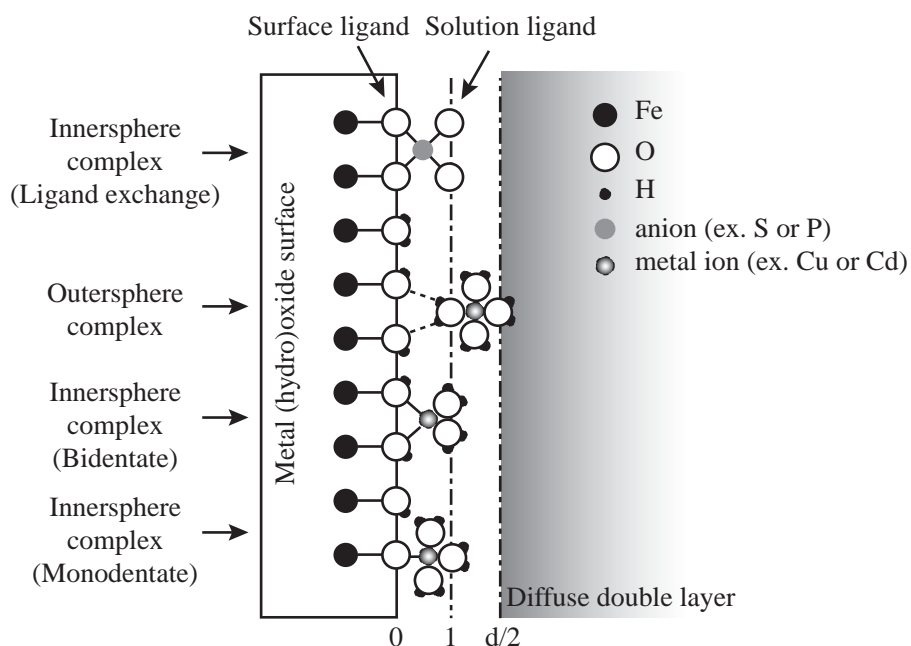


図 2.5 金属（水）酸化物表面における電荷分布の概念図．

ものは、他の表面酸素原子（ $\text{MeOH}$ 、 $\text{MeOH}_2$  etc.）と同じ面（0 面）に置かれるのに対して、溶液側に配向した配位子は、Stern 層中の仮想的な面（1 面）置かれることになる（図 2.5）。このように、特異吸着イオンの電荷を表面と DDL の開始点の間に分布させることによって、吸着イオンの物理的な大きさの効果を取り入れることができ、厳密なポテンシャルの計算が可能となり、吸着のイオン強度依存性等の様々な現象を説明できるようになる。図 2.5 に示した 3 つの静電面（0, 1, d 面）からなる静電相互作用モデルは、Three Plane Model (TPM) と呼ばれ、CD-MUSIC モデルの CD (charge distribution) 部分の基礎となっている。また、特異吸着イオンが存在しない場合、1 面には電荷が含まれず、この場合、TPM は Basic Stern Model (BSM)、あるいは、Simplified MUSIC-Stern-Gouhy-Chapmann (SGC) model と呼ばれる。TPM と BSM における、Stern 層の静電容量  $C$  (0 面と d 面の間の静電容量) は、酸塩基滴定の結果から直接評価することが可能である。一方、上で述べたように、特異吸着イオンが存在する場合、Stern 層はさらに 2 つの層に分けられ、内側および外側の層の静電容量  $C_1$ 、

$C_2$  は、Stern 層全体の静電容量  $C$  と、

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} \quad (2-9)$$

のように関係付けられる。ここで、静電容量は層間距離 ( $d_i$ ) と以下の関係にあることに注意したい。

$$C_i = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{d_i} \quad (2-10)$$

CD-MUSIC モデルでは、金属（水）酸化物の固液界面に関する物理化学的考察から、1-d 間の静電容量 ( $C_2$ ) として、 $5 \text{ F/m}^2$  を採用しており、0-1 間の静電容量 ( $C_1$ ) は、実験的に決められた  $C$  から、式(2-9)を用いて求められる。

次に、0 面および 1 面における、具体的な特異吸着イオンの電荷分布について考えてみる。このような電荷分布は、表面酸素原子の形式的な電荷を求めた場合と同じように、Pauling の結合価法を利用することで決定できる。つまり、表面酸素原子の電荷は、金属（水）酸化物中の金属原子や吸着したプロトンと共に、吸着イオンの中心原子によって中和されることになる。換言すると、吸着イオンの中心原子の電荷の内、一定の割合  $f$  が 0 面置かれ、表面酸素原子の中和に寄与し、残りの  $(1-f)$  が溶液側（1 面）に置かれる。例えば、Cd(II)イオンの二座配位の吸着の場合、Cd(II)イオン周辺の一様な電荷分布を仮定すると、0 面の電荷は、表面酸素原子 1 個に対して、 $(-2(\text{O}) + 1(\text{H}) + \nu_{\text{Fe}} + \nu_{\text{Cd}}) \times 2 = (-2 + 1 + 1/2 + 1/3) \times 2 = -1/6 \times 2 = -1/3$ 、1 面におかれる電荷は  $4 \times \nu_{\text{Cd}} = 4/3$  となり、 $f = 1/3$  と計算できる（図 2.6 (a)）。一方、三座配位吸着の場合、図 2.6 (b)に示したように、 $f = 1/2$  となる。ここまでの議論では、吸着イオンの中心原子の電荷がその周囲に一様に分布しているという仮定に基づいているが、実際の電荷分布は非対称であると考えられることができる[24]。その理由としては、吸着イオンの中心のカチオンと金属（水）酸化物の金属イオンの電気陰性度の相違や、表面に配向した配位子と

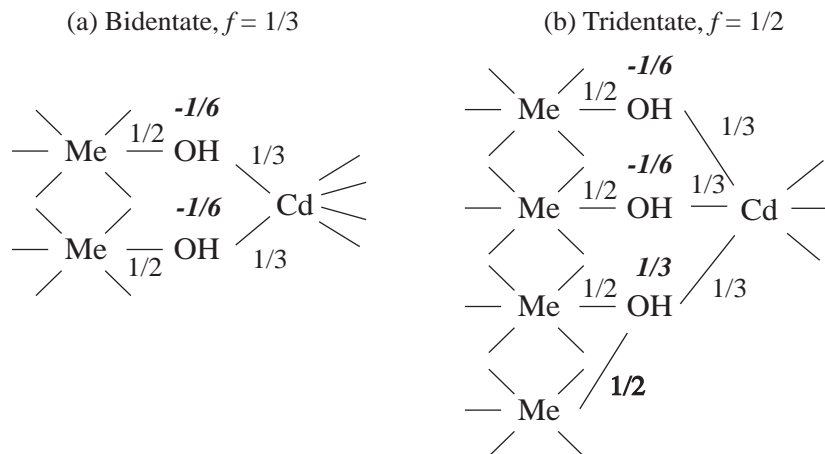


図 2.6 対称的な電荷分布を仮定した場合の 6 配位金属 (水) 酸化物に吸着した Cd(II) の電荷分布の概念図 . (a) 二座配位 ,  $f = 1/3$  , (b) 三座配位 ,  $f = 1/2$  . 標準およびイタリックの数字は , それぞれ結合価 , 0 面の電荷を表す . Cd<sup>2+</sup> イオンの水和水は図示していない .

表面サイト間の水素結合 , 溶液側を向いた配位子のプロトン化および脱プロトン化 (加水分解生成物の吸着) などが挙げられる . 吸着イオンに関する分子レベルの情報を実験的に求めることは困難であることから , 電荷分布パラメータ  $f$  の決定には , 分子軌道法や密度汎関数法などの理論計算等を用いた研究が必要であるといえる .

上で述べたように表面近傍での電荷分布を考慮することで , イオンの吸着の親和定数に対する静電相互作用の効果を明示的に取り扱うことが可能になる . イオンの吸着による  $i$  面 ( $i = 0, 1, d$ ) での静電エネルギーの変化  $\Delta G_{el,i}$  は ,  $i$  面のポテンシャル  $\psi_i$  , 吸着に伴う電荷量の変化  $\Delta z_i$  を用いて ,

$$\Delta G_{el,i} = \frac{\Delta z_i F}{RT} \psi_i \quad (2-11)$$

と与えられる . また , イオンの吸着に伴う全静電エネルギー変化  $\Delta G_{el}$  は , 各面における静電エネルギー変化の和から計算できる .

$$\Delta G_{el} = \sum_i \frac{\Delta z_i F}{RT} \psi_i \quad (2-12)$$



したがって、吸着反応の見かけの親和定数は、固有親和定数  $K_{\text{int}}$  を用いて、次のように表すことができる。

$$K = K_{\text{int}} e^{-\Delta G_{\text{el}}/RT} \quad (2-13)$$

## 2.4 実験結果および考察

### 2.4.1 ゲータイトの電荷/pH 曲線

3つの塩濃度 (0.093, 0.013, 0.002 M  $\text{KNO}_3$ ) における、ゲータイトの電荷/pH 曲線を図 2.7 に示した。これらの電荷/pH 曲線は、Venema ら[17]によって得られたものと同様であった。これらの曲線の交点から、本実験で用いたゲータイトの pzc は 9.2 であった。図 2.7 の実線は、Simplified MUSIC-SGC モデルを用いたフィッティングの結果である。また、本実験で用いたゲータイトのサイト密度、 $\log K_{1,3}$ ,  $\log K_{3,1}$ , イオン対の生成定数、最適化された Stern 層の静電容量  $C$ , および、最適化パラメータ ( $R^2$ ,

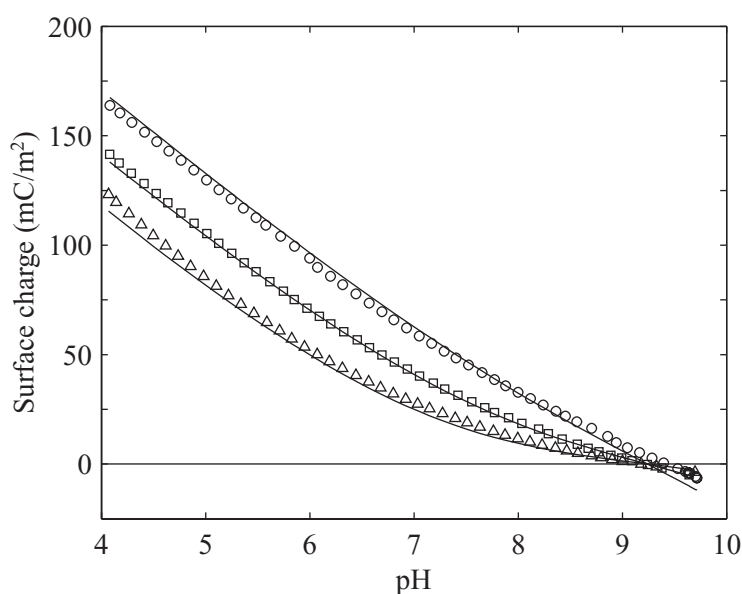


図 2.7 異なる塩濃度におけるゲータイトの電荷/pH 曲線：実験値（シンボル）および表 3.1 に挙げたパラメータを用いて得られた Simplified MUSIC-SGC モデルによるフィッティングの結果（実線）。○ = 0.093 M, □ = 0.013 M, △ = 0.002 M  $\text{KNO}_3$ 。(これらの塩濃度は、滴定間の塩濃度の平均値である。)

RMSE) を表 2.2 に示した。本実験で用いたゲータイトの Stern 層の静電容量は  $0.79 \text{ F/m}^2$  であり、この値は、Venema ら ( $0.85 \text{ F/m}^2$ ) [17] や Rietra ら ( $0.91 \text{ F/m}^2$ ) [34] によって得られている値よりも小さい値となった。Bourikas ら[35]は、結晶化度の異なるルチル型  $\text{TiO}_2$  の電位差滴定の結果を Simplified MUSIC-SGC モデルを用いてフィッティングして得られる  $C$  の値から、結晶化性が高いほど  $C$  の値が小さくなる、つまり、Stern 層の間隔  $d$  が大きくなることを報告している。したがって、本研究用いたゲータイトの結晶性は他のものと比べて高いと考えられる。図 2.8 に、Simplified MUSIC-SGC モデルを用いて計算された表面ポテンシャル  $\psi_s$  と電気二重層開始点でのポテンシャル  $\psi_d$  を、異なる塩濃度において、pH の関数として示した。図から表面電位は塩濃度に依存せず、pH の変化に対して線形にポテンシャルが変化し、その傾きは  $-60 \text{ mV/pH}$  程度であった。このような  $\psi_s$  と pH の線形性は金属(水)酸化物一般に見られ、擬 Nernst 型 (pseudo-Nernstian) と呼ばれる[31]。一方、 $\psi_d$  は塩濃度に依存

表 2.2 ゲータイトの Simplified MUSIC-SGC モデルパラメータ

$\log K_{1,3}, \log K_{3,1}$	9.24
$N_s$ (sites/nm <sup>2</sup> ), FeOH <sup>(1)</sup>	3.45
$N_s$ (sites/nm <sup>2</sup> ), FeO <sub>3</sub> <sup>(1)</sup>	2.70
$\log K_{K^+} = \log K_{\text{NO}_3^-}$ <sup>(2)</sup>	-1
$C$ (F/m <sup>2</sup> )	0.79
$R^2$ <sup>(1)</sup>	0.9964

(1) 1 つおよび 3 つの鉄原子に配位された表面酸素原子サイトのサイト密度 (2) 表面でのイオン対の形成定数。

(3) 最適化の決定係数： $R^2 = 1 - \frac{\sum(\hat{y}_i - y_i)^2}{\sum(y_i - \bar{y}_i)^2}$  ,

ここで、 $y_i$  は測定値、 $\hat{y}_i$  は計算値、 $\bar{y}_i$  測定値の平均である。

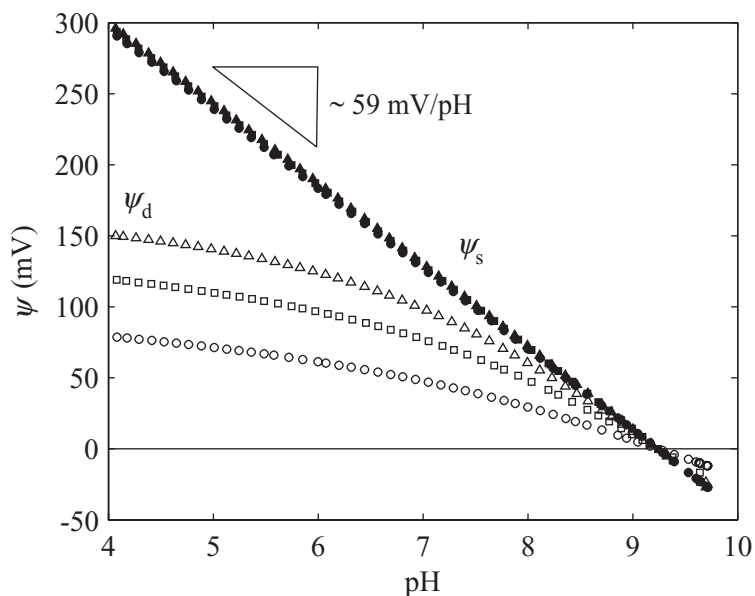


図 2.8 表面ポテンシャル  $\psi_s$  (●, ■, ▲) および電気二重層開始点のポテンシャル  $\psi_d$  (○, □, △) の比較: ●○ = 0.093 M, ■□ = 0.013 M, ▲△ = 0.002 M  $\text{KNO}_3$ . (これらの塩濃度は, 滴定間の塩濃度の平均値である.)

し, 塩濃度が高いほど, 静電的遮蔽が大きく, 正のポテンシャルの絶対値は小さくなった.

#### 2.4.2 ゲータイトへの Cu(II)吸着等温線

ゲータイトへの Cu(II)の吸着等温線を図 2.9 に示した. 吸着等温線は pH に大きく依存しており, pH が 2 上昇すると, 吸着量は 2 桁程度増加した. 一方, Cu(II)のゲータイトへの吸着のイオン強度依存性は小さく, pH 4, 高[Cu(II)]<sub>dis.</sub>において, 塩濃度の増加に伴って, 吸着量が若干増加する傾向が見られた. 得られた  $\text{Cu}^{2+}$ 吸着等温線およびその pH, 塩濃度依存性は, Robertson ら[36]によって銅イオン選択性電極を用いて得られたゲータイトへ吸着等温線と対応していた. 一方, Venema ら[17]は, 本実験で用いたゲータイトと同様なレシピで作成されたゲータイトに対する  $\text{Cd}^{2+}$ の吸着実験から, Cd(II)の吸着量が pH 5 および pH 6 において, それぞれ, 最大  $10^{-8}$ ,  $10^{-7}$

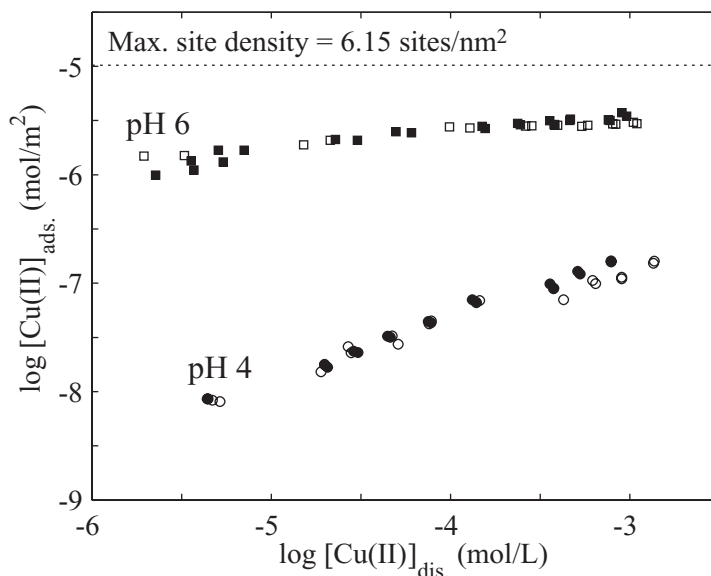


図 2.9 ゲータイトへの Cu(II)の吸着等温線：pH 4 (●, ○), pH 6 (■, □), 塩濃度 0.1 M (●, ■), 0.01 M KNO<sub>3</sub> (○, □). 破線は、ゲータイト表面の結晶構造から計算される理論サイト密度

mol/m<sup>2</sup>程度であり、また、KNO<sub>3</sub>濃度が 0.01 から 0.1 M に増加すると、吸着量が 1.5 倍程度増加したことを報告している。Weerasooriya ら[37, 38]は、ギブサイトに対する Pb(II)吸着実験を行い、Pb(II)の吸着が pH に依存し、塩濃度にほとんど依存しないことを報告している。これらの比較から、Pb(II)と同様に、Cu(II)はゲータイト表面のサイトと特異的な結合、つまり、内圏型表面錯体を形成し、静電的な遮蔽の影響をほとんど受けないことが示された。本実験で用いたゲータイトのサイト密度は 6.15 sites/nm<sup>2</sup>、つまり、 $1.02 \times 10^{-5}$  mol/m<sup>2</sup>である(図 2.9, 点線)。pH 6, 高 Cu(II)濃度領域においても、H<sup>+</sup>に対する親和性の高いサイトが表面に存在し、吸着量が理論的飽和値に達しないことが分かった。また、図 2.9 に挙げた吸着等温線には、高吸着量において、両対数プロットで表された吸着等温線の傾きに増加が見られなかったことから、表面沈殿による Cu(II)の吸着の可能性は除外される。

Leckie ら[39]によって示されているように、吸着等温線の pH 依存性は、Gibbs の吸

着等温式から，吸着の化学量論比と直接関係付けることができる．ここでの吸着の化学量論比とは，吸着した金属イオンと脱離した  $H^+$  の交換比  $X$  に対応し，吸着に關与する表面化学種が 1 種類の場合，次式のように表される．

$$X = \left( \frac{\partial \Gamma_H}{\partial \Gamma_{Me}} \right)_{a_H} = - \left( \frac{\partial \log[Me]}{\partial (pH)} \right)_{\Gamma_{Me}} \quad (2-14)$$

ここで， $\Gamma_H$ ， $\Gamma_{Me}$  は，それぞれ， $H^+$  および金属イオンの吸着量， $[Me]$  は金属イオンの活量である．式(2-14)から， $X$  が異なる pH での吸着等温線において同吸着量となるような金属イオンの活量の対数の差を pH の差で割ったものに対応していることが分かる．Rietra ら[34]は，溶液中でのイオンの化学種変化（プロトン化，加水分解 *etc.*）によるプロトンバランスを考慮することで，式(2-14)を次のように一般化している．

$$(X - n)_{a_H} = \left( \frac{\partial \Gamma_H}{\partial \Gamma_{Me}} - n \right)_{a_H} = - \left( \frac{\partial \log[Me]}{\partial (pH)} \right)_{\Gamma_{Me}} \quad (2-15)$$

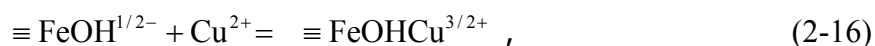
ここで， $n$  は金属イオンの溶液中でのプロトン化の度合いの変化である（例えば， $Me(H_2O)_m^{z+} \rightleftharpoons Me(H_2O)_{m-1}OH^{(z-1)+} + OH^-$  の反応の場合， $n = -1$ ）．図 2.9 に挙げた pH 4 および 6 における吸着等温線では，ICP-AES の測定限界のために，式(2-14)，(2-15)の右辺の正確な評価はできないが，吸着等温線の外挿から  $X \approx 2$  であるといえる．上でも述べたように，式(2-14)，(2-15)における化学量論比は，厳密には，単一の化学種のみが存在する場合にのみ成り立つことから，このようにして得られた  $X$  はマクロな Cu(II) と  $H^+$  の交換比に対応するといえる．

#### 2.4.3 CD-MUSIC モデリング

図 2.9 に挙げたゲータイトへの Cu(II) の吸着等温線に対して，CD-MUSIC モデルを用いてフィッティングを行った．2.3.2 で述べたように，CD-MUSIC モデルでは，モ

デリングに際して表面化学種を予め同定（仮定）することが必要となる．Parkman ら [29]による EXAFS 測定の結果から，Cu(II)がゲータイトに対して，FeOH<sup>1/2-</sup>サイトと Fe<sub>3</sub>O<sup>1/2-</sup>サイトによる二座配位で吸着している可能性を示唆している．一方，Persson ら[30]は，同様に EXAFS 測定の結果から，比較的低 pH では，Cu(II)が単座配位で，一方，比較的高 pH では，表面沈殿として吸着している可能性が示唆されている．したがって，本研究では，これらの分光学的知見に基づいて，以下の4つのシナリオを仮定し，それぞれについて，フィッティングを行った（表 2.3）．ここで，本実験の pH 領域が 6 以下でありバルク溶液中での加水分解の寄与が無視でき，2.4.2 で述べたように，表面沈殿の可能性が除外されることから，単座配位および二座配位の表面錯体のみ考慮し，さらにそれらの加水分解性生物（*ex.* FeOHCuOH<sup>0.5+</sup>）をモデルに組み入れた．このような表面への加水分解生成物としての吸着の可能性は Hiemstra ら[24]によって指摘されており，特に，正に帯電した金属（水）酸化物表面近傍では，OH<sup>-</sup>の活量がバルク溶液中と比べて増加し，このような反応が（バルク溶液中より）起きやすいと想定される．また，単座配位に関与するサイトとしては，金属イオンに対してもっとも親和性が高く，また，サイト密度も大きい FeOH<sup>1/2-</sup>を採用した．

- Scenario 1



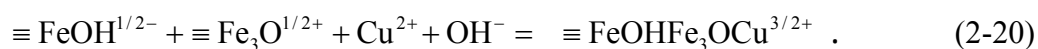
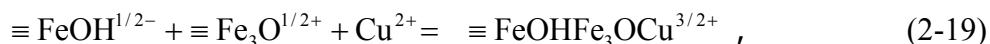
- Scenario 2

金属（水）酸化物表面の構造欠陥部位は金属イオンに対して，非常に大きな親和性を有することが報告されている．したがって，本シナリオでは，式(2-16)および(2-17)に加

えて,  $\text{FeOH}^{1/2-}$ のうち, 0.02 %が  $\text{Cu(II)}$ に対して高い親和性を有するサイトであるとして, 次式のような表面錯体形成反応を仮定した[4].

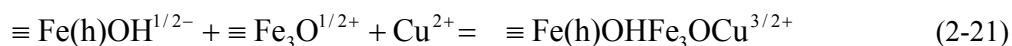


- Scenario 3



- Scenario 4

式(2-19)および(2-20)に加えて,  $\text{FeOH}^{1/2-}$ のうち 0.02 %が高い親和性を有するサイトであるとして, 次式のような表面錯体形成反応を仮定した.



これらの4つのシナリオにおいて仮定された表面化学種の表面(0面)および1面における電荷分布の値( $Z_0, Z_1$ )を表 2.3 に示した.

Scenario 1~4に基づいて, フィッティングを行った結果を図 2.10~ 図 2.13 に挙げた. また, 最適化された各表面錯体の生成定数および最適化の度合いを示す係数表 2.3 に示した. まず, Scenario 1 (図 2.10) では, モデルが低 $[\text{Cu(II)}]_{\text{dis}}$ 領域で吸着量を過小評価し, 高 $[\text{Cu(II)}]_{\text{dis}}$ 領域で過大評価した. また, モデルによる pH 4 での Cu 吸着量は塩濃度に依存しており, 実験結果と一致しなかった. Scenario 2 (図 2.11) では,  $\text{Cu}^{2+}$  に対して高い親和性を有するサイトを導入することで, モデルは改善された. しかし, pH 4 の低 $[\text{Cu(II)}]_{\text{dis}}$ 領域および pH 6 の高 $[\text{Cu(II)}]_{\text{dis}}$ 領域で, モデルが実験結果と異なっていた. 二座配位による表面錯体の形成を仮定した Scenario 3 (図 2.12) では,

表 2.3 4つのシナリオにおける表面化学種,  $\log K$ , 電荷分布および最適化係数.

	Surface species	$\log K$	$Z_0$	$Z_1$	$R^2$ <sup>(1)</sup>	RMSE <sup>(2)</sup>
<i>Scenario 1</i> <sup>(4)</sup>	-FeOHCu <sup>1.5+</sup>	9.48	<i>0.83</i>	<i>1.17</i>	0.9351	0.23581
	-FeOHCuOH <sup>0.5+</sup>	16.3	<i>0.83</i>	<i>0.17</i>		
<i>Scenario 2</i> <sup>(4)</sup>	-FeOHCu <sup>1.5+</sup>	9.06	<i>0.83</i>	<i>1.17</i>	0.9683	0.16587
	-FeOHCuOH <sup>0.5+</sup>	16.4	<i>0.83</i>	<i>0.17</i>		
	-Fe(h)OHCu <sup>1.5+</sup> <sup>(3)</sup>	31.1	<i>0.83</i>	<i>1.17</i>		
<i>Scenario 3</i> <sup>(5)</sup>	-FeOHFe <sub>3</sub> OCu <sup>1+</sup>	9.87	<i>0.9</i>	<i>1.1</i>	0.9555	0.19527
	-FeOHFe <sub>3</sub> OcuOH <sup>0</sup>	16.8	<i>0.9</i>	<i>0.1</i>		
<i>Scenario 4</i> <sup>(5)</sup>	-FeOHFe <sub>3</sub> OCu <sup>1+</sup>	9.50	<i>0.9</i>	<i>1.1</i>	0.9873	0.10523
	-FeOHFe <sub>3</sub> OCuOH <sup>0</sup>	16.8	<i>0.9</i>	<i>0.1</i>		
	-Fe(h)OHFe <sub>3</sub> OCu <sup>1+</sup> <sup>(3)</sup>	11.2	<i>0.9</i>	<i>1.1</i>		

Parameters with italic figure were fixed throughout the optimization. (1)

correlation coefficient:  $R^2 = 1 - \frac{\sum(\hat{y}_i - y_i)^2}{\sum(\hat{y}_i - \bar{y})^2}$ , where  $y_i$  are the values of the

observations,  $\hat{y}_i$  the fitted values and  $\bar{y}$  the mean of the observations, (2)

root mean square of errors, (3) 0.02 % of the singly coordinated sites are

assumed to have high affinity for Cu<sup>2+</sup> adsorption (for further explanation of

this type of sites, see the text), (4) the charge placed on the 0- and 1 plane,

*i.e.*  $Z_0$  and  $Z_1$ , were taken from ref. 40 and (5) the charge placed on the 0-

and 1 plane were taken from ref. 41.

pH 6における吸着量はモデルによってうまく表されているものの, pH 4ではモデルが吸着量を, 低[Cu(II)]<sub>dis.</sub>領域で過小評価し, 高[Cu(II)]<sub>dis.</sub>領域で過大評価しており, また, 塩濃度依存性もモデルによって過大評価された. *Scenario 4* (図 2.13)では, 二座配位表面錯体に加えて, Cu<sup>2+</sup>に対して高い親和性を有するサイトを導入することで, *Scenario 3*に比べてモデルが改善され, モデルによって, Cu<sup>2+</sup>の吸着のpHおよび塩濃度依存性がうまく再現された. また, このシナリオは本研究で評価した4つのシナリオの中で最も良いフィッティングの結果を与えた. 結果は示していないが, 単座およ



び二座配位表面錯体の両方を考慮したシナリオも試したが、良い結果は得られなかった。

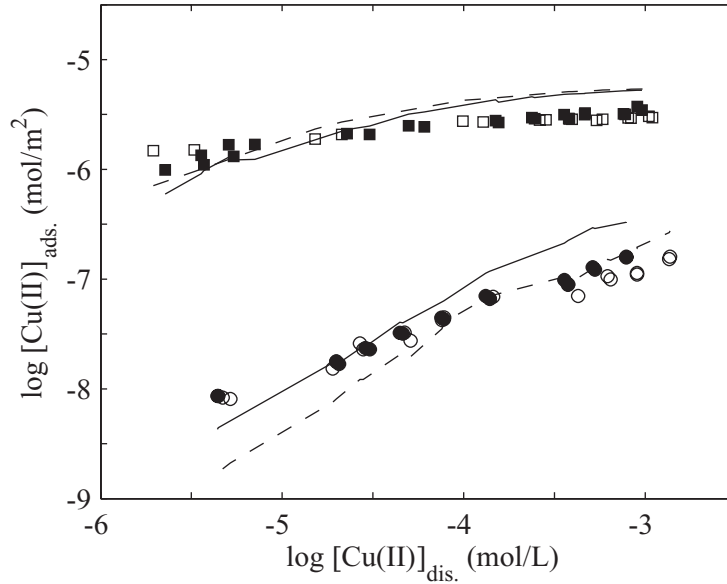


図 2.10 CD-MUSIC モデルによるフィッティングの結果 (Scenario 1) 実線および破線は、それぞれ 塩濃度 0.1 M および 0.01 M  $\text{KNO}_3$  の結果である。

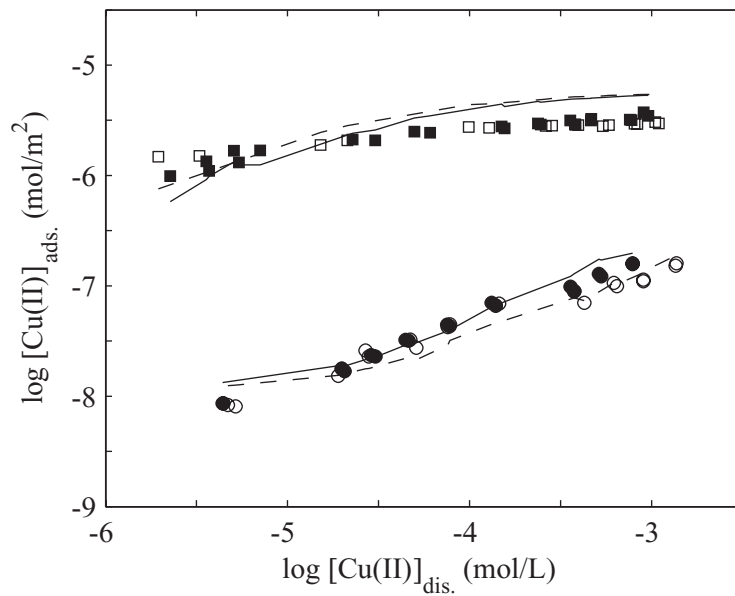


図 2.11 CD-MUSIC モデルによるフィッティングの結果 (Scenario 2) 実線および破線は、それぞれ 塩濃度 0.1 M および 0.01 M  $\text{KNO}_3$  の結果である。

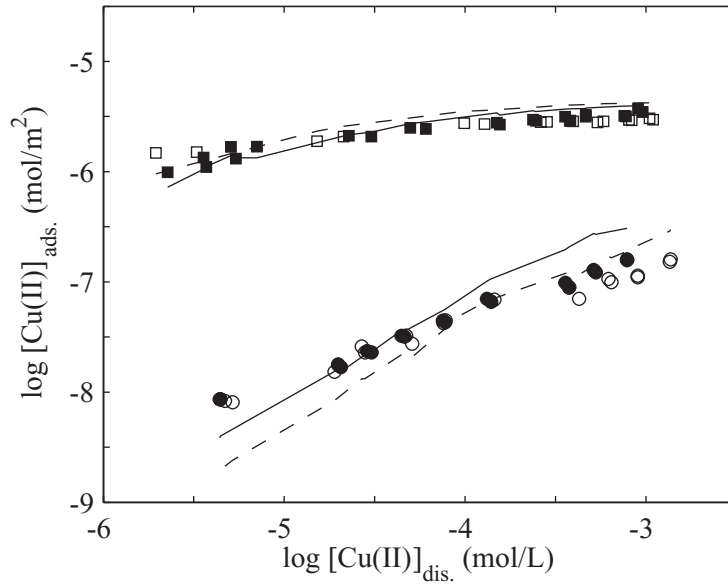


図 2.12 CD-MUSIC モデルによるフィッティングの結果 ( Scenario 3 ) 実線および破線は ,それぞれ 塩濃度 0.1 M および 0.01 M  $\text{KNO}_3$  の結果である .

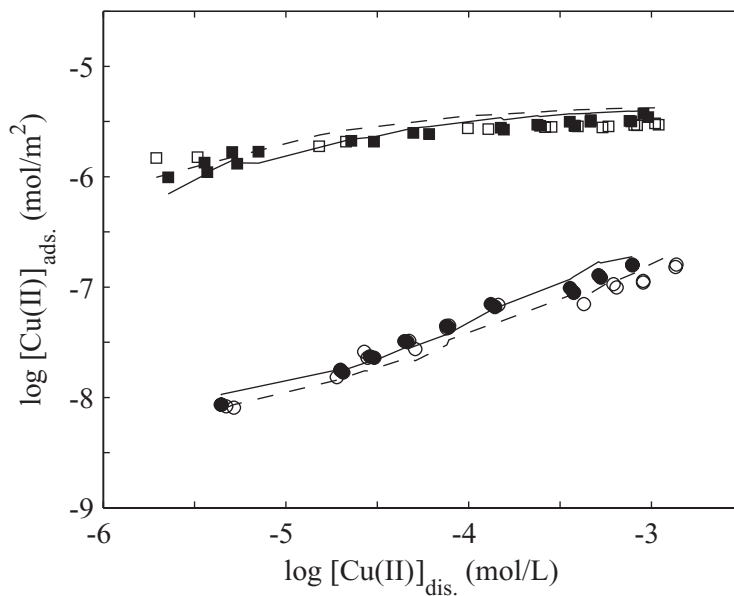


図 2.13 CD-MUSIC モデルによるフィッティングの結果 ( Scenario 4 ) 実線および破線は ,それぞれ 塩濃度 0.1 M および 0.01 M  $\text{KNO}_3$  の結果である .

#### 2.4.4 H/Cu 交換比

2.2.2(1)で述べたように ,吸着した金属イオンのモル数と同時に放出されるプロトンのモル数の比は ,吸着の化学量論比と関係し ,吸着のモデリングにおいて ,モデルの

熱力学的整合性を判定する基準になることが知られている。図 2.14, 図 2.15 に, pH 4 および 6, 塩濃度 0.1 M KNO<sub>3</sub> において, pH-STAT 実験から得られた H/Cu 交換比を示した。図 2.14 において, 横軸は滴定点  $i-1$  と  $i$  における吸着 Cu(II)モル数の平均値  $(Cu_{ads.,i} + Cu_{ads.,i-1})/2$  であり, 縦軸は滴定点  $i$  における逆滴定に要する塩基のモル数  $(B_i - B_{i-1} - \Delta)/(Cu_{ads.,i} - Cu_{ads.,i-1})$  と定義される。一方, 図 2.15 は, 積分型の交換比に対応し, 滴定のある点までに放出された H<sup>+</sup>のモル数の和を吸着した Cu(II)のモル数の和に対してプロットしたものである。両グラフにおいて, 滴定の各点での Cu(II)吸着量は, Scenario4 において最適化された CD-MUSIC パラメータを用いて計算された。図 2.14 から, H/Cu 交換比は, pH 4 では  $1.7 \pm 0.1$ , pH 6 では  $1.8 \pm 0.4$  であった。特に, pH

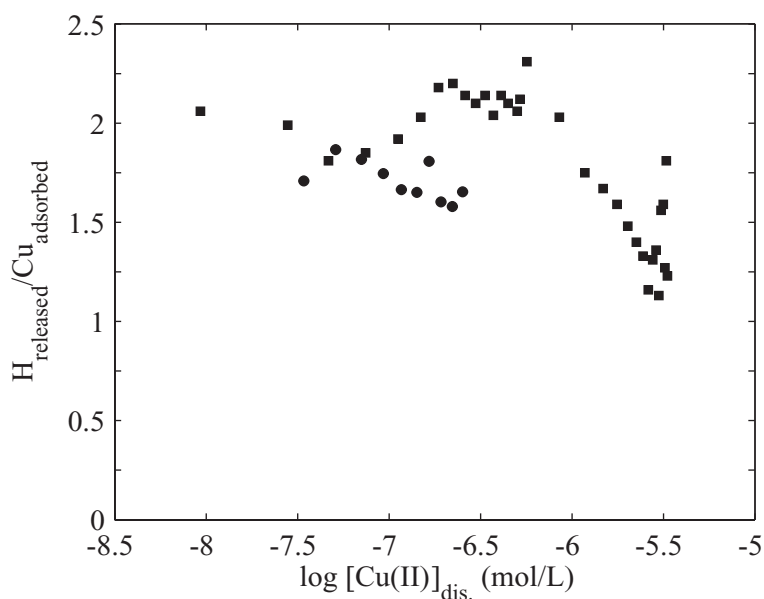


図 2.14 ゲータイトへの Cu(II)の吸着における H/Cu 交換比 (塩濃度 0.1 M KNO<sub>3</sub>): ●, pH 4; ■, pH 6. 横軸は  $(Cu_{ads.,i} + Cu_{ads.,i-1})/2$  に対応し,  $(B_i - B_{i-1} - \Delta)/(Cu_{ads.,i} - Cu_{ads.,i-1})$  に対応している。ここで,  $Cu_{ads.,i}$  は滴定点  $i$  での Cu(II)の吸着量,  $B_i$  は塩基の消費量,  $\Delta$  は溶液中での化学種分布の変化に伴って消費されたプロトンのモル数  $\Delta$  である。

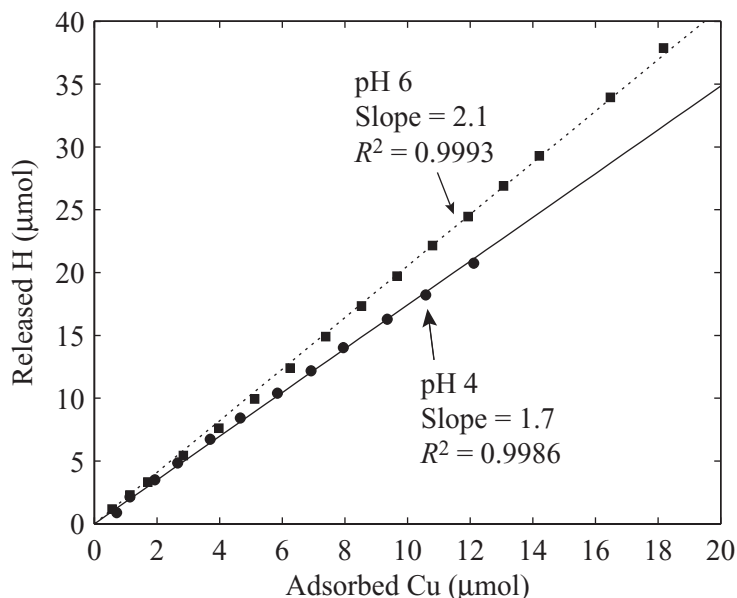


図 2.15 ゲータイトへの  $\text{Cu}^{2+}$  の吸着に伴って溶液中に放出される  $\text{H}^+$  モル数 (塩濃度 0.1 M  $\text{KNO}_3$ ): ●, pH 4; ■, pH 6 .

6 における交換比は低  $\text{Cu}(\text{II})$  吸着量領域 ( $\log[\text{Cu}(\text{II})]_{\text{ads.}} < -6.25$ ) では, ほぼ一定 ( $2.1 \pm 0.1$ ) であるが, 吸着量の増加に伴って, 交換比が減少し,  $\log[\text{Cu}(\text{II})]_{\text{ads.}} > -5.5$  では,  $\text{H}/\text{Cu}$  交換比が増加した. このような一定の pH, 塩濃度において吸着イオン濃度の関数として得られた交換比における最小値の存在は, Robertson ら[36]によっても報告されている. ここで, Venema ら[17]によって指摘されているように, バルク溶液中の金属イオンモル数が吸着金属イオンのモル数より大きい領域で測定された交換比は, バルク溶液中での金属イオンの化学種の変化によるプロトンの生成あるいは消費によって (*c.f.* 式(2-15)), あるいは, 吸着量の評価における誤差によって, 不確実ものとなり, 正確な値が得られない可能性がある. 本実験での吸着している  $\text{Cu}(\text{II})$  の割合は pH 4 では 63 ~ 24 %, pH 6 では 99 ~ 53 %であった. pH 4 の高  $\text{Cu}(\text{II})$  吸着量領域では, 溶液中に存在する  $\text{Cu}$  モル数の方が吸着しているものよりも大きくなっているものの, この pH ではバルク溶液中での化学種の変化の影響はほとんど無視できるが, モデルによる吸着量評価の誤差は大きいと考えられ, 得られた値の信頼性には注意を要する.

図 2.14 から得られる H/Cu 交換比は、2.4.2 で吸着等温線より推定した、Cu(II)のゲータイトへの吸着における  $\text{Cu}^{2+}$  と  $\text{H}^+$  のマクロな化学量論比 ( $\sim 2$ ) と対応していた。また、このようなマクロな交換比は、図 2.15 に挙げたように、積分型の交換比をプロットすることで評価される。吸着した Cu(II)のモル数に対して、放出された  $\text{H}^+$  のモル数をプロットしたものは直線を与え、その傾きは、pH 4 および 6 において、それぞれ、 $1.7 (R^2 = 0.9986)$ 、 $2.1 (R^2 = 0.9993)$  となった。

ここで、H/Cu 交換比 1.7~2.0 という値自体が、必ずしも Cu(II)の二座配位錯体の形成によって 2 つの  $\text{H}^+$  と交換したことを意味しているわけではないことに注意したい。Fokking ら[42]あるいは Rietra[34]によって示されているように、金属(水)酸化物表面に吸着したイオンの電荷を補うように、表面から  $\text{H}^+$  が吸着・脱離したりする傾向がある。さらに、固液界面でイオンの電荷が置かれる場所が表面に近いほど、この電荷調節によって吸着・脱離する  $\text{H}^+$  の量は、吸着したイオンの電荷量に等しくなり、吸着したイオンの電荷の“中和”に近づくことが報告されている。したがって、2 価の陽イオン 1 個が吸着し、その電荷が表面におかれた場合、表面から 2 個の  $\text{H}^+$  が放出されることになる。本実験で得られた H/Cu 交換比 1.7~2.0 は、Cu(II)の価数に近い値であることから、吸着した Cu(II)イオンがゲータイト表面ごく近傍に位置していると考えられる。一般に、二座配位の表面錯体の方が、単座配位と比べて、イオンが表面に近いことから、この交換比は CD-MUSIC モデルによるフィッティングの結果と対応していると言える。

## 2.5 結言

ゲータイトに対する Cu(II)の吸着実験および電位差滴定による H/Cu 交換比の測定を行った。Cu(II)のゲータイトへの吸着は、pH に依存し、塩濃度に依存せず、内圏形

型の表面錯体による吸着であることが示された。また、異なる表面化学種を仮定して行った CD-MUISC モデルによるフィッティングから、ゲータイト表面の  $\text{FeOH}^{1/2-}$  と  $\text{Fe}_3\text{O}^{1/2-}$  による二座表面錯体 ( $[(\text{FeOH})(\text{Fe}_3\text{O})\text{Cu}]^+$ ) およびその加水分解性生物 ( $[(\text{FeOH})(\text{Fe}_3\text{O})\text{CuOH}]^0$ )、そして、ゲータイト表面の構造欠陥に由来すると考えられる  $\text{Cu(II)}$  に対して高い親和力を有するサイト ( $[(\text{Fe(h)OH})(\text{Fe}_3\text{O})\text{CuOH}]^0$ ) の存在が示唆された。また、滴定実験から得られた平均の H/Cu 交換比は、pH 4 では  $1.7 \pm 0.1$ 、pH 6 では  $1.8 \pm 0.4$  であった。特に、pH 6 における交換比は低  $\text{Cu(II)}$  吸着量領域 ( $\log[\text{Cu(II)}]_{\text{ads.}} < -6.25$ ) では、ほぼ一定 ( $2.1 \pm 0.1$ ) であるが、吸着量の増加に伴って、交換比が減少し、 $\log[\text{Cu(II)}]_{\text{ads.}} > -5.5$  において増加した。これらの値は、吸着等温線の pH 依存性より熱力学的関係式を用いて導出されるマクロな交換比と対応していた。

#### 参考文献

- [1] F. J. Hingston: A review of anion adsorption. In: *Adsorption of inorganics at Solid-Liquid interfaces*. (M. A. Anderson and A. J. Rubin eds.) Ann Arbor Science Pub., Ann Arbor, Michigan (1981)
- [2] R. O. James, G. A. Parks: Characterization of aqueous colloids by their electrical double-layer and intrinsic surface chemical properties. In: *Surfaces and Colloid Science, Vol. 12*. (E. Matijevic eds.) Plenum, New York (1982)
- [3] G. Sposito: *The Surface Chemistry of Soils*, 1st ed., Oxford Univ. Press, New York (1984)
- [4] D. A. Dzombak, F. M. M. Morel: *Surface Complexation Modeling: Hydrous Ferric Oxide*. Wiley, New York (1990)
- [5] J. A. Davis, D. B. Kent: *Surface Complexation Modeling in Aqueous Geochemistry*. In: *Mineral-Water Interface Geochemistry: Reviews in Mineralogy*. (M. F. Hochella, A. F.

- White eds.) Miner. Soc. Am., Washington (1990)
- [6] S. Goldberg: Use of surface complexation models in soil chemical systems. In: *Advances in Agronomy*. (J. L. Sparks eds.) Academic Press, New York (1992)
- [7] W. Stumm: Chemistry of Solid-water Interface. 2nd ed., Wiley, New York (1992)
- [8] G. H. Bolt: Electrochemical phenomena in soil and clay system. In: *Soil Chemistry: B. Physicochemical Models*. (G. H. Bolt eds.) Elsevier, Amsterdam (1982)
- [9] T. Hiemstra, et al.: Multisite Proton Adsorption Modeling at the Solid-Solution Interface of (Hydr)Oxides - a New Approach .1. Model Description and Evaluation of Intrinsic Reaction Constants. *J. Colloid Interface Sci.* 133, p. 91-104 (1989)
- [10] T. Hiemstra, et al.: Multisite Proton Adsorption Modeling at the Solid-Solution Interface of (Hydr)Oxides - a New Approach .2. Application to Various Important (Hydr)Oxides. *J. Colloid Interface Sci.* 133, p. 105-117 (1989)
- [11] L. K. Koopal: Mineral hydroxides: From homogeneous to heterogeneous modelling. *Electrochim. Acta* 41, p. 2293-2305 (1996)
- [12] P. Venema, et al.: Comparison of Different Site Binding Models for Cation Sorption Description of pH Dependency, Salt Dependency and Cation-Proton Exchange. *J. Colloid Interface Sci.* 181, p. 45-59 (1996)
- [13] M. I. Tejedor-Tejedor, M. A. Anderson: Protonation of Phosphate on the Surface of Goethite as Studied by Cir-Ftir and Electrophoretic Mobility. *Langmuir* 6, p. 602-611 (1990)
- [14] L. Spadini, et al.: Structure and Stability of Cd<sup>2+</sup> Surface Complexes on Ferric Oxides .1. Results from Exafs Spectroscopy. *J. Colloid Interface Sci.* 168, p. 73-86 (1994)

- [15] W. H. van Riemsdijk, et al.: Electrolyte Adsorption on Heterogeneous Surfaces: Adsorption Models. *J. Colloid Interface Sci.* 109, p. 219-228 (1986)
- [16] T. Hiemstra, W. H. van Riemsdijk: A Surface Structural Approach to Ion Adsorption: The Charge Distribution (CD) Model. *J. Colloid Interface Sci.* 179, p. 488-508 (1996)
- [17] P. Venema, et al.: Multisite Adsorption of Cadmium on Goethite. *J. Colloid Interface Sci.* 183, p. 515-527 (1996)
- [18] T. Hiemstra, W. H. van Riemsdijk: Fluoride Adsorption on Goethite in Relation to Different Types of Surface Sites. *J. Colloid Interface Sci.* 225, p. 94-104 (2000)
- [19] T. Hiemstra, W. H. van Riemsdijk: Surface structural ion adsorption modeling of competitive binding of oxyanions by metal (hydr)oxides. *J. Colloid Interface Sci.* 210, p. 182-193 (1999)
- [20] M.G. Keizer and W.H. van Riemsdijk: ECOSAT: Equilibrium Calculation of Speciation and Transport. User Manual. Version 4 (1998)
- [21] D. Kinniburgh: FIT User Guide, WD93/23, (1993)
- [22] D. Kinniburgh and C.J. Milne: Guide to the Willingford Titrator, WD93/23, (1993)
- [23] D.G. Kinniburgh, *et al.*: Design and Construction of a Personal-Computer-Based Automatic Titrator, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, Vol.59, No.2, p.417-422 (1995)
- [24] T. Hiemstra and W.H. van Riemsdijk: On the Relationship between Surface Structure and Ion Complexation of Oxide-Solution Interface In: *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*. (A.T. Hubbard eds.), Marcel Dekker, New York, p.3733-3799 (2002)
- [25] U. Schwertmann: *Iron Oxides in the Laboratory*, 1st ed., VCH, Weinheim (1991)
- [26] V. Barrón, J. Torrent: Surface hydroxyl configuration of various crystal faces of hematite and goethite. *J. Colloid Interface Sci.* 177, p. 407-410 (1996)



- [27] L. Pauling: The principles determining the structure of complex ionic crystals. J. Am. Chem. Soc. 51, p. 1010-1026 (1929)
- [28] M. Borkovec: Origin of 1-pK and 2-pK models for ionizable water-solid interfaces, Langmuir, Vol.13, No.10, p.2608-2613 (1997)
- [29] R.H. Parkman, *et al.*: Reactions of copper and cadmium ions in aqueous solution with goethite, lepidocrocite, mackinawite, and pyrite, Am. Miner., Vol.84, No.3, p.407-419 (1999)
- [30] P. Persson, *et al.*: EXAFS Study of Cu(II) at the Water-Goethite ( $\alpha$ -FeOOH) Interface, J. de Physique IV, Vol.7, No.Colloque C2, p.819-820 (1997)
- [31] J. Lyklema: Fundamentals of Interface and Colloid Science. Volume II: Solid-Liquid Interfaces, ed., Academic Press, London (1995)
- [32] D. E. Yates, *et al.*: Site bonding model of the electrical double layer at the oxide/water interface. Chemical Society of Faraday Transaction I 70, p.1870 (1974)
- [33] A. Foissy, *et al.*: Surface and diffuse-layer charge at the TiO<sub>2</sub>-electrolyte interface. Colloid and Surface 5, p.363-368 (1982)
- [34] R. Rietra, *et al.*: Electrolyte anion affinity and its effect on oxyanion adsorption on goethite, J. Colloid Interface Sci., Vol.229, No.1, p.199-206 (2000)
- [35] K. Bourikas, *et al.*: Ion pair formation and primary charging behavior of titanium oxide (anatase and rutile), Langmuir, Vol.17, No.3, p.749-756 (2001)
- [36] A.P. Robertson and J.O. Leckie: Acid/base, copper binding, and Cu<sup>2+</sup>/H<sup>+</sup> exchange properties of goethite, an experimental and modeling study, Environ. Sci. Technol., Vol.32, No.17, p.2519-2530 (1998)
- [37] R. Weerasooriya, *et al.*: Charge distribution multi-site complexation (CD-MUSIC)

modeling of Pb(II) adsorption on gibbsite, *Colloid Surf. A*, Vol.189, No.1-3, p.131-144 (2001)

[38] R. Weerasooriya, *et al.*: Surface complexation modeling of cadmium adsorption on gibbsite, *Colloid Surf. A*, Vol.207, No.1-3, p.13-24 (2002)

[39] M.J. Perona and J.O. Leckie: Proton Stoichiometry for the Adsorption of Cation on Oxide Surfaces, *J. Colloid Interface Sci.*, Vol.106, No.1, p.64-69 (1985)

[40] L.P. Weng, *et al.*: Contribution of individual sorbents to the control of heavy metal activity in sandy soil, *Environ. Sci. Technol.*, Vol.35, No.22, p.4436-4443 (2001)

[41] L.P. Weng, Personal Communication (2003)

[42] L.G.J. Fokkink, *et al.*: Specific Ion Adsorption on Oxides: Surface Charge Adjustment and Proton Stoichiometry, *J. Colloid Interface Sci.*, Vol.118, No.2, p.454-462 (1987)

### 3 ゲータイトへのフミン酸の吸着：吸着等温線，電荷補償，ポテンシャルプロファイル[1]

#### 3.1 はじめに

天然有機物質 (NOM) や金属 (水) 酸化物は，環境中での重金属やアクチノイドイオンの挙動に関して重要な役割を担うことから，人間の産業活動に伴う重金属汚染によって，あるいは，放射性廃棄物処分後，土壤中に漏出する放射性核種によって生態圏に与えられるリスクを評価する上で考慮されるべき要因のひとつである．特に，人体に有毒なイオンの毒性や生物学的利用能は，イオンの活量に直接関連しており[2]，また，そのようなイオンの移行は，土壌・水環境におけるそれらのイオンの化学種分布を反映したものとなる[3-5]．したがって，有害金属イオンによる環境汚染のリスク評価の信頼性向上や汚染環境の修復のためには，金属イオンと NOM や金属 (水) 酸化物との相互作用を定量的に評価し，それらのイオンの化学種分布を幅広い条件で予測することのできる熱力学的モデルを構築する必要がある．これまでに，実験室系において，フミン酸やフルボ酸等の環境から分離・精製された NOM に対する金属イオンの結合[6-12]や精製された金属 (水) 酸化物への金属の吸着[13-17]が研究されてきた．フミン酸やフルボ酸のような腐植物質 (HS) に関しては，Tipping ら[10]によって開発された Model VI や Kinniburgh らの British Geological Survey (イギリス) と van Riemsdijk らのワーゲニンゲン大学 (オランダ) のグループ[11, 12, 18-20]によって開発された NICA-Donnan モデルが，幅広い実験条件 (pH, 塩濃度, 競合金属イオン濃度) において，金属イオンの結合を説明することに成功している．両モデルに対するデフォルトのパラメータセットが，起源の異なる様々な HS への 20 種類以上の金属イオンの結合実験のフィッティングの結果から提案されている[10, 19, 20]．金属 (水) 酸化物に関しては，Hiemstra ら[15, 21-25]によって開発された CD-MUSIC モデルが，

イオンの吸着挙動を説明するためのモデルとして、利用可能である。このモデルでは、結晶およびその表面の構造、表面錯体種の構造や固液界面の電気二重層の構造に関する知見を統合することで、イオンの吸着を厳密扱うことが可能となっている。MUSICモデルの重要な結論の一つとして、金属（水）酸化物表面でのプロトンの結合・脱離を扱うには、異なるタイプのサイトを仮定し、各サイトに単一のプロトン化反応を仮定するだけで十分であるということが報告されている（1-pK アプローチ）。これまでイオンの吸着に用いられてきた 2-pK アプローチと Triple Layer Model (TLM) に基づいたモデルを用いて得られた結果が、最新の分光実験の結果と一致しないことが報告されている[23, 25]。例えば、2-pK TLM は、X 線吸収微細構造によって得られた表面錯体種を用いて、セレン酸塩のゲータイトへの吸着の pH 依存性を説明することができないことが報告されている[23]。

このように、実験室系の吸着（結合）実験の結果を元に開発された熱力学的モデルは金属イオンの結合（吸着）を幅広い条件下で扱うことができる。しかし、実環境においては、金属（水）酸化物表面が負に帯電した NOM に覆われ、低被覆率においても、負のゼータ電位を示すことが知られている[28]。NOM と金属（水）酸化物の混合体への金属イオンの結合量は、これらの成分間の相互作用によって、単一成分への結合量の和とは異なる、つまり、結合量の加算性が成立しないことが報告されている[29-32]。NOM の金属（水）酸化物表面への吸着は、これまでに、様々な研究者によって研究されているが[28, 33-40]、吸着を微視的な視点から議論している例は少ない。微視的な点から NOM の金属（水）酸化物への吸着を捉える際に困難となる点は、両成分が単一の電位決定イオン、つまり、プロトン ( $H^+$ ) によって決められる変異電荷を有していることに起因する。吸着によって、NOM と金属（水）酸化物は、各々の電荷を調節し、結果として、金属イオンの結合に対して、異なる静電ポテンシャルと

サイト密度を有する新たな“相”を形成することとなる。このような電荷調節を理解しようとした試みの一つは、Scheutjens-Fleer 自己無撞着場計算 (SF-SCF) による弱電離高分子電解質の酸化物表面への吸着挙動を理解するための計算結果である[31, 37, 41-44]。Vermeer ら[31, 41-43]は、酸化物表面における高分子電解質の吸着量や吸着構造が、pH、塩濃度、異なる成分間の非静電的親和性（高分子電解質セグメント、酸化物表面、溶質・溶媒イオン）等の局所的な条件の微妙なバランスによって決定されると報告している。さらに、別の試みとして、Filius ら[45]は、Ligand and Charge Distribution モデル (LCD モデル) を用いて、Strichen フルボ酸 (SFA) のゲータイトへの吸着を説明している。このモデルは、酸化物側には CD-MUSIC モデルの概念を、HS 側には、NICA-Donnan モデルの概念を取り入れることで、表面錯体形成モデルを HS の吸着に拡張したモデルであり、その特徴は、吸着 HS の電荷のある部分を酸化物表面に置き、残りの部分を Stern 層に置いていることにある。表面に置かれる電荷量は、HS の官能基と酸化物表面の表面水酸基の間に形成される内圏および外圏型の結合数に直接関連付けられる。しかし、フミン酸 (HA) の金属 (水) 酸化物表面への吸着を考えた場合、HA の比較的大きなサイズと高い官能基密度のために、LCD モデルを適用するためには、モデルの改良が不可欠となる。具体的には、弱電離高分子電解質の電荷調節表面への吸着の場合[41, 46]と同様に、金属 (水) 酸化物表面に吸着した HA の電荷分布と吸着構造に関する詳細な考察が必要となる。

本章の目的は、HA が金属 (水) 酸化物表面への吸着する際に起こる電荷の調節を定量的に評価し、吸着の静電的な側面を詳細に議論することである。静電相互作用は、“小さな”イオンの吸着の pH 依存性を決定することが示されており[23]、HA のような複雑な高分子電解質の場合も、基本的に同様な議論ができるものとする。具体的には、HA の吸着において、電荷の調節を、固液界面での吸着 HA 分子上の電荷分布、

つまり、吸着構造に関係づけることができる。したがって、本章において、HA の金属（水）酸化物への吸着における静電相互作用に着目することとした。この点は、今後、HOM の吸着モデルや NOM-金属（水）酸化物混合系への金属イオンの吸着モデルを構築する上で重要な基礎になるものと期待される。このような目的のため、異なる pH と塩濃度における精製済み Aldrich HA（PAHA）のゲータイトへの吸着等温線の測定と、単一系（PAHA あるいはゲータイト）と PAHA 吸着量のことなる混合系の酸塩基滴定を行った。ゲータイトは、環境中における代表的な金属水酸化物であり、これまでに様々な NOM の吸着実験の結果が報告されていることから、本実験において、吸着媒として採用した[33, 36, 38-40]。PAHA-ゲータイト混合物の帯電曲線を単一成分のものと比較を行い、いくつかの簡単な仮定を置くことで、吸着によって両成分に誘起される電荷量を計算することが可能となる。

## 3.2 実験方法

### 3.2.1 試薬、PAHA およびゲータイトサンプル

#### (1) 試薬

すべての実験において、イオン交換樹脂、活性炭、マイクロフィルタによって処理した純水（ $< 0.5 \mu\text{Sv/m}$ ）を用いた。また、試薬は特に断らない限り、分析用のものを使用した。

#### (2) PAHA の精製

Aldrich 社より、Na 型 HA を購入した。Aldrich HA は商用であることから簡単に入手でき、また、様々な HA の物理化学的性質を比較した結果として、粘性やイオンの結合挙動の点で、Aldrich HA が他の HA と大きくは異なることから、本研究にお

いて採用した[19, 47]。10 g の Aldrich HA を，1 L の NaOH 溶液に溶解させ，pH を 10 程度にした後，一晩攪拌し，その後，遠心分離によって不溶性の不純物を取り除いた。サンプルの HA 部分を凝集させるために，上澄み溶液を，1 M HCl を用いて，pH 2 に調節し，24 時間攪拌した後，JA-20 ローターを装着した Beckman 遠心分離器を使用して，10000 rpm で遠心分離を行った。HA を H 型に変えるために，得られた沈殿を 0.01 M HCl によって数回洗浄した後，さらに，純水で洗浄を行い，限外ろ過メンブレン（再生セルロース，分画分子量 10000，Millipore co.）を装着した Amicon セルを用いて脱塩を行った。その後，サンプルを，H 型の陽イオン交換樹脂（Dowex 50w-X8）と共に 3 日間攪拌することで，微量の金属イオンを除去した。このようにして得られたサンプル（PAHA）を凍結乾燥し，デシケータ内に保管した。PAHA の使用に際しては，実験中の遅い再分散の効果を避けるために，PAHA を濃度 2 g/L，pH 10 となるように KOH 溶液に分散させ，一晩攪拌してから使用した[48]。

### (3) ゲータイト精製

ゲータイト（ $\alpha$ -FeOOH）は，Hiemstra ら[49]の方法に従って合成した後，上澄み溶液の伝導度が 10  $\mu$ Sv/cm 以下になるまで，数週間，透析を行った。このゲータイトの BET (N<sub>2</sub>)比表面積は 82 m<sup>2</sup>/g であった。Venema ら[15]は，同様の手法で作成したゲータイトの観察を行った結果として，ゲータイト粒子が，結晶性であり，かつ，長さ 150 nm，幅 15 nm の針状構造を有しており，約 90%が 110 面で，約 10%が 021 面であることを報告している。

### (4) PAHA 吸着実験

ゲータイトへの PAHA の吸着等温線を，3 つの pH (4, 6, 8) および 2 つの塩濃度 (0.1,

0.01 M  $\text{KNO}_3$ ) において、バッチ法で測定した。約  $0.9 \text{ m}^2$  のゲータイトを、初期濃度 5 – 500 mg/L の PAHA と共に 50 mL の遠沈管に入れ、Dosimat ビュレットを用いて 0.2 あるいは 0.02 mL の 1 M  $\text{KNO}_3$  および適量の煮沸した純水を加え、全量を 20 mL とした。サンプルの pH は、少量の 0.1 M KOH と 0.1 M  $\text{HNO}_3$  をビュレットから添加し、0.1 pH 単位の範囲内で調整した。その後、遠沈管を密封し、吸着平衡を実現させるために 72 時間振とうした[39]。振とうが完了する数時間前に、必要であれば、サンプルの pH の再調整を行った。固液分離を行うために、サンプルを、JA-20 ローターを装着した Beckman 社製の遠心機を用いて 26500 g で 30 分間遠心分離を行った後、日立社製 U-2010 UV 分光光度計を用いて 254 nm における吸光度から、上澄み中の PAHA 濃度を測定した。PAHA の UV/Vis スペクトルが、pH や遠濃度によって若干変化することが、予備実験によって確認されたことから、実試料の測定に先立って、同 pH、塩濃度の PAHA 溶液の較正曲線を測定した。

### 3.2.2 電位差滴定

#### (1) 装置および滴定方法の概要

電位差滴定を、Wallingford 滴定装置を用いて、298 K において、恒温ジャケット付き滴定容器内で行った[50]。サンプルの pH の測定は、ガラス電極 (Ingold U272-S7) と Ag/AgCl 参照電極 (Ingold 363-S7) を用いて行った。参照電極の内部溶液として、0.01 M  $\text{KNO}_3$  を使用した。滴定試薬としては、容量分析用の 0.1 M  $\text{HNO}_3$  (Bernd Kraft GmbH) および 0.1 M KOH (LPS Benelux) を使用した。試薬の劣化を防ぐために、塩基溶液は水分を含ませた窒素ガス雰囲気下で保管し、その他の試薬の溶液は、二酸化炭素と水分の吸収剤を充填したカラムを接続した容器に保管した。3 つの異なる塩濃度においてブランク滴定を行うことで、滴定装置の較正を行った。測定されたブラン



クの滴定結果を，Davis の式[51]に基づく計算値と比較し，電極パラメータの最適化を行った。

サンプル（PAHA，ゲータイトおよびそれらの混合物）の滴定を，以下に示すような順序で行った。まず，サンプルを pH 4 まで滴定した後，溶液中の CO<sub>2</sub> 由来の世分を除くために，純水を通した窒素ガスで一晩バブリングしたのち，若干の陽圧の窒素ガス下（～1 cm H<sub>2</sub>O）で滴定を行った。試薬を添加してから，20 秒の攪拌時間を置いた後，2 分間隔で電極のドリフト速度の記録を行い，ドリフト速度が，PAHA に関しては 0.2 mV/min，ゲータイトが入っている場合は 0.5 mV/min 以下に下がったら，あるいは，最大 20 分を超えたら，電極の読みを採用し，次の試薬の滴下に移ることとした。大部分において，電極のドリフトはすぐに小さくなり，最大待ち時間に至ることはほとんどなかった。試薬の添加量は，1 回の滴下で約 5 mV の電位の変化が得られるように自動的に計算された。滴定は，pH 3 から 10 の範囲で行われ，塩濃度の調整は，1 M KNO<sub>3</sub> で満たしたビュレットを用いて，容器の蓋を空けずに行った。このような自動滴定が，サンプルの滴定において良い再現性を与えることを，低 pH から高 pH への滴定およびその逆滴定を数回行うことで確認してある。得られた滴定曲線は，pH 7 における電圧を基準にした場合，pH 4 から 10 の範囲で重なった。

サンプルによるプロトンの消費量は，実際の消費量からブランク溶液の消費量を引くことで計算できる。ブランク溶液の消費量は，各滴定点において，試薬の添加量および活量係数から，同体積のブランク電解質溶液に，同じ pH 変化を引き起こすの要する試薬量の計算することで，評価した。以下，サンプル毎の滴定方法について，説明を行う。

## (2) PAHA

PAHA の滴定を，1 晩平衡にした 1 g/L の溶液 30 mL を用いて行った．まず，pH 3 において，塩濃度を適当な値に調整した後，順方向（低 高 pH）および逆方向（高 低 pH）の滴定を行った．この操作を計 3 回繰り返した．塩溶液の添加後，30 分間，PAHA 溶液を平衡にした後，塩基の添加を行った．酸塩基滴定における試薬の消費量から，異なる塩濃度における電荷/pH 曲線が得られるが，それらは任意の滴定開始点からの電荷量である．そこで，異なる塩濃度に対して，相対的な電荷/pH 曲線を得るために，一定の pH において，KNO<sub>3</sub> 溶液による PAHA 溶液の滴定を行った．滴定装置の基本的構成は，上で述べたものと同じである．pH 7 において 1 M KNO<sub>3</sub> 溶液を添加した後，0.1 M KOH 溶液を用いて PAHA 溶液を塩添加前の pH まで，逆滴定した（pH-STAT 実験）．その際の，添加した塩基のモル数から，塩濃度を増加させることで PAHA 上に誘起された電荷量の計算を行った．このようにして得られた電荷/pH 曲線を絶対値に変換するためには，滴定のある点におけるプロトンの結合量の絶対値（あるいは，電荷の絶対値）か，プロトンの初期結合量（ $Q_{H0}$ ）を知る必要がある[11, 48]．本実験では，後者の方法を採用した．

## (3) ゲータイト

ゲータイトの滴定を，濃度 15 g/L 程度の懸濁液 30 mL を用いて，常時攪拌をしながら行った．ガラス壁面へのゲータイトの吸着を防ぐために，ゲータイト懸濁液を上述の滴定容器内に置かれたポリプロピレン製のビーカーに入れた．

異なる塩濃度における電荷/pH 曲線の相対的な位置は，滴定ループの間に，塩溶液を添加した後，懸濁液の pH を添加前の pH まで逆滴定し，要した塩基のモル数から得られる．これらの曲線の絶対位置は，交点をゲータイト表面の pzc とすることで得

られる。

#### (4) PAHA-ゲータイト混合物

PAHA-ゲータイト混合物の滴定を、ポリプロピレンビーカー内で、0.3 g のゲータイトと 0.22, 0.13, 0.088, 0.044 g PAHA/g goethite の PAHA からなる混合物 50mL を用いて、塩濃度 0.1 および 0.01 M  $\text{KNO}_3$  において行った。得られた電荷/pH 曲線にお絶対位置は、pH 10 において PAHA のゲータイトへの吸着が無視でき、両者に電荷の調節が無いと仮定し、単一系での滴定結果から、 $q_{\text{overall}} = q_{\text{goe},t} + q_{\text{PAHA},t}$  とすることで得られる。ここで、 $q_{\text{overall}}$  は、PAHA-ゲータイト混合物の全電荷、 $q_{\text{goe},t}$  および  $q_{\text{PAHA},t}$  は、それぞれ、相互作用が無い場合のゲータイト、PAHA の全電荷である。

### 3.3 モデルの説明

化学種分布計算プログラム ECOSAT[52]および Kinniburgh[53]によって開発されたフィッティングプログラムを用いて、電位差滴定によって得られた PAHA およびゲータイトの電荷/pH 曲線のフィッティングを行った。

#### 3.3.1 PAHA

PAHA への  $\text{H}^+$  の結合挙動を説明するためのモデルとして、NICA-Donnan[11, 12, 18-20]モデルを用いた。以下、このモデルを NICA モデルと Donnan モデルに分けて簡単に説明を行う。NICA モデルは、熱力学的な多成分のイオン結合モデルであり、HS へのイオンの結合を考える上で重要な、以下の 3 つの点を明示的に考慮している：(i) 親和定数の分布、(ii) 結合の化学量論係数、(iii) 特異的に結合するイオン間の競合。一般に、HA に対して、として、2 つのピークからなる親和定数分布が仮定される。2 つのピークは、 $\text{H}^+$  に対する親和性の小さなカルボキシル基由来のサイトおよび親和性

の大きなフェノール基由来のサイトに対応していると考えられる。したがって、PAHA へのイオン結合は、2 つの NICA 方程式の線形和として表される。単成分の結合、つまり、系に  $H^+$  以外の特異結合イオンが存在しない場合、NICA モデルは、Double Langmuir-Freundlich モデルと同じであり、次のように表すことができる[19]。

$$q_{HA} = Q_{\max 1, H} \frac{(\tilde{K}_{H,1} c_{D,H})^{m_{H,1}}}{1 + (\tilde{K}_{H,1} c_{D,H})^{m_{H,1}}} + Q_{\max 2, H} \frac{(\tilde{K}_{H,2} c_{D,H})^{m_{H,2}}}{1 + (\tilde{K}_{H,2} c_{D,H})^{m_{H,2}}} \quad (3-1)$$

ここで、 $q_{HA}$  は PAHA の総電荷 (mequiv/g PAHA)、 $\tilde{K}_{H,j}$  はサイト  $j$  のプロトン化定数の中央値 (カルボキシル基サイト:  $j=1$ 、フェノール基サイト:  $j=2$ )、 $m_{H,j}$  はサイト  $j$  のプロトン化定数分布の幅であり  $Q_{\max j, H}$  はサイト  $j$  のサイト密度 (mequiv/g PAHA)、そして、 $c_{D,H}$  は以下で説明する Donnan ゲル相内の  $H^+$  の活量である。

Donnan モデルは、HS へのイオンの結合における静電相互作用を説明するために用いられる。換言すれば、このモデルによって、Donnan ゲル内とバルク溶液内のイオンの活量を関係づける。プロトンの場合、その関係を、Boltzmann の関係式を用いて、次のように表すことができる。

$$c_{D,H} = c_{b,H} \exp\left(-\frac{z_H F \psi_D}{RT}\right) \quad (3-2)$$

ここで、 $\psi_D$  は Donnan ゲル内部の静電ポテンシャル、 $c_{b,H}$  はバルク溶液での  $H^+$  の活量、 $z_H$  は  $H^+$  の価数 (つまり、 $z_H = 1$ )、 $F$  はファラデー定数、 $R$  はガス定数である。Donnan ポテンシャル  $\psi_D$  は、PAHA の電荷が Donnan ゲル内部で完全に中和されるという仮定から計算される。その際、ゲルの体積は滴定から得られる電荷/pH 曲線の塩濃度依存性をうまく表すように最適化される。

PAHA の電荷/pH 曲線の絶対位置は、pH-STAT 実験から得られる相対的な電荷/pH 曲線を上で説明した NICA-Donnan モデルを用いてフィッティングすることで決定さ

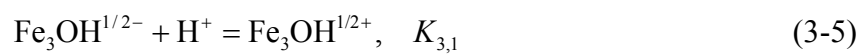
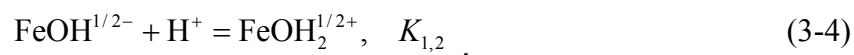
れた．ある pH，塩濃度における PAHA の総電荷  $q_{HA}$  は，滴定より得られる相対的な  $H^+$  の結合量  $\Delta Q_H$  を用いて，次のように表される．

$$q_{HA} = \Delta Q_H + Q_{H0} - (Q_{\max 1, H} + Q_{\max 2, H}) \quad (3-3)$$

ここで， $Q_{H0}$  は初期の  $H^+$  結合量 (mmol/g PAHA) であり，実験的に得られた  $\Delta Q_H$  を式 (3-3) に挙げた NICA-Donnan モデルに対してフィッティングすることで最適化される．

### 3.3.2 ゲータイト

ゲータイトの電荷/pH 曲線のフィッティングは，表面サイトのイオン化に対する Simplified MUSIC モデルと電気二重層に対する Stern-Gouy-Chapman モデルを組み合わせたモデルを用いて行った[15, 21-25]．ゲータイト表面酸素は，プロトン化の程度の違いによって，-O (oxo), -OH (hydroxyl), -OH<sub>2</sub> (aquo) の 3 つの状態をとる．また，これらの表面酸素は，下層の鉄原子による配位数の相違によって 3 つのグループに分けることができる．Singly coordinated surface oxygen: 1 つの鉄原子に配位された表面酸素，Doubly coordinated surface oxygen: 2 つの鉄原子に配位された表面酸素，Triply coordinated surface oxygen: 3 つの鉄原子に配位された表面酸素．1 つおよび 3 つの鉄原子に配位された表面酸素のプロトン化は，それぞれ，以下のようなになる．



ここで， $K_{1,2}$  および  $K_{3,1}$  は，それぞれ，1 つおよび 3 つの鉄原子に配位された表面酸素の第 2 段階および第 1 段階のプロトン化の平衡定数である．その他のプロトン化反応，つまり，2 つの鉄原子に配位された表面酸素のプロトン化，1 つおよび 3 つの鉄原子に配位された表面酸素の第 1 段階および第 2 段階のプロトン化は，通常の pH (pH 1

～ 12) の範囲で，不活性であると仮定される．また，簡単のために， $K_{1,2}$  および  $K_{3,1}$  の値は，滴定によって得られたゲータイトの pzc に等しいとされる．ゲータイト表面の電荷は，イオン対として表面サイトと静電的に結合する対イオンと，電気二重層中に分布する対イオンによって中和されなければならない．イオン対は，表面からある一定の距離に置かれる．この距離は，水和したイオンが近づくことのできる最短距離であり，本モデルでは，Stern 層に対応している．本実験では，Venema ら[15]に従って， $K^+$  および  $\text{NO}_3^-$  に対するイオン対の形成定数を  $\log K_{K^+} = \log K_{\text{NO}_3^-} = -1$  であると仮定した．これらすべてのパラメータ ( $K_{1,2}$ ,  $K_{3,1}$ ,  $K_{K^+}$ ,  $K_{\text{NO}_3^-}$ ) を定数とすることで，ゲータイトの帯電挙動を説明するために必要なパラメータは，ゲータイト表面と Stern 層間の静電容量  $C$  のみとなる．

### 3.3.3 電荷調節

HA 分子がゲータイト表面に吸着することによって，HA の官能基およびゲータイトの表面水酸基が互いに“滴定”し，負電荷および静電荷を，それぞれ，吸着 PAHA ( $\Delta q_{\text{HA}}$ ) およびゲータイト表面 ( $\Delta q_{\text{goe}}$ ) に生み出す．PAHA-ゲータイト混合系の全電荷 ( $q_{\text{overall}}$ ) は，形式的に次のように表される：

$$q_{\text{overall}} = q_{\text{goe,t}} + \Delta q_{\text{goe}} + q_{\text{HA,t}} + \Delta q_{\text{HA}}, \quad (3-6)$$

ここで， $q_{\text{goe,t}}$  と  $q_{\text{HA,t}}$  は，それぞれ，吸着が無い場合のゲータイトおよび PAHA の全電荷である． $\Delta q_{\text{HA}} + \Delta q_{\text{goe}}$  は系における正味のプロトン吸着/脱離量と等しく，PAHA の吸着によって，系に正味のプロトンの共吸着 ( $\Sigma \Delta q = \Delta q_{\text{HA}} + \Delta q_{\text{goe}} > 0$ ) が起こるか，あるいは，プロトンの放出 ( $\Sigma \Delta q < 0$ ) が起こるかを決定する．吸着プロセスを理解するためには，この  $q_{\text{overall}}$  を各成分（つまり，吸着 PAHA およびゲータイト）の寄与に分離することが重要となる．ある塩濃度における PAHA，ゲータイト，そして，PAHA-

ゲータイト系の滴定実験から， $q_{\text{HA}, t}$ ， $q_{\text{goe}, t}$ ， $q_{\text{overall}}$  を，それぞれ，求めることができる．したがって，式(3-6)から，いくつかの仮定を用いることで，各成分の電荷調節量 ( $\Delta q_{\text{HA}}$ ， $\Delta q_{\text{goe}}$ ) の分離が可能となる．まず，十分高い pH では，PAHA の吸着量は小さいことから，pH 10 において， $\Delta q_{\text{HA}} + \Delta q_{\text{goe}} = 0$  と仮定できる．さらに，比較的高い pH では，PAHA は強く負に帯電しており，一方，ゲータイトは弱く正に帯電している．したがって，PAHA の吸着によって，PAHA 自身の電荷はほとんど調節されず，それに対して，ゲータイトの電荷が大きく調節されるものと考えられる．比較的低い pH では，逆の傾向が成り立ち，PAHA の電荷が大きく調節されるもの考えることができる．しかしながら，この pH 領域では，PAHA の吸着量は大きいことから，ゲータイト表面は，中間的な pH と同じレベルの正の誘起電荷を有するものと仮定できる．これらの理由から，高～中性 pH 領域において，系全体に誘起される正電荷は主にゲータイト表面に，低 pH 領域において，誘起電荷さる負は吸着した PAHA に起因するものと考えることができる[31]．このようにして，誘起電荷を分離することで，PAHA 吸着後のゲータイトの（表面）電荷密度  $\sigma_{\text{goe}, \text{ads}}$  を計算することができる．

$$\sigma_{\text{goe}, \text{ads}} = \frac{q_{\text{goe}, t} + \Delta q_{\text{goe}}}{w} \quad (3-7)$$

ここで， $w$  はゲータイトの重量である．同様に，吸着した PAHA の（重量）電荷密度  $q_{\text{HA}, \text{ads}}$  を，次のように，計算できる．

$$q_{\text{HA}, \text{ads}} = \frac{q_{\text{HA}, t} + \Delta q_{\text{HA}}}{\Gamma w} \quad (3-8)$$

ここで， $\Gamma$  は単位ゲータイト重量当りの PAHA の吸着量である．単位ゲータイト重量当りの吸着 PAHA の電荷とゲータイトの電荷の比は，電荷比  $r$  と呼ばれ，吸着に伴う電荷補償の程度を示す重要な量である．式(3-7)および(3-8)より， $r$  は以下のように表される．

$$r = \frac{\Gamma q_{\text{HA,ads}}}{\sigma_{\text{goe,ads}}} \quad (3-9)$$

式(3-9)において、電荷の符号が  $\sigma_{\text{goe, ads}}$  と  $q_{\text{HA, ads}}$  に含まれていることに注意されたい。  
 $r$  の値に応じて、ゲータイト表面の電荷を、4 段階の補償のレベルに分類することができる：未補償 (undercompensation,  $r > -1$ )、中和 (neutralization,  $r = -1$ )、過補償 (overcompensation,  $r < -1$ )、高 pH における電荷の逆転 (charge reversal,  $r > 0$ )。

### 3.3.4 ポテンシャルプロファイル

$\sigma_{\text{goe, ads}}$ ,  $q_{\text{HA, ads}}$ , および、吸着層の厚さ  $d$  を用いることで、ゲータイト表面から、吸着 PAHA 層を越え、バルク溶液までの静電ポテンシャルのプロファイルを計算することができる。しかし、幅広い実験条件における  $d$  の値を実験的に求めることは容易ではない。そこで、ここでは、吸着 PAHA がゲータイト界面に一様に存在し、かつ、その流体力学的体積  $V_{\text{HA}}$  が溶液中に存在する場合と同じ値をとると仮定して、 $d$  を推定する。

$$d = \frac{V_{\text{HA}} \Gamma}{10^6 S} \quad (3-10)$$

ここで、 $S$  はゲータイトの比表面積である。 $S$ ,  $V_{\text{HA}}$ ,  $\Gamma$  の単位が、それぞれ、 $\text{m}^2/\text{g}$ ,  $\text{L}/\text{kg PAHA}$ ,  $\text{g PAHA}/\text{g goethite}$  であることから、 $d$  の単位が  $\text{m}$  となることに注意されたい。 $V_{\text{HA}}$  の値は、pH およびイオン強度の関数として、経験式  $V_{\text{HA}} = V_{\text{HA},0} + kc_{\text{salt}}^{\beta} (\text{pH} - 2)$  によって、求められる。ここで、パラメータ  $V_{\text{HA},0}$ ,  $k$ ,  $\beta$  の値は、参考文献 47 のものを使用した。このようにして、 $d$  の値を決定することで、一様に吸着した PAHA の体積電荷密度を以下のようにして求めることができる。

$$\rho_{\text{HA,ads}} = \frac{F\Gamma q_{\text{HA,ads}}}{10^3 Sd} \quad (3-11)$$

式(3-10)を用いて評価した  $d$  の値は、吸着等温線の飽和領域では良い近似であるが、



低吸着領域においては、悪い近似であるといえる。

静電ポテンシャルプロファイル  $\psi(x)$  は、ゲータイト表面を無限平板と仮定し、界面を 3 つの領域（領域 0：  $-d_0 < x < 0$ ，領域 I：  $0 \leq x \leq d$ ，領域 II：  $x > d$ ）に分割することで計算することができる。  $x = -d_0$  には、ゲータイト表面が置かれ、領域 0 は電荷の存在しない Stern 層に対応し、  $x = 0$  から一様吸着した PAHA の吸着層が始まり、  $x = d$  でこの吸着層が終わる。領域 I および II 内でのポテンシャルプロファイルは、Poisson-Boltzmann (PB) 方程式の数値解から得られる[54]。領域 I, II における、誘電率を自由水のものとすると、PB 方程式は、各領域において、それぞれ、

$$\frac{d^2\psi_I(x)}{dx^2} = -\frac{F}{\varepsilon\varepsilon_0} \left[ \rho_{\text{HA,ads}} + \beta \left\{ \sum_{i=1}^{N_{\text{ion}}} z_i c_i \exp(-z_i F \psi_I(x) / RT) \right\} \right], \quad (3-12)$$

$$\frac{d^2\psi_{II}(x)}{dx^2} = -\frac{F}{\varepsilon\varepsilon_0} \left\{ \sum_{i=1}^{N_{\text{ion}}} z_i c_i \exp(-z_i F \psi_{II}(x) / RT) \right\}, \quad (3-13)$$

と表される。ここで、  $\varepsilon_0$ 、  $\varepsilon$  は、それぞれ真空の誘電率、水の比誘電率であり、  $N_{\text{ion}}$  はプロトン、ヒドロキシルイオンを含むイオンの総数、  $z_i$  はイオン  $i$  の価数、  $c_i$  はイオン  $i$  のバルク濃度である。式(3-12)において、  $\beta$  は、吸着層内における乾燥状態の PAHA 自身の有限な体積、つまり、“小さな”イオンが進入できない体積の補正を行う因子であり、次のように表される[54]。

$$\beta = \frac{V_{\text{HA}} - 1 / \rho_{\text{dry}}}{V_{\text{HA}}}. \quad (3-14)$$

式(3-14)において、  $\rho_{\text{dry}}$  は PAHA の乾燥密度 (kg/L) であり、一般に HA に対しては 1.66 kg/L という値が報告されている[55]。  $\beta$  の計算値は、塩濃度 0.01 M  $\text{KNO}_3$  において、0.62 (pH 4) から 0.67 (pH 10) の範囲にある。領域 I と II の境界 ( $x = d$ ) において、ポテンシャルおよびその一次微分は連続であることから、次の 2 つの境界条件が得られる。

$$\psi_I(x=d) = \psi_{II}(x=d) , \quad (3-15)$$

$$\left. \frac{d\psi_I}{dx^2} \right|_{x=d} = \left. \frac{d\psi_{II}}{dx^2} \right|_{x=d} . \quad (3-16)$$

また ,境界 I の  $x=0$  における境界条件 ,および ,境界 II の  $x=\infty$ に置ける境界条件は ,  
それぞれ ,

$$\left. \frac{d\psi_I}{dx} \right|_{x=0} = -\frac{\sigma_{\text{goe,ads}}}{\varepsilon\varepsilon_0} \quad \text{and} \quad \lim_{x \rightarrow \infty} \psi_{II} = 0 \quad (3-17)$$

となる . 式(3-12) ~ (3-17)の解は , Matlab プログラムにおいて three-stage Lobatto IIIa  
を実装した有限差分コードを用いて , 数値的に得られた[56] . ここで , Stern 面のポテ  
ンシャル  $\psi_1(x=0)$ は , 表面のポテンシャル  $\psi_s$ と異なることに注意したい . 後者は , 第  
一次近似として , Nernst の関係式に従うことから ,  $\text{pH}(\text{pzc}) - \text{pH}$  に比例する . また ,  
領域 0 ( $x = -d_0$  から  $x = 0$ ) の静電容量は , (電荷が内部に存在しないことから) 一定  
であり , その値は表面ポテンシャルと  $\psi_1(x=0)$ を用いて ,

$$\psi_s = \psi_1(x=0) + \frac{F\sigma_{\text{goe,ads}}}{10^3 SC_{\text{HA-goe}}} , \quad (3-18)$$

と表される . ここで , ある PAHA 吸着量に対する  $x = -d_0$  から  $x = 0$  の間の静電容量で  
ある .

### 3.4 実験結果

#### 3.4.1 PAHA およびゲータイトの電荷/pH 曲線

##### (1) PAHA

3つの塩濃度 (0.1 , 0.017 , 0.005) における PAHA の電荷/pH 曲線を , NICA-Donnan  
モデルによるフィッティングの結果と共に , 図 3.1 に示した . 最適化された  
NICA-Donnan パラメータの値を表 3.1 に示した . これらの値は , 既往の研究における

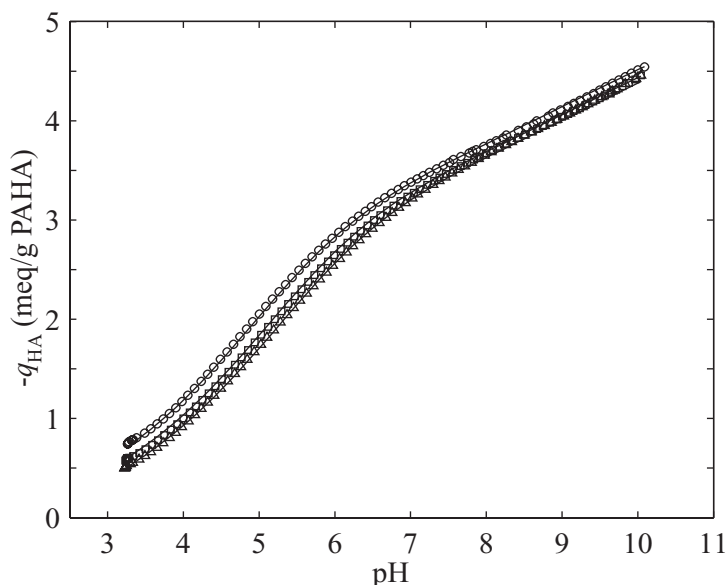


図 3.1 異なる塩濃度における PAHA の電荷/pH 曲線：実験値(シンボル)および表 3.1 に挙げたパラメータを用いて得られた NICA-Donnan モデルによるフィッティングの結果(実線).○ = 0.095 M, □ = 0.017 M, △ = 0.005 M KNO<sub>3</sub> .(これらの塩濃度は, 滴定間の塩濃度の平均値である.)

報告値に対応している[19]. PAHA の親和定数分布は, 2 つのピークを持つ連続分布の特徴を有しており, 各ピークは, それぞれ, カルボキシル基タイプ ( $\log \tilde{K}_H = 3.53$ ) およびフェノール基タイプ ( $\log \tilde{K}_H = 7.95$ ) に対応している. 異なる塩濃度において得られた電荷/pH 曲線はほぼ平行であり, 塩濃度が高いほど, PAHA の負の電荷の絶対値は大きかった. これは, 高塩濃度において, PAHA 内部のプロトン濃度が小さくなり, その結果, 官能基からのプロトンの脱離が促進したことによると考えられた.

## (2) ゲータイト

3 つの塩濃度 (0.093, 0.013, 0.002 M KNO<sub>3</sub>) における, ゲータイトの電荷/pH 曲線を図 3.2 に示した. これらの曲線の交点から, 本実験で用いたゲータイトの pzc は 9.2 であった. 図 3.2 の実線は, simplified MUSIC-SGC モデルを用いたフィッティングの

表 3.1 PAHA およびゲータイトに対するプロトンの結合のモデルパラメータ<sup>a</sup> .

<b>PAHA (NICA-Donnan model)</b>		
Donnan parameter, $b$	-0.63	
$Q_{H0}$ (mol/Kg)	5.15	
	Site 1	Site 2
$Q_{maxj, H}$ (mol/Kg)	2.99	2.66
$\log \tilde{K}_{H,j}$	3.53	7.95
$m_{H,j}$	0.59	0.25
$R^2$ (1)	0.9997	
<b>Goethite (Simplified MUSIC-SGC model)</b>		
$\log K_{1,2}, \log K_{3,1}$	9.24	
$N_s$ (sites/nm <sup>2</sup> ), FeOH <sup>(2)</sup>	3.45	
$N_s$ (sites/nm <sup>2</sup> ), FeO <sub>3</sub> <sup>(2)</sup>	2.70	
$\log K_{K^+} = \log K_{NO_3^-}$ (3)	-1	
$C$ (F/m <sup>2</sup> )	0.79	
$R^2$ (1)	0.9964	

(1) イタリック体は、最適化において、固定されたパラメータを示す。(2) 最適化の決定係数：

$$R^2 = 1 - \frac{\sum (\hat{y}_i - y_i)^2}{\sum (y_i - \bar{y}_i)^2}, \text{ ここで, } y_i \text{ は測定}$$

値,  $\hat{y}_i$  は計算値,  $\bar{y}_i$  測定値の平均である。(3) 1つおよび3つの鉄原子に配位された表面酸素原子サイトのサイト密度。<sup>d</sup>表面でのイオン対の形成定数。

結果である。最適化されたパラメータを表 3.1 に示した。これらの電荷/pH 曲線は、Venema ら [15]によって得られたものと同様であった。本実験で用いたゲータイトの Stern 層の静電容量は 0.79 F/m<sup>2</sup> であり、この値は、Venema ら (0.85 F/m<sup>2</sup>) [15]や Rietra ら (0.91 F/m<sup>2</sup>) [24]によって得られている値よりも小さい値となった。

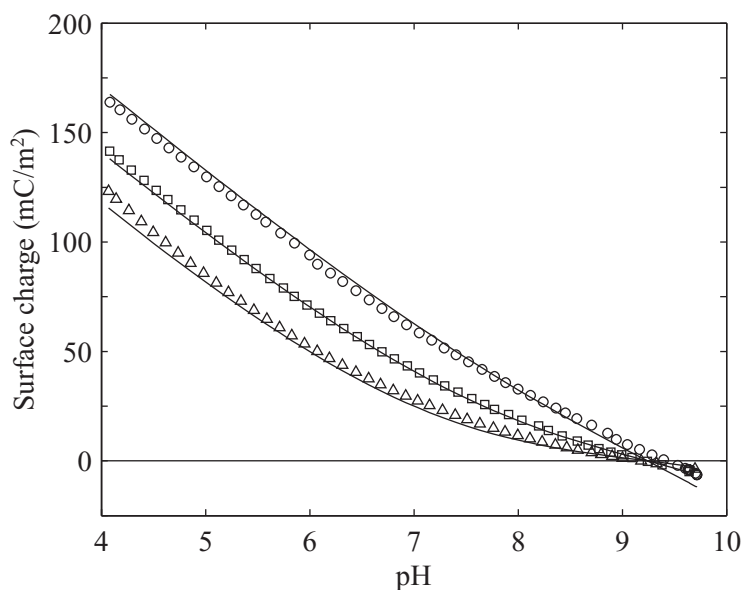


図 3.2 異なる塩濃度におけるゲータイトの電荷/pH 曲線：実験値（シンボル）および表 3.1 に挙げたパラメータを用いて得られた simplified MUSIC-SGC モデルによるフィッティングの結果（実線）。○ = 0.093 M，□ = 0.013 M，△ = 0.002 M  $\text{KNO}_3$ 。（これらの塩濃度は、滴定間の塩濃度の平均値である。）

### 3.4.2 ゲータイトへの PAHA の吸着等温線

3 つの pH (pH 4, 6, 8) および 2 つの塩濃度 (0.1, 0.01 M  $\text{KNO}_3$ ) における PAHA のゲータイトへの吸着等温線を図 3.3 に示した。本研究では、PAHA の平行濃度を測定するために 254 nm における吸光度を利用した。しかし、高分子量のフラクションの選択的な吸着によって、吸光度測定によって得られた平行濃度および吸着量に系統的な誤差が含まれる可能性が指摘されている[43, 57]。この誤差は、吸着等温線が y 軸を離れる際、つまり、等温線の平坦部の始めの部分で大きくなる。さらに、PAHA 濃度が増加すると、溶液中に比較的高い分子量のフラクションも共存し始め、この誤差は小さくなる。Sephadex G-50 カラムを用いて、PAHA を 3 つのフラクションに分画して得られた最も分子量の小さいフラクションの 254 nm における吸光度は、未分画 PAHA の吸光度に比べて、10%程度小さかった。もし、吸着等温線の平坦部の初期に、吸光度に同様の誤差が仮定できるならば、PAHA の平衡濃度および吸着量に同程度の

相対的な誤差が見込まれる。しかし、吸着等温線のこの領域においても、いくらかの高分子量のフラクションが溶液中に存在する可能性はあることから、上で述べた誤差は、あくまでも最大値であると考えられる。

図 3.3 (a), (b)において、吸着量は、後に示す滴定実験の結果との比較のために、単

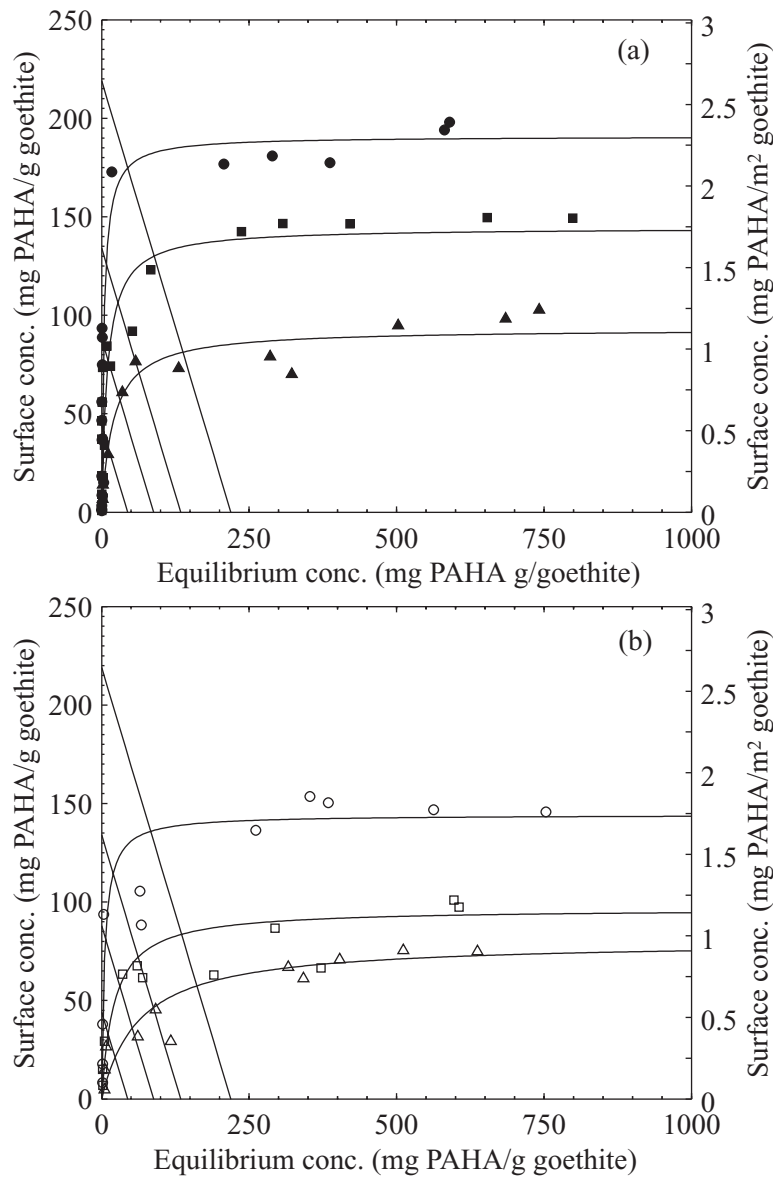


図 3.3 塩濃度 0.1 M (a) ,closed symbols ) ,0.01 M ( (b) ,open symbols )  $\text{KNO}_3$  におけるゲータイトへの PAHA の吸着等温線 : ●○ , pH =  $4 \pm 0.1$  ; ■□ , pH =  $6 \pm 0.1$  ; ▲△ , pH =  $8 \pm 0.1$  . PAHA の吸着量および平行濃度は mg PAHA/g goethite という形で規格化して表してある . 4 つの実線は , 0.22 , 0.13 , 0.088 , 0.044 g PAHA/g goethite に対応 .

位ゲータイト重量当りの PAHA の吸着量 (mg) v.s. 単位ゲータイト重量当りのフリーの PAHA 重量 (mg) の形で示されている。このように図示することで、吸着実験の結果は、ゲータイトの表面積と懸濁液の体積の比に依存しない値となる。吸着等温線は、初期の鋭い立ち上がりの後に、吸着量がほぼ一定となる領域（平坦部，plateau）を示し、一般的な NOM の吸着等温線の特徴と一致している[33-40] 図 3.3 において、吸着量を視覚的に補間する目的で、実験結果を Langmuir の吸着等温式を用いてフィッティングした結果を示した。Langmuir の吸着等温式は、吸着量を数学的に表現するために、任意に選んだモデルである。吸着等温線の平坦部における吸着量、つまり、吸着密度は、塩濃度 0.1 M KNO<sub>3</sub> において 2.3 (pH 4), 1.8(pH 6), 1.2 (pH 8) mg/m<sup>2</sup> であり、0.01 M KNO<sub>3</sub> において 1.8 (pH 4), 1.2 (pH 6), 0.97 (pH 8) mg/m<sup>2</sup> に対応していた。様々な NOM の金属（水）酸化物への吸着の吸着密度は、文献値から、pH 4 近傍において、0.3 ~ 4.2 mg/m<sup>2</sup> 程度である。この相違は、様々な影響によるものと考えられる。まず、電荷密度および表面の電荷調節能が重要な役割を果たすと考えられる。Vermeer ら[42]は、pH 6、塩濃度 0.01 M KNO<sub>3</sub> において、2 種類の異なるヘマタイト（ヘマタイト P, 粒子径 202, 403, 570 nm v.s. ヘマタイト B, 粒子径 50 nm）に対する PAHA の吸着実験を行った結果として、吸着密度は粒子径の相違にも関わらず、ヘマタイト P の場合は 2 mg/m<sup>2</sup>, ヘマタイト B の場合は 1mg/m<sup>2</sup> であり、その差がヘマタイトの電荷密度の相違に関係していることを報告している。次に、金属（水）酸化物表面の組成の違いによって、吸着密度がことなることが考えられる。図 3.3 (a), (b)に挙げたゲータイトへの PAHA の吸着等温線と Vermeer ら[42]によって得られたヘマタイト B に対する吸着等温線を比較すると、同様の実験条件において両者の電荷密度に大きな違いが無いのにも関わらず、ゲータイトに対する吸着量の方がヘマタイト B に対する吸着量より大きいことが分かった。最後に、NOM は、その起源、抽出・精製方法に依

じた独自の性質（官能基密度，疎水性，内部構造 *etc.*）を持っており，そのような相違が吸着密度に影響を及ぼすものと考えられる．

ここで，PAHA のゲータイトへの吸着における塩濃度依存性に着目してみる．図 3.3 より，PAHA の吸着の塩濃度依存性は，SFA と比べて，比較的大きいことが分かった [39, 45]．この塩濃度依存性の相違は，低分子量で，“小さな”フルボ酸が，かなりフラットな吸着構造をとり，ゲータイトの表面電荷を有効に遮蔽することによるものと考えられた．一方，高分子量で，“大きな”フミン酸は，溶液側に突き出た（厚い）吸着構造をとることが考えられる．高塩濃度では，吸着した PAHA のセグメント間の静電反発が遮蔽されるため，PAHA では，塩濃度の増加に伴って，吸着量が増加するものと考えられた．

図 3.3 において，4 つの直線は，PAHA の添加量，0.22，0.13，0.088，0.044 g PAHA/g goethite に対応しており，後で示す滴定結果の解析において，“作業線”として用いるために図中に示した．これらの直線と吸着等温線の交点は，ある条件における吸着および溶液中に存在する PAHA 量を与える．特に，実験的に吸着等温線の得られていない pH における吸着量は，吸着の pH 依存性を内挿（外挿）することで得た．

### 3.4.3 PAHA-ゲータイト混合物の電位差滴定

PAHA-ゲータイト混合系での電位差滴定を，4 つの異なる PAHA/ゲータイト比において行った：0.22，0.13，0.088，0.044 g PAHA/g goethite．図 3.4 (a)～(h)に，得られた電荷/pH 曲線（シンボル）を，相互作用が無いと仮定した場合の各成分（PAHA（点線），ゲータイト（破線））の電荷/pH 曲線と共に示した．ここで，PAHA とゲータイトの電荷/pH 曲線は，表 3.1 に挙げたパラメータを用いて，それぞれ，NICA-Donnan モデルおよび Simplified MUSIC-SGC モデルから計算された．また，比較のために，



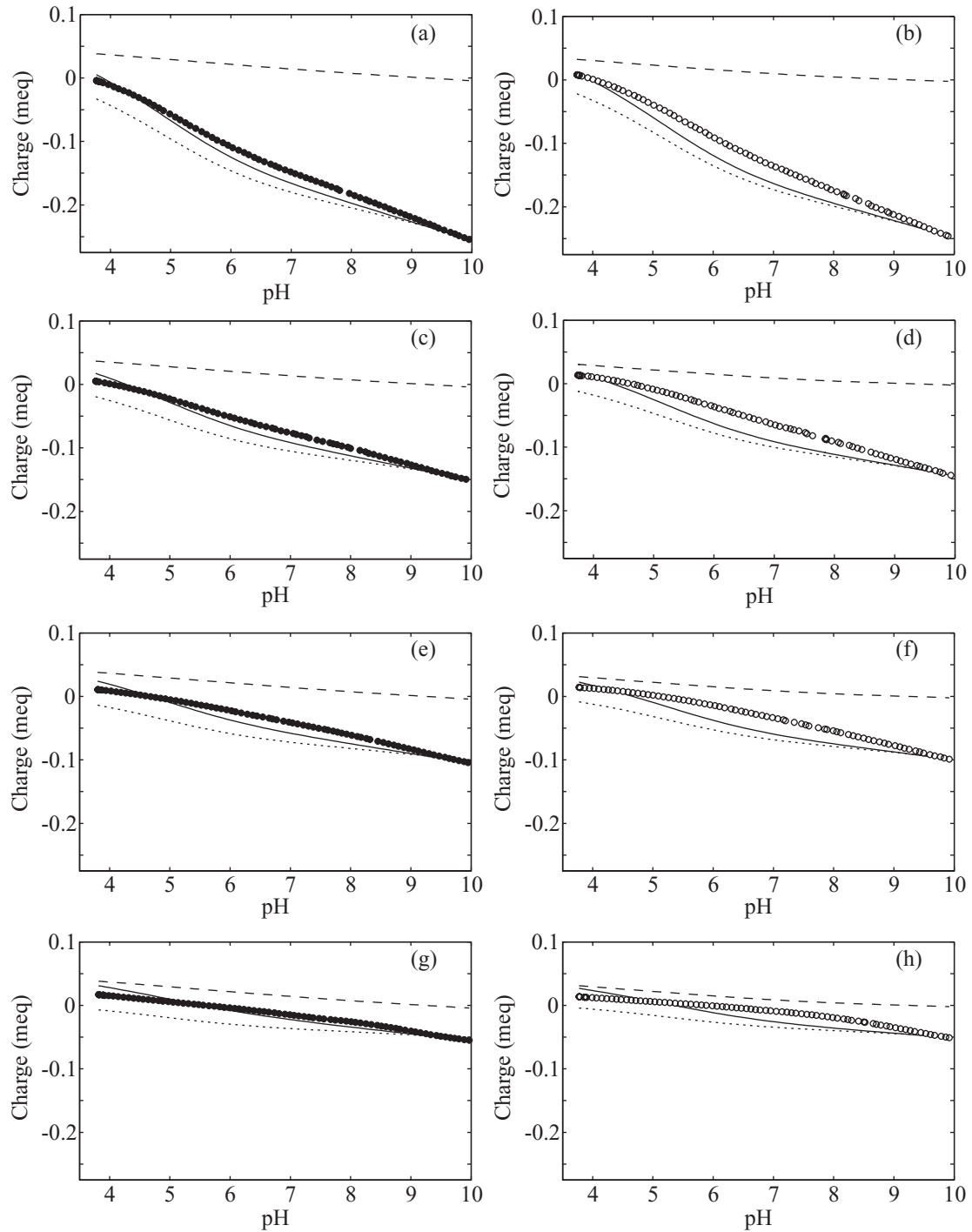


図 3.4 異なる PAHA/ゲータイト混合系の電位差滴定の結果：(a, b) 0.22 , (c,d) 0.13 , (e, f) 0.088 , (g, h) 0.044 g PAHA/g goethite , (a, c, e, g) 0.1 M KNO<sub>3</sub> , (b, d, f, h) 0.01 M KNO<sub>3</sub> . y 軸は試料の全電荷 ( meq ) を示す . シンボル ( ●○ ) , 破線 , 点線は , それぞれ , 混合系 , ゲータイト , PAHA の電荷/pH 曲線を表す . また , 実線は"相互作用が無い混合物"の電荷/pH 曲線 ( 破線と点線の和 ) に対応している .

各成分の電荷の和を実線で示した（"相互作用が無い混合物"）。図 3.4 において、左のカラムは塩濃度 0.1 M  $\text{KNO}_3$  における滴定結果であり、右は 0.01 M  $\text{KNO}_3$  における結果である。縦軸には、電荷の等価量を系に存在する成分の総重量で規格化した値を示した。ここで、図 3.4 の各点が真の平衡状態を表すのか、そして、各点に含まれる誤差について述べる。Avena と Koopal[58]は、PAHA の鉄酸化物表面への吸着が pH の変化に対して可逆であり、短時間で平衡達することを報告している。この結果は、図 3.4 に示した混合系の滴定において、電極の読みのドリフトがすぐに減少したことに対応している。Vermmer と Koopal[43]は、PAHA と LFA (Laurentian fulvic acid) の混合溶液を用いた、ヘマタイトに対する吸着実験から、表面での PAHA と LFA の交換が 50 h 程度で完了し、その間、総吸着量が大きく変化しないことを報告している。さらに、PAHA の平均分子量は約 20,000 であり、表面での吸着構造の変化に関する研究に、良く用いられる合成高分子電解質に比べて、その分子量は小さい。したがって、吸着の速度論的な影響は小さくなく、滴定の各点は平衡状態にあると考えられる。滴定の誤差は、以下の理由から、シンボルの大きさと同程度であると考えられる：(i) PAHA の吸着は、短い時間スケールで、pH 変化に対して可逆である、(ii) 電極の読みのドリフトは、酸あるいは塩基試薬の添加後、すぐに小さくなった、(iii) ブランク溶液（バルク溶液）による  $\text{H}^+$ あるいは  $\text{OH}^-$ の消費は、比較的、低・高 pH においてのみ大きく、本実験で用いた pH 領域においては、試料による消費量の方が大きい。

図 3.4 から、高 PAHA/ゲータイト比 (0.22, 0.13, 0.088 g PAHA/g goethite) において、PAHA の電荷（点線）の絶対値が、ゲータイトの電荷（破線）の絶対値より大きくなっていることが分かった。特に、図 3.3 に挙げた吸着等温線から、最も高い PAHA/ゲータイト比においては、相当量の PAHA が溶液中に存在している。逆に、0.044 g PAHA/g goethite では、両成分の電荷の絶対値は同程度であり、PAHA の大部分が吸着

していることが分かった。したがって、PAHA 吸着量で規格化した PAHA とゲータイトの相互作用（電荷の調節）は、この試料において最大となる。

PAHA の吸着が混合系の電荷/pH 曲線に及ぼす影響は、実際の電荷/pH 曲線と"相互作用が無い混合物"の電荷/pH 曲線を比較することで評価できる。図 3.4 から、2 つの曲線の差は有意である。高から中 pH では、実際の電荷/pH 曲線は、"相互作用が無い混合物"の電荷/pH 曲線よりも、大きい（負の方向に小さい）。これは、PAHA の吸着によって、ゲータイト表面に  $H^+$  が共吸着し、ゲータイト表面のプロトン化の度合いが、バルク溶液に存在する場合と比べて、大きくなったことを示唆している。この pH 領域では、PAHA の負電荷の絶対値は、ゲータイトの正電荷（ $pzc$  以上の pH では、負電荷）の絶対値よりも大きく、PAHA の吸着によって作られた負のポテンシャルによってゲータイト表面の水酸基のプロトン化が促進され、正の電荷がゲータイト表面に誘起される（つまり、式(3-6)において  $-q_{HA,t} \gg q_{goe,t}$  ,  $\Delta q_{goe,ads} > 0$ ）。逆に、低 pH においては、混合系の電荷は、個々の成分の和より小さい。これは、上と同様の議論から、吸着した PAHA から  $H^+$  が放出されたものと考えられる。これらの結果は、Filius ら[45] によって得られた、SFA のゲータイトへの吸着において、pH を変化させた場合の  $H^+$  の共吸着・放出の結果と一致している。また、上で述べた PAHA 吸着に伴う  $H^+$  の共吸着・放出の傾向は、塩濃度 0.1 および 0.01 M  $KNO_3$  において同じであった。しかし、実際の電荷/pH 曲線と"相互作用が無い混合物"の電荷/pH 曲線の差は、高から中 pH 領域では、塩濃度の減少に従って大きくなり、一方、低 pH では、塩濃度の減少に従って、この差が小さくなった。このような塩濃度依存性の相違は、異なる電荷遮蔽の効果、つまり、PAHA とゲータイト間の静電的相互作用の遮蔽と吸着した PAHA セグメント間の静電的相互作用の遮蔽によって、説明することができる。塩濃度が高いほど、PAHA とゲータイトの静電的求引力は遮蔽され、高から中程度の pH 領域では、その

結果，ゲータイトに誘起される正の電荷が減少することになる．低 pH では，この遮蔽の効果は，負に帯電した吸着 PAHA セグメント間の静電反発の遮蔽による吸着量の増加の効果に打ち消され，逆に，塩濃度の増加によって，誘起される電荷が増加したと考えられた．

#### 3.4.4 誘起電荷の分離：PAHA とゲータイトの寄与

図 3.4 に示した混合系の滴定実験の結果を 3.3.3 で述べた考え方に基づいて個々の成分に分離した結果を，0.13 g PAHA/g goethite の場合を例に図 3.5 に示した．上でも述べたように，図 3.4 (b)および図 3.5 から，pH 4 付近では，混合物の正味の電荷の変化は無いのにも関わらず，個々の成分（PAHA およびゲータイト）の電荷の変化は大きく，互いに打ち消しあっている： $\Delta q_{\text{HA}} = -\Delta q_{\text{goe}}$ ．同様に，pH 10 においても，正味の電荷の変化は無いが，これはこの pH においてほとんど PAHA が

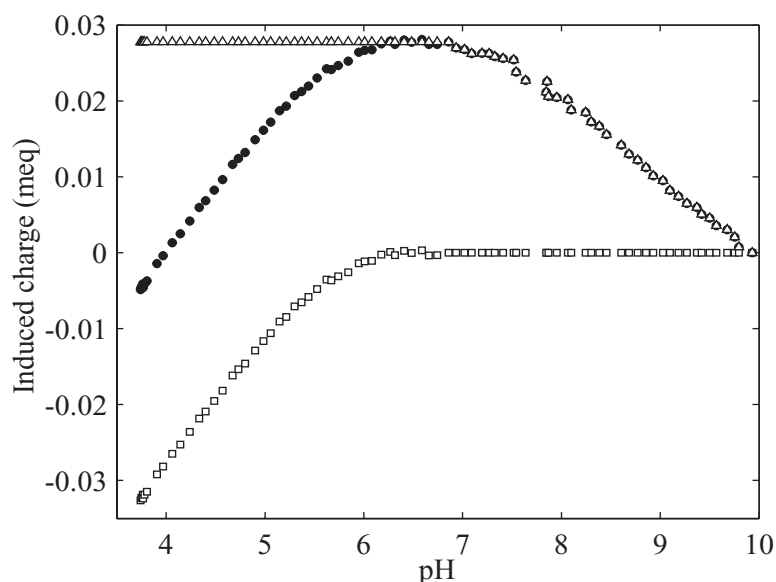


図 3.5 誘起電荷のゲータイトおよび吸着 PAHA 由来の成分への分離 (0.13 g PAHA/g goethite at 0.01 M  $\text{KNO}_3$ ): ●, 実試料と"相互作用が無い混合物"の電荷/pH 曲線の差; □, ゲータイト表面への誘起電荷; △, 吸着した PAHA への誘起電荷．

吸着しておらず，その結果， $\Delta q_{\text{HA}} = \Delta q_{\text{goe}} = 0$  となるからである．混合比および塩濃度異なるすべての試料において，誘起電荷曲線は pH 7 から 8 に極大を有していた．これらの誘起電荷は，PAHA 誘起された負の電荷とゲータイト上に誘起された正の電荷の寄与からなっていると考えることができる．アルカリ性 pH 領域 ( $\text{pH} > 7$ ) では，pH が減少した際の誘起電荷の増加はゲータイト表面への電荷の誘起に対応している ( $\Delta$ )．一方，酸性 pH 領域 ( $\text{pH} < 7$ ) における誘起電荷の減少は，吸着した PAHA に起因すると考えることができる ( $\square$ )．このような誘起電荷の分離は，PAHA のような高分子電解質のヘマタイトへの吸着を模擬するために Vermeer ら[31, 41]によって行われた理論計算の結果と比較することができる．Vermeer らは，PAHA の吸着量に応じて，ヘマタイト表面に誘起される正電荷は，pH 5 から 9 に極大を示すことを報告している．もし，この結果が PAHA のゲータイトへの吸着のいても成り立つのであれば，本実験における誘起電荷の分離の結果は，低 pH 領域において，ゲータイトへの誘起電荷量を過大評価していることになる．しかし，この理論計算では，高分子電解質の吸着によって，pH 5 以下で，酸化物表面の水酸基からほぼ完全にプロトンが解離している．本実験で用いたゲータイトの pH 4 における最大理論電荷密度は  $500 \text{ mC/m}^2$  である．後で述べるように，最大 PAHA/ゲータイト比の場合 (pH 4,  $0.1 \text{ M KNO}_3$ ) でも，ゲータイトの電荷密度は  $0.2 \text{ meq/g}$ ，つまり， $200 \text{ mC/m}^2$  であり，依然として，プロトン解離可能な表面水酸基がゲータイト表面に存在していると考えられる．したがって，本実験で用いた仮定は，PAHA の吸着において PAHA およびゲータイトに誘起される電荷量の第一次近似になると考えられた．さらに精度の高い評価には，今後，実験を行っていくと共に，さらに理論的考察を重ねる必要がある．

式(3-8)を用いて，吸着量で規格化した誘起電荷量をバルク溶液中の電荷量に足し合わせることで，吸着状態にある PAHA の電荷を求めることができる．異なる PAHA/

ゲータイト比および塩濃度において得られた吸着 PAHA の電荷/pH 曲線を図 3.6 (a), (b)に示した。なお, 比較のために, フリーの PAHA の電荷/pH 曲線を図中に実線で示した。滴定の各 pH における吸着量は, 図 3.3 に挙げた吸着実験の結果を“作業線”に沿って線形補間することで評価した。図 3.6 から,  $\text{pH} > 7$  では, PAHA 上にはほとんど電荷が誘起されず, 正確な吸着量の評価は必要ないことが分かる。また,  $\text{pH} < 7$  では, 正に強く帯電した酸化物表面が PAHA の官能基の解離を促進することで, 吸

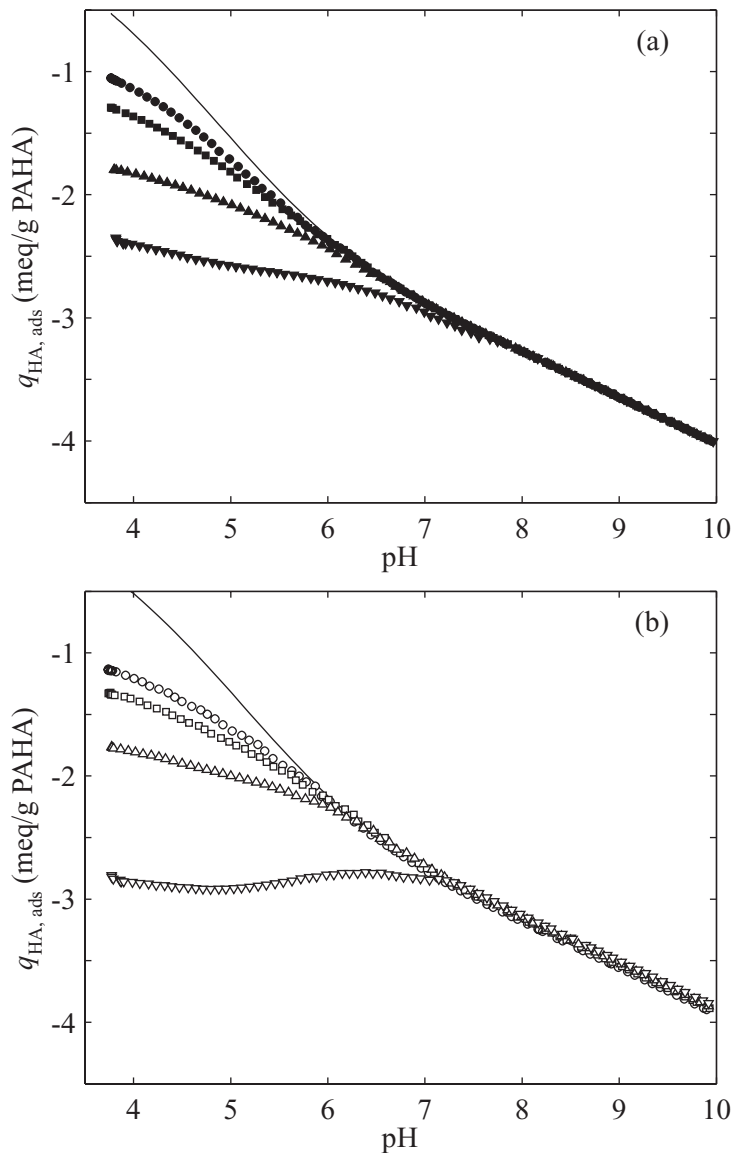


図 3.6 ゲータイトに吸着した PAHA の電荷/pH 曲線 (塩濃度 0.1 M (a), 0.01 M  $\text{KNO}_3$  (b)): ●○, 0.22; ■□, 0.13; ▲△, 0.088; ▼▽, 0.044 g PAHA/g goethite. 実線はフリー-PAHA の電荷/pH 曲線を表す。

着した PAHA 上に負の電荷が誘起されることが分かった。この pH 領域では、PAHA/ゲータイト比の減少に伴って、電荷調節の度合いが大きくなっていった。これはゲータイト表面の直接の結合を形成する PAHA 部位の割合が増えること、つまり、低吸着量の場合、PAHA が比較的“フラット”な吸着構造をとるためであると考えられた。異なる塩濃度における電荷/pH 曲線の比較から、PAHA とゲータイト間の静電相互作用の遮蔽によって、0.1 M KNO<sub>3</sub> における電荷調節の度合いが 0.01 M KNO<sub>3</sub> の場合よりも小さくなった。

式(3-7)を用いて計算した、塩濃度の PAHA 吸着後のゲータイト表面の電荷密度を、異なる PAHA/ゲータイト比および塩濃度において、pH 関数として図 3.7 (a), (b)に示した。参考のために、フリーのゲータイトの電荷/pH 曲線を実線で示した。PAHA の吸着によって正の電荷がゲータイト表面に誘起されるため、正味の電荷がゼロとなる pH (pH of the net zero proton condition, pznpc[59]) が高 pH 側にシフトしていることが分かった。また、pH > 8 においては、電荷/pH 曲線が PAHA/ゲータイト比および塩濃度に、ほとんど依存せず、単一の曲線に重なり、pH < 8 では、異なる PAHA/ゲータイト比における電荷/pH 曲線がこの単一の曲線から離れ始めた。電荷 pH 曲線が単一の曲線から離れ始める pH は PAHA/ゲータイト比が小さい試料の方が高く、また、比較的高い吸着量の場合(0.22 ,0.13 g PAHA/g goethite )に電荷/pH 曲線の差は小さかった。高 pH において、異なる PAHA/ゲータイト比の電荷/pH 曲線が単一の曲線に重なるという事実は、両成分の電荷密度を考えることで明らかになる。この pH 領域では、ゲータイトの表面電荷密度が小さいのに対して、PAHA の電荷密度は大きく、ゲータイトの電荷の有効な遮蔽(中和)が生じる。このような場合、PAHA/ゲータイト比の増加は吸着量や電荷調節に対して、ほとんど影響を及ぼさないと考えられる。pH の低下に従って、ゲータイトの表面電荷密度が増加し、一方、PAHA の電荷密度は減少す

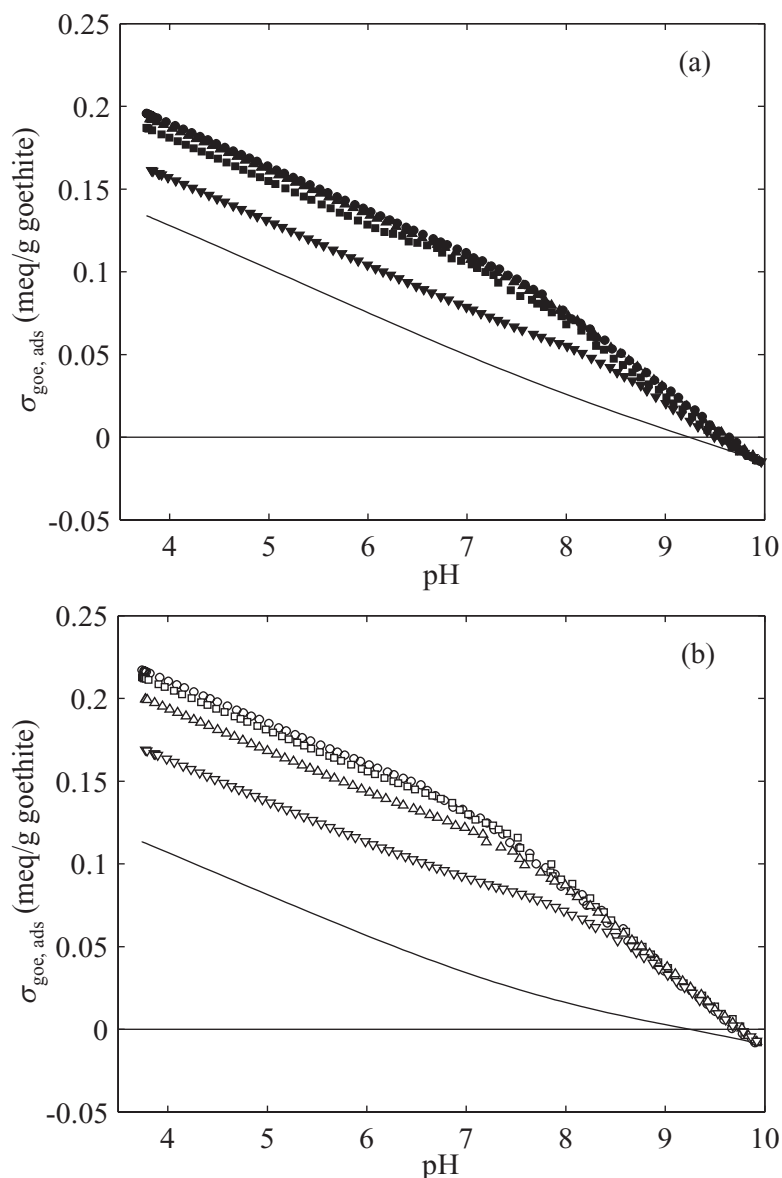


図 3.7 PAHA 吸着下でのゲータイトの電荷/pH 曲線 (塩濃度 0.1 M (a), 0.01 M  $\text{KNO}_3$  (b)): ●○, 0.22; ■□, 0.13; ▲△, 0.088; ▼▽, 0.044 g PAHA/g goethite. 実線はフリーのゲータイトの電荷/pH 曲線

る。そのために、ゲータイトの電荷の一部は、支持電解質によって遮蔽され始める。このような場合、PAHA 分子をさらに添加することで、ゲータイトの表面電荷の遮蔽が促進され、正の電荷がさらに誘起される。

ここで、上の結果を、Vermeer らによって得られた PAHA-ヘマタイトの系と比較してみる[31]。これら 2 つの鉱物で、電荷調節の傾向は同じであったが、その程度は異



なっていた。ゲータイトに吸着した場合に、PAHA に誘起される負の電荷量は、ヘマタイトに吸着した場合よりも小さく、一方、表面に誘起される電荷は、ゲータイトの場合の方が大きかった。

### 3.4.5 電荷の補償

PAHA とゲータイトの電荷比  $r$  (式(3-9)) は、金属(水)酸化物表面への弱電離性高分子電解質の吸着を考える上で、重要な値となる[46]。異なる PAHA/ゲータイト比および塩濃度において得られた  $r$  の値を図 3.8 (a), (b)に挙げた。一般に  $r$  の値は、pH の増加にしたがって減少した。これは、吸着した PAHA の負の電荷の増加と、ゲータイト表面の正の電荷の減少によって説明できる。吸着 PAHA 存在下において、pznpc 周辺では、ゲータイトの電荷が正から負に逆転していた。したがって、 $r$  の値は大きな負(-15)の値から、大きな正の値(+15)にシフトした。正の  $r$  は、最も高い PAHA/ゲータイト比では、吸着した PAHA 上の電荷は大きく、電荷の過補償が生じた( $r < -2$ )。一方、比較的低 pH では、PAHA の電荷はゲータイトよりも大きく、ゲータイトの電荷の未補償となった ( $r < -1$ )。図 3.8 から、ある一定の pH および塩濃度の場合、 $r$  は PAHA/ゲータイトを増加させるほど減少した。この点は、吸着した PAHA の分子の吸着構造の変化から説明することが可能である。金属(水)酸化物への対イオンの吸着を考えると、表面のごく近傍に対電荷が置かれた場合、プロトンの吸着・脱離によって酸化物表面の電荷が調節され、対イオンの電荷は一部中和される[23]。特に、表面に電荷がおかれた場合、完全な中和が達成されることになる。この対イオンの置かれる場所が、表面から離れれば離れるほど、表面に誘起される電荷の絶対値は、元々のイオンの電荷よりも小さくなる[60]。この考察が図 3.8 の結果に対しても適用できるならば、高い PAHA/ゲータイト比の場合、吸着した PAHA 分子は溶液側に突き出た

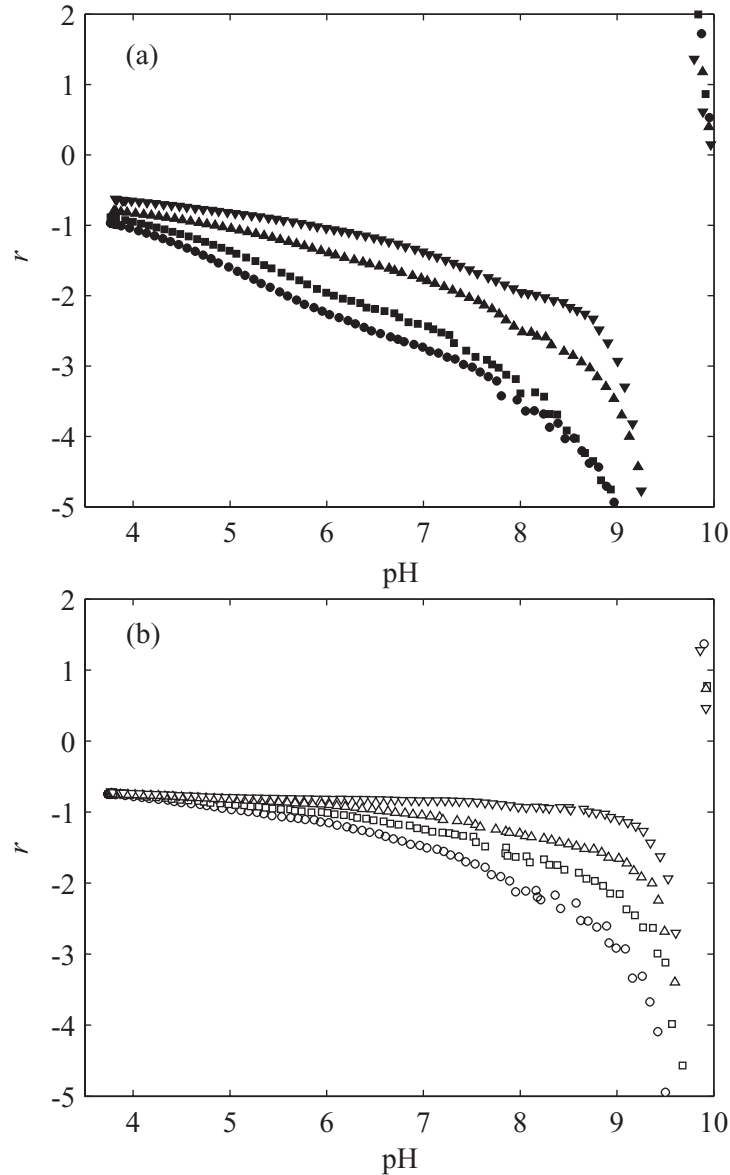


図 3.8 pH の関数とした吸着した PAHA とゲータイトの電荷比 (塩濃度 0.1 M (a) , 0.01 M KNO<sub>3</sub> (b) ): ●○ , 0.22 ; ■□ , 0.13 ; ▲△ , 0.088 ; ▼▽ , 0.044 g PAHA/g goethite .  $r = -5$  から +2 の値のみ図示 .

“厚い”吸着構造をとっているものと結論づけられる。電荷比  $r$  に対する塩濃度の影響も、同様の議論によって説明することが可能である。低い塩濃度の場合、Debye 長は PAHA 吸着層の厚さと同程度あると考えられ(0.01 M の塩濃度において 3 nm 程度)、吸着した PAHA 上の電荷はゲータイトの電荷の遮蔽に大きく寄与し、 $r$  の値は -1 に近づく。一方、高い塩濃度においては、吸着層の厚さが Debye 長を超え、PAHA による

電荷の遮蔽は小さくなり,  $r < -1$  となる. pH の増加あるいは吸着量の減少によって, 吸着層の厚さが減少するという上記の傾向は, 金属酸化物表面に吸着した NOM の流体力学的厚さの実験結果と一致している[37, 42, 61].

NOM の金属(水)酸化物表面への吸着を考える場合, これまで述べてきた静電相互作用の以外にも, 特異的な化学結合の形成や疎水性相互作用等の非静電的相互作用が重要となる. このような非静電的相互作用は, NOM の吸着量を増加させ, 吸着層の厚さを圧縮する方向に作用する.

### 3.4.6 ポテンシャルプロファイル

ゲータイト表面から PAHA 吸着層を経てバルク溶液に至るポテンシャルは, 式(3-12)~(3-17)に挙げた PB 方程式を解くことで得られる. pH 4, 6, 8 および塩濃度 0.1 M  $\text{KNO}_3$  におけるポテンシャルプロファイルを図 3.9 (a), (b)に示した. 0.22 g PAHA/ゲータイトにおいて, 式(3-10)から計算される吸着層の厚さ  $d$  の値は, pH を増加させるにしたがって, 3.5 から 1 nm まで変化した. 一方, 0.044 g PAHA/g ゲータイトにおいては, PAHA の吸着は吸着等温線の平坦部に達しておらず, 吸着層の厚さを 1 nm と仮定した. しかし, この条件では, 吸着した PAHA 分子がゲータイト表面で完全に引き伸ばされていることはありえず, 表面は部分的に覆われていると考えられた. 図 3.9 (a), (b)は, それぞれ, PAHA/ゲータイト比 0.22 および 0.044g の場合のポテンシャルプロファイルである. これらの図において,  $x = -d_0$  から  $x = 0$  の間の静電容量は, PAHA/ゲータイト比 0.22, 0.044 において, それぞれ, 1 および 7  $\text{F/m}^2$  であった. これらの値は, PAHA 吸着下におけるゲータイトの表面ポテンシャルが擬似的に Nernst の式 (pseudo-Nernstian) に従うように, 調節された. 2 つの静電容量とも, 表 3.1 に挙げたゲータイト表面から Stern 層間の静電容量の値と対応していた. 高 PAHA/ゲータ

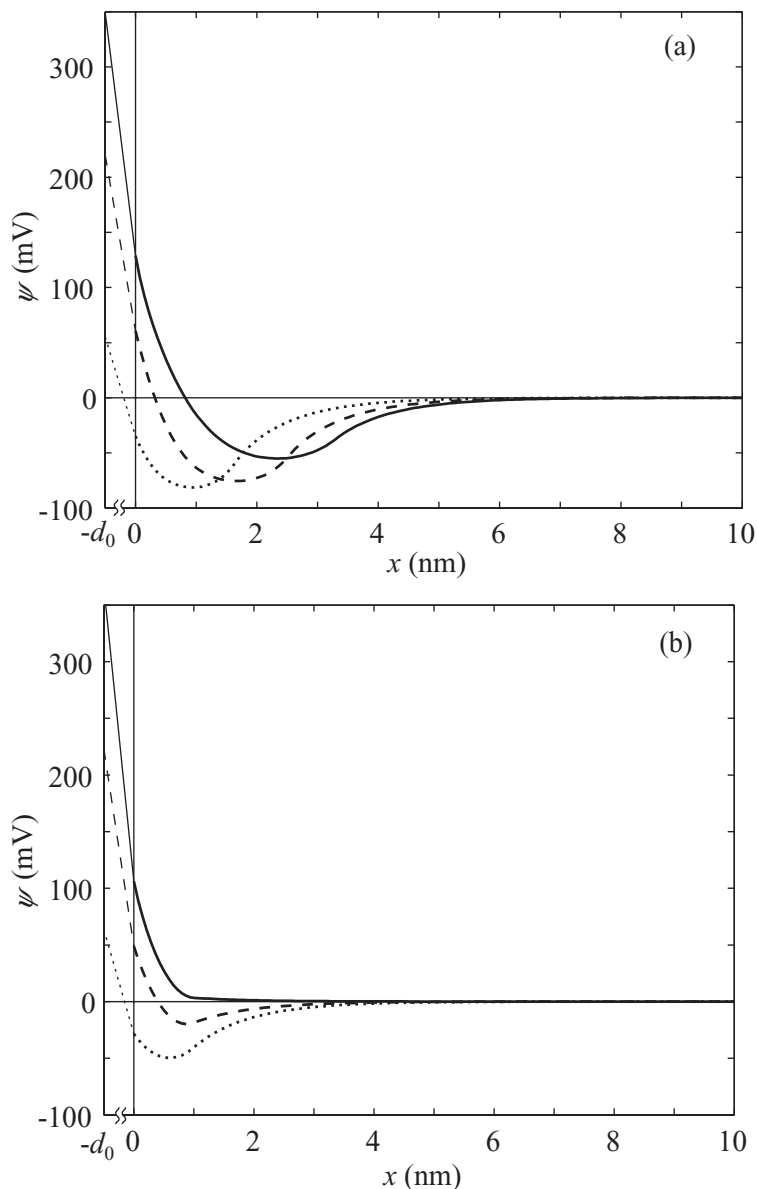


図 3.9 塩濃度 0.1 M  $\text{KNO}_3$  における PAHA 吸着層のポテンシャルプロファイル . PAHA/ゲータイト比 : (a) 0.22 , (b) 0.044 g PAHA/g goethite ; pH : 4 (実線) , 6 (破線) , 8 (点線) . 縦線は PAHA 吸着層の開始点を示しており , ゲータイト表面は  $x = -d_0$  .

イト比 (図 3.9 (a)) では , すべての pH において , 表面から数 nm 離れたところに , PAHA の吸着によって負のポテンシャルが形成された . 同様の結果は , PAHA/ゲータイト比 0.13 , 0.088 において得られた . ポテンシャルプロファイルには , PAHA/ゲータイト比 0.044 の場合を除いて , 極小が存在していた . このような静電的な障壁が

NOM の金属（水）酸化物に対する吸着を制限すること要因であることが知られている[41]。低 PAHA/ゲータイト比（図 3.9 (b)）のポテンシャルプロファイルでは、pH 4 において、PAHA の吸着層の開始点でのポテンシャルの符号は正であり、pH の上昇に伴って、負のポテンシャルが形成された。この PAHA/ゲータイト比におけるポテンシャルは、高 PAHA/ゲータイト比の場合と比べて、急激に 0 に減衰した。これは、PAHA が“フラットな”吸着構造をとっているため、吸着層の厚さが小さく、ゲータイト表面の電荷の比較的有効な遮蔽が起こっているためであると考えられた。ここで、図 3.9 (a), (b) に挙げたポテンシャルプロファイルはモデル依存であることに注意したい。特に、吸着した PAHA およびその電荷がゲータイト界面に一様に存在しているという仮定（the smeared-out adsorption）および本実験で用いた吸着層の厚さの評価方法が、得られたポテンシャルの値を大きく影響を及ぼすことが考えられる。このような吸着質およびその電荷、そして、付随する電気二重層中の電荷の一様な分布の仮定（the mean field approximation）は、高分子電解質[31, 37, 41-43]や“小さな”イオン[23, 60]の金属（水）酸化物への吸着のモデリングにおいて非常に良く用いられており、その妥当性も検証されている。また、本研究で用いた吸着層の厚さの推定はかなり粗いものであるが、実際の値と大きく異なっていないものと考えられる。ゲータイト表面に吸着することで、PAHA の流体力学的体積が大きく変化しないと仮定すると、吸着量が比較的高い場合、吸着層の厚さは式(3-10)を用いて求めることができる。逆に、低吸着量の場合、PAHA の内部構造のため、吸着によって、PAHA 分子が完全に引き伸ばされることはありえず、ゲータイト表面が部分的に吸着 PAHA によって覆われることになる。この場合、表面電荷分布はモザイク型パッチ状不均質性（the mosaic-type patchwise heterogeneity）を有するとして扱われる[62]。パッチ（PAHA の吸着部位）形成の性質から考えて、大きく、そして、孤立した PAHA 吸着部位が形成されることはありえず、

パッチは比較的小さく、互いに相互作用しているものと想定される (the interacting patch). 結果として、パッチ間の相互作用によって、表面での吸着 PAHA のパッチとしての性質は曖昧になり、一様分布の仮定が比較的良好な近似として成り立つものと考えられる。したがって、吸着等温線の評価を行った  $\text{pH} < 8$  では、PAHA によってゲータイト表面はほぼ完全に覆われていると考えられた。また、得られたポテンシャルプロファイルの形状は、Vermeer ら[31, 41, 42]、Au ら[37]によって報告されている、ポテンシャルプロファイルの理論的考察によって得られた予測と一致していた。以上のことから、本実験から得られたポテンシャルプロファイルは、NOM が金属(水)酸化物に吸着する際に、どのようなポテンシャルが生じるか、そして、それが、塩濃度や  $\text{pH}$ 、吸着量にどのように依存するかという点に関して、半定量的な知見を与えるものであるといえる。

これまで、述べてきたように電荷分布と吸着層の厚さに関する粗い近似にも関わらず、ポテンシャルプロファイルに関して得られた考察は、HA の金属(水)酸化物への吸着の静電的モデルを構築する場合に有用である。たとえば、Filus ら[45]は SFA のゲータイトへの吸着をモデル化するために、Stern モデルを用いた。つまり、溶液側に突き出た SFA の電荷は、表面からある一定の距離に置かれる (ゲータイトの場合、約 0.9 nm)。しかし、PAHA の吸着の場合、吸着層の厚さが Stern 層の厚さを超えることがあり、このような単純静電相互作用モデルを用いることはできない。分子量約 20000 の PAHA の溶液中での半径は、粘性測定の結果から、 $\text{pH}$  および塩濃度の関数として、2.3 - 2.5 nm である。一方、SFA の半径は、分子量 (1000) および密度 (2.17 kg/L) から、SFA が剛体球であると仮定すると、約 0.6 nm と計算される[47, 55]。したがって、PAHA の半径は SFA の約 4 倍である。これらの考察から、PAHA の吸着を扱うためには、LCD モデルにおいて静電相互作用モデルの拡張が必要であるといえ

る．最後に，図 3.9 (a) , (b)に挙げたポテンシャルプロファイルは，金属イオンの HA と金属（水）酸化物混合物への吸着を考える上で重要となる．金属イオンは，HA 吸着層中に進入し，HA の官能基や酸化物の表面水酸基と錯体を形成する．したがって，このような系での金属イオンの結合挙動を理解するためには，吸着層内における金属イオンの活量（つまり，金属イオンのローカルな電気化学ポテンシャル）を，ローカルな静電ポテンシャルおよびバルク溶液中の活量から求める必要がある．

### 3.5 結言

PAHA のゲータイトへの吸着を，吸着等温線測定，電位差滴定から評価した．得られた吸着等温線は，高い親和性を有する吸着質の表面への吸着の場合と同様であった．吸着量の飽和値（吸着等温線の平坦部）のレベルは，pH の減少および塩濃度の増加にしたがって，増加した．滴定の結果から，吸着に際して，PAHA およびゲータイトが電荷を調節することで，混合系の電荷/pH 曲線が単一成分の和からずれることが分かった．本章において述べてきた結果から，PAHA の吸着に伴う電荷調節の程度は，PAHA セグメントとゲータイト表面間の静電的求引および吸着 PAHA セグメント間の静電的反発，そして，支持塩によるそれらの静電相互作用の遮蔽に関係していることが結論付けられる．また，吸着した PAHA の電荷分布を考慮すると，pH，塩濃度，PAHA の吸着量の関数とした電荷調節の度合い，または，電荷比  $r$  の値は，PAHA の吸着構造の変化を反映したものであることが分かった．

中性から高 pH 領域では，主に，ゲータイトの電荷が吸着した PAHA によって調節され，逆に，中性から低 pH 領域では，PAHA の電荷が，高い正の電荷を有するゲータイト表面によって調節されることが分かった．また，両成分に誘起される電荷量は，塩濃度の増加にしたがって減少した．これは PAHA セグメントとゲータイト表面の静

電相互作用の遮蔽によるものと考えられた。ある一定の pH および塩濃度における電荷比  $r$  の値から，PAHA による被覆率が低い場合，PAHA が比較的フラットな吸着構造をとり，一方，被覆率が高い場合，比較的厚く，溶液側に突き出た吸着構造をとることが示された。

吸着後の PAHA およびゲータイトの電荷密度を用いて計算されたポテンシャルプロファイルから，比較的吸着量が高い場合，吸着によって負のポテンシャルがゲータイト表面近傍に形成されることがわかった。また，吸着量を減少させることで，吸着層が薄くなり，ポテンシャルプロファイルの最小値が表面に近づくことが示された。比較的高 pH における PAHA 吸着下でのゲータイトの電荷/pH 曲線およびポテンシャルプロファイルから，ゲータイト表面が PAHA によって効率的に中和されていることが分かった。

本章で得られた PAHA のゲータイトへの吸着に伴う電荷調節およびポテンシャルプロファイルの変化は，金属（水）酸化物表面への HA の吸着を考える上で重要な特徴である。本研究で用いた解析法はかなり単純なものであるが，得られた結果は，今後，HA の金属（水）酸化物への吸着，そして，金属イオンの HA - 金属（水）酸化物混合系への結合をモデル化していく上で，基礎的情報を与えるものと期待される。

## 参考文献

- [1] T. Saito, *et al.*: Adsorption of Humic Acid on Goethite: Isotherms, Charge Adjustments and Potential Profiles, *Langmuir*, in press (2004).
- [2] J. Buffle: *Complexation Reactions in Aquatic Systems: An Analytical Approach*, Ellis Horwood, Chichester (1985)
- [3] G.R. Choppin: *The Role of Natural Organics in Radionuclide Migration in Natural*



- Aquifer Systems, *Radiochim. Acta*, Vol.58-9, p.113-120 (1992)
- [4] J.F. McCarthy, *et al.*: Mobilization of transuranic radionuclides from disposal trenches by natural organic matter, *J. Contam. Hydrol.*, Vol.30, No.1-2, p.49-77 (1998)
- [5] A.G. Liu and R.D. Gonzalez: Adsorption/desorption in a system consisting of humic acid, heavy metals, and clay minerals, *J. Colloid Interface Sci.*, Vol.218, No.1, p.225-232 (1999)
- [6] D.A. Dzombak, *et al.*: Metal-Humate Interactions. 1. Discrete Ligand and Continuous Distribution Models, *Environ. Sci. Technol.*, Vol.20, No.7, p.669-675 (1986)
- [7] J.A. Marinsky and J.H. Ephraim: A Unified Physicochemical Description of the Protonation and Metal Ion Complexation Equilibrium of Natural Organic Acids (Humic and Fulvic Acids). 1. Analysis of the Influence of Polyelectrolyte Properties on Protonation Equilibrium in Ionic Media: Fundamental Concepts, *Environ. Sci. Technol.*, Vol.20, No.4, p.349-354 (1986)
- [8] J.I. Kim, *et al.*: Complexation of Trivalent Actinide Ions ( $Am^{3+}$ ,  $Cm^{3+}$ ) with Humic-Acid - a Comparison of Different Experimental Methods, *Radiochim. Acta*, Vol.62, No.1-2, p.35-43 (1993)
- [9] K.R. Czerwinski, *et al.*: Complexation of the Uranyl-Ion with Aquatic Humic-Acid, *Radiochim. Acta*, Vol.65, No.2, p.111-119 (1994)
- [10] E. Tipping: Humic ion-binding model VI: An improved description of the interactions of protons and metal ions with humic substances, *Aquat. Geochem.*, Vol.4, No.1, p.3-48 (1998)
- [11] D.G. Kinniburgh, *et al.*: Ion binding to natural organic matter: competition, heterogeneity, stoichiometry and thermodynamic consistency, *Colloid Surf. A*, Vol.151,

No.1-2, p.147-166 (1999)

- [12] I. Christl, *et al.*: Relating ion binding by fulvic and humic acids to chemical composition and molecular size. 2. Metal binding, *Environ. Sci. Technol.*, Vol.35, No.12, p.2512-2517 (2001)
- [13] J.A. Davis and J.O. Leckie: Surface Ionization and Complexation at the Oxide/Water Interface. II. Surface Properties of Amorphous Iron Oxyhydroxide and Adsorption of Metal Ions, *J. Colloid Interface Sci.*, Vol.67, p.90 (1978)
- [14] D.A. Dzombak and F.M.M. Morel: Surface Complexation Modeling: Hydrous Ferric Oxide, ed., Wiley, New York (1990)
- [15] P. Venema, *et al.*: Multisite adsorption of cadmium on goethite, *J. Colloid Interface Sci.*, Vol.183, No.2, p.515-527 (1996)
- [16] A.P. Robertson and J.O. Leckie: Acid/base, copper binding, and  $\text{Cu}^{2+}/\text{H}^{+}$  exchange properties of goethite, an experimental and modeling study, *Environ. Sci. Technol.*, Vol.32, No.17, p.2519-2530 (1998)
- [17] I. Christl and R. Kretzschmar: Competitive sorption of copper and lead at the oxide-water interface: Implications for surface site density, *Geochim. Cosmochim. Acta*, Vol.63, No.19-20, p.2929-2938 (1999)
- [18] L.K. Koopal, *et al.*: Humic matter and contaminants. General aspects and modeling metal ion binding, *Pure Appl. Chem.*, Vol.73, No.12, p.2005-2016 (2001)
- [19] C.J. Milne, *et al.*: Generic NICA-Donnan model parameters for proton binding by humic substances, *Environ. Sci. Technol.*, Vol.35, No.10, p.2049-2059 (2001)
- [20] C.J. Milne, *et al.*: Generic NICA-Donnan model parameters for metal-ion binding by humic substances, *Environ. Sci. Technol.*, (2003)

- [21] T. Hiemstra and W.H. van Riemsdijk: A surface structural approach to ion adsorption: The charge distribution (CD) model, *J. Colloid Interface Sci.*, Vol.179, No.2, p.488-508 (1996)
- [22] T. Hiemstra and W.H. Van Riemsdijk: Surface structural ion adsorption modeling of competitive binding of oxyanions by metal (hydr)oxides, *J. Colloid Interface Sci.*, Vol.210, No.1, p.182-193 (1999)
- [23] R. Rietra, *et al.*: The relationship between molecular structure and ion adsorption on variable charge minerals, *Geochim. Cosmochim. Acta*, Vol.63, No.19-20, p.3009-3015 (1999)
- [24] R. Rietra, *et al.*: Electrolyte anion affinity and its effect on oxyanion adsorption on goethite, *J. Colloid Interface Sci.*, Vol.229, No.1, p.199-206 (2000)
- [25] T. Hiemstra and W.H. van Riemsdijk: On the Relationship between Surface Structure and Ion Complexation of Oxide-Solution Interface In: *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*. (A.T. Hubbard eds.), Marcel Dekker, New York, p.3733-3799 (2002)
- [26] J.A. Davis, *et al.*: Surface ionization and Complexation at the Oxide/water Interface. 1. Computation of Electrical Double Layer Properties in Simple Electrolytes. *J. Colloid Interface Sci.*, Vol.63, p.480-499 (1978)
- [27] K.F. Hayes, *et al.*: Surface Complexation Models - an Evaluation of Model Parameter-Estimation Using Fiteql and Oxide Mineral Titration Data, *J. Colloid Interface Sci.*, Vol.142, No.2, p.448-469 (1991)
- [28] E. Tipping and D. Cooke: The effects of adsorbed humic substances on the surface charge of goethite in freshwaters, *Geochim. Cosmochim. Acta*, Vol.46, p.75-80 (1982)
- [29] J.J. Lenhart and B.D. Honeyman: Uranium(VI) sorption to hematite in the presence of

- humic acid, *Geochim. Cosmochim. Acta*, Vol.63, No.19-20, p.2891-2901 (1999)
- [30] A.W.P. Vermeer, *et al.*: Metal ion adsorption to complexes of humic acid and metal oxides: Deviations from the additivity rule, *Environ. Sci. Technol.*, Vol.33, No.21, p.3892-3897 (1999)
- [31] A.W.P. Vermeer and L.K. Koopal: Charge adjustments upon adsorption of a weak polyelectrolyte to a mineral oxide: The hematite-humic acid system, *J. Colloid Interface Sci.*, Vol.212, No.1, p.176-185 (1999)
- [32] I. Christl and R. Kretzschmar: Interaction of copper and fulvic acid at the hematite-water interface, *Geochim. Cosmochim. Acta*, Vol.65, No.20, p.3435-3442 (2001)
- [33] E. Tipping: Adsorption by goethite of humic substances from three different lakes, *Chemical Geology*, Vol.33, p.81-89 (1981)
- [34] B.H. Gu, *et al.*: Adsorption and Desorption of Natural Organic-Matter on Iron- Oxide - Mechanisms and Models, *Environ. Sci. Technol.*, Vol.28, No.1, p.38-46 (1994)
- [35] M.A. Schlautman and J.J. Morgan: Adsorption of Aquatic Humic Substances on Colloidal-Size Aluminum-Oxide Particles - Influence of Solution Chemistry, *Geochim. Cosmochim. Acta*, Vol.58, No.20, p.4293-4303 (1994)
- [36] L.L. Wang, *et al.*: Adsorption of (poly)maleic acid and an aquatic fulvic acid by goethite, *Geochim. Cosmochim. Acta*, Vol.61, No.24, p.5313-5324 (1997)
- [37] K.K. Au, *et al.*: Natural organic matter at oxide/water interfaces: Complexation and conformation, *Geochim. Cosmochim. Acta*, Vol.63, No.19-20, p.2903-2917 (1999)
- [38] K. Vermöhlen, *et al.*: Adsorption of polyelectrolytes onto oxides - the influence of ionic strength, molar mass, and  $\text{Ca}^{2+}$  ions, *Colloid Surf. A-Physicochem. Eng. Asp.*, Vol.163, No.1, p.45-53 (2000)

- [39] J.D. Filius, *et al.*: Adsorption of fulvic acid on goethite, *Geochim. Cosmochim. Acta*, Vol.64, No.1, p.51-60 (2000)
- [40] Q.H. Zhou, *et al.*: Size fractionation upon adsorption of fulvic acid on goethite: Equilibrium and kinetic studies, *Geochim. Cosmochim. Acta*, Vol.65, No.5, p.803-812 (2001)
- [41] A.W.P. Vermeer, *et al.*: Adsorption of weak polyelectrolytes on surfaces with a variable charge. Self-consistent-field calculations, *Langmuir*, Vol.13, No.16, p.4413-4421 (1997)
- [42] A.W.P. Vermeer, *et al.*: Adsorption of humic acid to mineral particles. 1. Specific and electrostatic interactions, *Langmuir*, Vol.14, No.10, p.2810-2819 (1998)
- [43] A.W.P. Vermeer and L.K. Koopal: Adsorption of humic acids to mineral particles. 2. Polydispersity effects with polyelectrolyte adsorption, *Langmuir*, Vol.14, No.15, p.4210-4216 (1998)
- [44] K.K. Au, *et al.*: Adsorption of weak polyelectrolytes on metal oxide surfaces: A hybrid SC/SF approach, *Environ. Sci. Technol.*, Vol.32, No.19, p.2900-2908 (1998)
- [45] J.D. Filius, *et al.*: Modeling the binding of fulvic acid by goethite: The speciation of adsorbed FA molecules, *Geochim. Cosmochim. Acta*, Vol.67, No.8, p.1463-1474 (2003)
- [46] V. Shubin and P. Linse: Self-consistent-field modeling of polyelectrolyte adsorption on charge-regulating surfaces, *Macromolecules*, Vol.30, No.19, p.5944-5952 (1997)
- [47] M.J. Avena, *et al.*: Proton binding to humic acids: Electrostatic and intrinsic interactions, *J. Colloid Interface Sci.*, Vol.217, No.1, p.37-48 (1999)
- [48] C.J. Milne, *et al.*: Analysis of Metal-Ion Binding by a Peat Humic-Acid Using a Simple Electrostatic Model, *J. Colloid Interface Sci.*, Vol.175, No.2, p.448-460 (1995)
- [49] T. Hiemstra, *et al.*: Multisite Proton Adsorption Modeling at the Solid-Solution Interface

- of (Hydr)Oxides - a New Approach .2. Application to Various Important (Hydr)Oxides, J. Colloid Interface Sci., Vol.133, No.1, p.105-117 (1989)
- [50] D. Kinniburgh and C.J. Milne: Guide to the Willingford Titrator, WD93/23, (1993)
- [51] C.W. Davies: Ion Association, Butterworths, London (1962)
- [52] M.G. Keizer and W.H. van Riemsdijk: ECOSAT: Equilibrium Calculation of Speciation and Transport. User Manual. Version 4 (1998)
- [53] D. Kinniburgh: FIT User Guide, WD93/23, (1993)
- [54] N.D. Bryan, *et al.*: A physicochemical model of metal-humate interactions, PCCP Phys. Chem. Chem. Phys., Vol.2, No.6, p.1291-1300 (2000)
- [55] M.F. Benedetti, *et al.*: Humic substances considered as a heterogeneous Donnan gel phase, Environ. Sci. Technol., Vol.30, No.6, p.1805-1813 (1996)
- [56] L.F. Shampine, *et al.*: Solving Boundary Value Problems for Ordinary Differential Equations in MATLAB with bvp4c, Technical Report (2000)
- [57] B.H. Gu, *et al.*: Competitive adsorption, displacement, and transport of organic matter on iron oxide .1. Competitive adsorption, Geochim. Cosmochim. Acta, Vol.60, No.11, p.1943-1950 (1996)
- [58] M.J. Avena and L.K. Koopal: Desorption of humic acids from an iron oxide surface, Environ. Sci. Technol., Vol.32, No.17, p.2572-2577 (1998)
- [59] W. Stumm: Chemistry of Solid-water Interface, ed., Wiley, New York, p.55 (1992)
- [60] L.G.J. Fokkink, *et al.*: Specific Ion Adsorption on Oxides: Surface Charge Adjustment and Proton Stoichiometry, J. Colloid Interface Sci., Vol.118, No.2, p.454-462 (1987)
- [61] M. Buleva and I. Petkanchin: Influence of Na-humate on electric surface properties and stability of gamma-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dispersions, Colloid Surf. A, Vol.209, No.2-3, p.289-297

(2002)

- [62] L.K. Koopal and W.H. van Riemsdijk: Electrosorption on Random and Patchwise Heterogeneous Surfaces - Electrical Double-Layer Effects, *J. Colloid Interface Sci.*, Vol.128, No.1, p.188-200 (1989)

#### 4 天然有機物質および金属（水）酸化物共存下での金属イオンの吸着挙動のモデル化：Ligand and Charge Distribution（LCD）モデルのレビュー

##### 4.1 はじめに

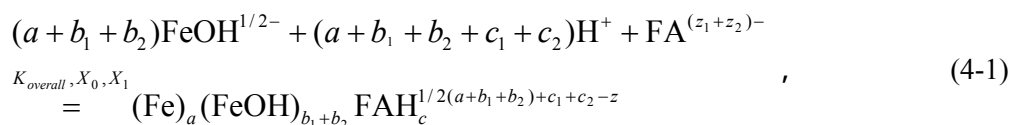
様々な異種の天然コロイドが共存する系におけるイオンの吸着挙動の実験的評価とそのモデル化は、実環境において適用可能な化学種分布計算のための熱力学的モデル構築に不可欠である。これまでに、フミン酸やフルボ酸のような天然有機物質（NOM）と金属（水）酸化物が共存する系での金属イオンの吸着実験の結果がいくつか報告されている[1-5]。特に、比較的高分子量の NOM であるフミン酸と金属（水）酸化物の相互作用（吸着）によって、共存系での金属イオンの吸着量がモデルによって予測される各成分に対する吸着量の和とは異なることが指摘されている。モデルの加算性が成立しない原因としては、吸着による NOM および金属水酸化物中の金属イオン吸着サイトの減少や吸着による静電ポテンシャルの変化が挙げられるが、その詳細なモデル化の試みはまだ始まったばかりである。このようなモデル化には、2つの大きな流れがある。1つ目は、一種の高分子電解質である NOM の吸着をこれまで高分子の吸着に用いられてきた理論計算によって模擬する方法である。例えば、Monte Carlo シミュレーション[6-8]や平均場近似による Scheutjens-Fleer Self Consistent Field（SF-SCF）法[9-14]が挙げられる。これらの理論計算は、固液界面での高分子のセグメントの分布や吸着層の厚さ、そして、静電ポテンシャルの評価等の高分子電解質の吸着の定性的な考察が詳細に行えるものの、実験結果との比較は容易ではなく、上で述べたような、共存系あるいは実環境における金属イオンの化学種分布計算の目的には必ずしも合致していない。2つ目は、金属イオン-NOM-金属水酸化物の3相系での各成分間の吸着を従来からある表面錯体形成モデルを拡張することで、モデル化するという試みである。Filius ら[15]は、このような目的のためのモデルとして、Ligand and



Charge Distribution モデル (LCD モデル)の開発を行った。この LCD モデルを用いて、Filius ら[15]らは、ゲータイトへのフルボ酸の吸着を共存系での吸着実験の結果を CD-MUSIC と NICA-Donnan を組み合わせることでモデル化し、共存系での  $H^+$ の吸着実験の結果をフィッティングしている。このように、既存の化学種計算コードの枠組み内で、NOM の金属 (水) 酸化物への吸着や金属イオンの NOM-金属 (水) 酸化物複合体への吸着のモデル化が可能であることは、大きな利点であるといえる。ちなみに、LCD モデルは、Meeussen[16]らによって開発された ORCHESTRA (Object Representing CHEmical Speciation and TRANsport) プログラムに実装されている。以下、この LCD モデルについて簡単に説明を行う。

## 4.2 LCD モデル

図 4.1 に LCD モデルの概念図を示した。LCD モデルの最も大きな特徴は、CD-MUSIC モデルと NICA-Donnan モデルを組み合わせることで、NOM の金属 (水) 酸化物への吸着をモデル化している点にある。例えば、ゲータイトとフルボ酸の吸着の場合、吸着に関与する表面サイトが  $FeOH^{1/2-}$ のみであるならば、吸着反応は表面錯体形成モデルに基づいて、以下のように定式化される。



ここで、 $a$ 、 $b_1$ 、 $b_2$ 、 $c_1$ 、 $c_2$  は FA の吸着におけるマクロな化学量論係数であり、 $a$  は FA のカルボキシル基と表面水酸基間の内圏型錯体の形成、 $b_1$  は FA のカルボキシル基と表面水酸基間の外圏型錯体の形成、 $b_2$  は FA のフェノール基と表面水酸基間の外圏型錯体の形成、そして  $c_i$  は FA の官能基のプロトン型化に対応し、 $i=1$  はカルボキシル基、 $i=2$  はフェノール基である。また、 $K_{overall}$  は吸着の全親和定数、 $X_0$ 、 $X_1$  は酸化

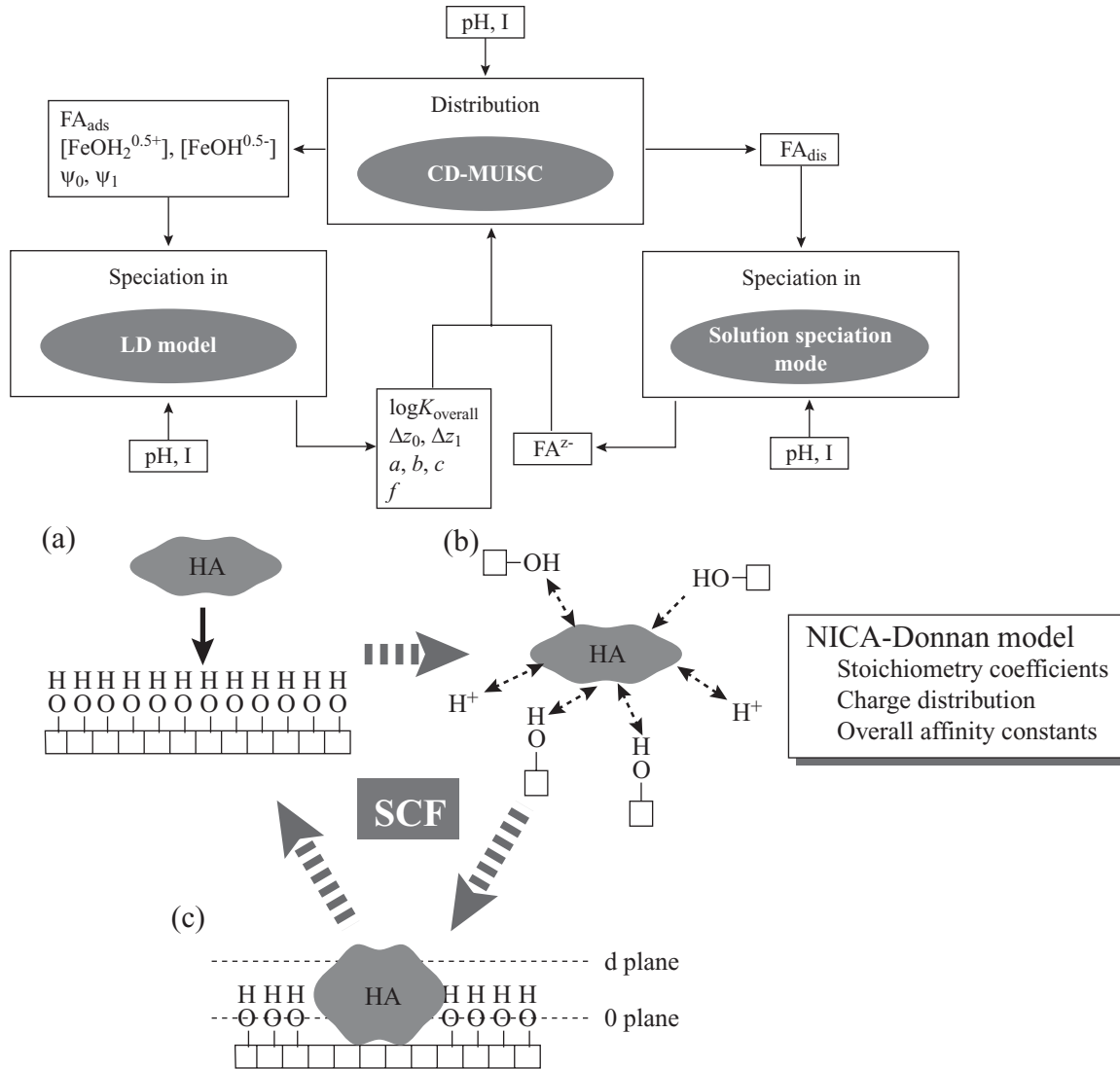


図 4.1 LCD モデルの概念図

物表面と FA 間の静電相互作用による Boltzman 因子である。LCD モデルでは、これらの化学量論係数を、“FA の官能基の酸化物表面への吸着（図 4.1 (a)）”を“酸化物表面の水酸基が FA の官能基に、溶液中のイオン（ $H^+$ や金属イオン）と競合的に吸着する（図 4.1 (b)）”と捉えることで、NICA 方程式を用いて決定する。

$$S_i = \frac{n_i}{n_H} S_T \frac{(\tilde{K}_i c_i X_{0,i} X_{1,i})^{n_i}}{1 + (\tilde{K}_i c_i X_{0,i} X_{1,i})^{n_i}} \frac{\left\{ \sum_i (\tilde{K}_i c_i X_{0,i} X_{1,i})^{n_i} \right\}^p}{1 + \left\{ \sum_i (\tilde{K}_i c_i X_{0,i} X_{1,i})^{n_i} \right\}^p} , \quad (4-2)$$

ここで,  $S_i$  は, FA1 分子における, カルボキシル基およびフェノール基と酸化物表面のサイト間での, 内圏型錯体, 外圏型錯体を形成するサイトの量とプロトン型化するサイトの量 (mequiv/g),  $S_T$  は最大サイト密度である. また,  $c_i$  はイオンあるいは表面サイト  $i$  の活量,  $\tilde{K}_i$  は反応の平衡定数,  $n_i$  は反応の非理想性を現すパラメータであり, 式(4-2)の素反応の化学量論比に対応している, そして,  $p$  は親和定数の分布の幅を与えるパラメータである. 式(4-2)および用いた FA の分子量から, FA1 分子あたりの各成分の結合量, つまり, パラメータ  $a, b_1, b_2, c_1, c_2$  を決定することができる. 表 4.1 に, LCD モデルにおける素反応の例を挙げた. この表では, FA のフェノール基はゲータイトの表面水酸基と配位子交換による直接の結合は形成せず, 水素結合によって結合するもの仮定されている (表 4.1, reaction 8 ~ 11). さらに, 式(4-1)を用いるためには, FA の活量を評価する必要がある. LCD モデルは, FA の活量を NICA-Donnan モデルを用いて評価する. プロトンのみが特異吸着する場合, NICA 方程式は次の Double Langmuir-Freundlich 式によって記述される.

$$q_{\text{FA}} = Q_{\text{max},1} \frac{\{\tilde{K}_{\text{H},1} c_{\text{D},\text{H}}\}^{m_1}}{1 + \{\tilde{K}_{\text{H},1} c_{\text{D},\text{H}}\}^{m_1}} + Q_{\text{max},2} \frac{\{\tilde{K}_{\text{H},2} c_{\text{D},\text{H}}\}^{m_2}}{1 + \{\tilde{K}_{\text{H},2} c_{\text{D},\text{H}}\}^{m_2}}, \quad (4-3)$$

ここで,  $q_{\text{FA}}$  は FA の総電荷 (mequiv/g FA),  $\tilde{K}_{\text{H},j}$  はサイト  $j$  のプロトン化定数の中央値 (カルボキシル基サイト:  $j=1$ , フェノール基サイト:  $j=2$ ),  $m_{\text{H},j}$  はサイト  $j$  のプロトン化の親和定数分布の幅であり,  $Q_{\text{max},j}$  はサイト  $j$  のサイト密度 (mequiv/g FA), そして  $c_{\text{D},\text{H}}$  は Donnan モデルから計算されるサイト近傍の  $\text{H}^+$  の活量である. さらに, 式(4-3)をもちいることで, 溶液中においてカルボキシル基が完全解離した FA 分子の割合 ( $\theta_{\text{carb}}^{\text{fd}}$ ) は, 次のように表される[15].

$$\theta_{\text{carb}}^{\text{fd}} = \frac{1}{1 + (\tilde{K}_{\text{H},1} c_{\text{D},\text{H}})^{m_1}}. \quad (4-4)$$

フェノール基に関しても同様に表すことができ ( $\theta_{\text{phe}}^{\text{fd}}$ ), 官能基から  $\text{H}^+$  が完全解離し

表 4.1 LCD モデルにおける素反応の例[15] .

	Reaction	$\log K$	$\Delta z_0$	$\Delta z_1$	St. coeff
1.	$\# + \text{RCOO}^- + \text{H}^+ \leftrightarrow \# - \text{RCOOH}^0$	$\log \tilde{K}_{\text{H},1}$	0	0	$c_1$
2.	$\# + \text{RCOO}^- \leftrightarrow \# + \text{RCOO}^-$	1	0	-1	$z_1 - a_1 - b_1 - c_1$
3.	$\# + \text{RCO}^- + \text{H}^+ \leftrightarrow \# - \text{RCOH}^0$	$\log \tilde{K}_{\text{H},2}$	0	0	$c_2$
4.	$\# + \text{RCOO}^- \leftrightarrow \# + \text{RCOO}^-$	1	0	-1	$z_2 - a_2 - b_2 - c_2$
5.	$-\text{FeOH}^{0.5-} + \text{RCOO}^- + \text{H}^+ \leftrightarrow -\text{Fe} - \text{OOCR}]^{0.5-} + \text{H}_2\text{O}$	$\log \tilde{K}_{\text{in}}$	-0.5	-0.5	$a$
6.	$-\text{FeOH}^{0.5-} + \text{RCOO}^- + \text{H}^+ \leftrightarrow -\text{FeOH}_2 \cdots \text{OOCR}]^{0.5-}$	$\log \tilde{K}_{\text{out},1}$	-0.2	-0.8	$b_{1,1,1}$
7.	$-\text{Fe}_3\text{O}^{0.5-} + \text{RCOO}^- + \text{H}^+ \leftrightarrow -\text{Fe}_3\text{OH} \cdots \text{OOCR}]^{0.5-}$	$\log \tilde{K}_{\text{out},1}$	-0.2	-0.8	$b_{1,1,2}$
8.	$-\text{FeOH}^{0.5-} + \text{RCO}^- + \text{H}^+ \leftrightarrow -\text{FeOH}_2 \cdots \text{OCR}]^{0.5-}$	$\log \tilde{K}_{\text{out},2}$	-0.2	-0.8	$b_{2,1,1}$
9.	$-\text{Fe}_3\text{O}^{0.5-} + \text{RCO}^- + \text{H}^+ \leftrightarrow -\text{Fe}_3\text{OH} \cdots \text{OCR}]^{0.5-}$	$\log \tilde{K}_{\text{out},2}$	-0.2	-0.8	$b_{2,1,2}$
10.	$-\text{FeOH}^{0.5-} + \text{RCO}^- + \text{H}^+ \leftrightarrow -\text{FeOH}_2 \cdots \text{OCR}]^{0.5-}$	$\log \tilde{K}_{\text{out},2} + \log \tilde{K}_{\text{H},2}$	+0.2	-0.2	$b_{2,2,1}$
11.	$-\text{Fe}_3\text{O}^{0.5-} + \text{RCO}^- + \text{H}^+ \leftrightarrow -\text{Fe}_3\text{OH} \cdots \text{OCR}]^{0.5-}$	$\log \tilde{K}_{\text{out},2} + \log \tilde{K}_{\text{H},2}$	+0.2	-0.2	$b_{2,2,2}$

た FA 分子の割合  $\theta_{\text{FA}}$  および FA 分子の活量は，それぞれ，以下のように表される．

$$\theta_{\text{FA}^z} = \theta_{\text{carb}}^{\text{fd}} \times \theta_{\text{phe}}^{\text{fd}} , \quad (4-5)$$

$$[\text{FA}^z] = \theta_{\text{FA}^z} \times [\text{FA}_{\text{diss}}] , \quad (4-6)$$

ここで，FA の溶液中での濃度である．式(4-1)に示した Boltzmann 因子 ( $X_0, X_1$ ) は，これまでに述べた化学量論係数や FA 分子の活量，吸着の平衡定数  $K_{\text{overall}}$  を基に，CD-MUSIC モデルによって計算される (図 4.1 (c)) . そのためには，固液界面の電荷分布を考慮する必要があり，LCD モデルでは Basic-Stern モデルを使って計算を行っている．つまり，ゲータイトの表面水酸基あるいは酸素と直接結合を形成していない FA の官能基の電荷は，電気二重層の開始点 (d 面) に置かれる．FA の吸着による表面と d 面の電荷量の変化は，それぞれ，

$$\Delta z_{0,\text{FA}} = (1-0.5)a + 0.8(b_1 + b_{2,1}) + 0.2b_{2,2} , \quad (4-7)$$

$$\Delta z_{d,FA} = -0.5a - 0.8(b_1 + b_{2,1}) - 0.2b_{2,2} - z_{nc} , \quad (4-8)$$

と表される．ここで，表面錯体形成に寄与していない吸着 FA 分子の官能基の電荷量であり，以下の式で表される．

$$z_{nc} = -z + a + b_1 + b_{2,1} + b_{2,2} + c , \quad (4-9)$$

ここで， $b_{2,1}$  および  $b_{2,2}$  は，それぞれ，FA のフェノール基とゲータイトの表面サイトの間形成される 2 種類の水素結合の化学量論比である ( $b_{2,1}$  : 表 4.1 reaction 8, 9 ,  $b_{2,2}$  : 表 4.1 reaction 10, 11 ) .

したがって，FA のゲータイトへの吸着をフィッティングするためには，上で述べた多数のパラメータや量を，pH やイオン強度，そして，特異吸着イオン濃度の関数として，合理的に最適化する必要がある．LCD モデルでは，この最適化を SCF (Self-Consistent Field) 計算で行っている (図 4.1) .

図 4.2 および図 4.3 に，Filius ら[15]によって報告されている，プロトン/Strichen Fluvic Acid (SFA)/ゲータイトの 3 相系に LCD モデルを適用した例を引用した．図 4.2 は，異なる塩濃度および SFA/ゲータイト比における，SFA の吸着端の実験値と LCD モデルによる予測値である．図から，LCD モデルが SFA の吸着の pH 依存性および塩濃度依存性を再現していることが分かる．また，図 4.3 は，異なる pH において得られた，SFA の吸着に伴って放出あるいは取り込まれる  $H^+$  量とその LCD モデルによる予測値であり，SFA の吸着がどのように各成分への  $H^+$  の結合に影響を及ぼすかを示している．低 pH では，SFA/ゲータイト複合体から  $H^+$  が放出され，高 pH では，逆に， $H^+$  が取り込まれている．これらの結果は，低 pH において大きく正に帯電しているゲータイトによって吸着した SFA から  $H^+$  が解離すること，および，高 pH において大きく負に帯電している SFA の吸着によって，ゲータイト表面に  $H^+$  が結合することによるものである [5] . 図 4.3 の実線および破線から，LCD モデルが吸着に伴う

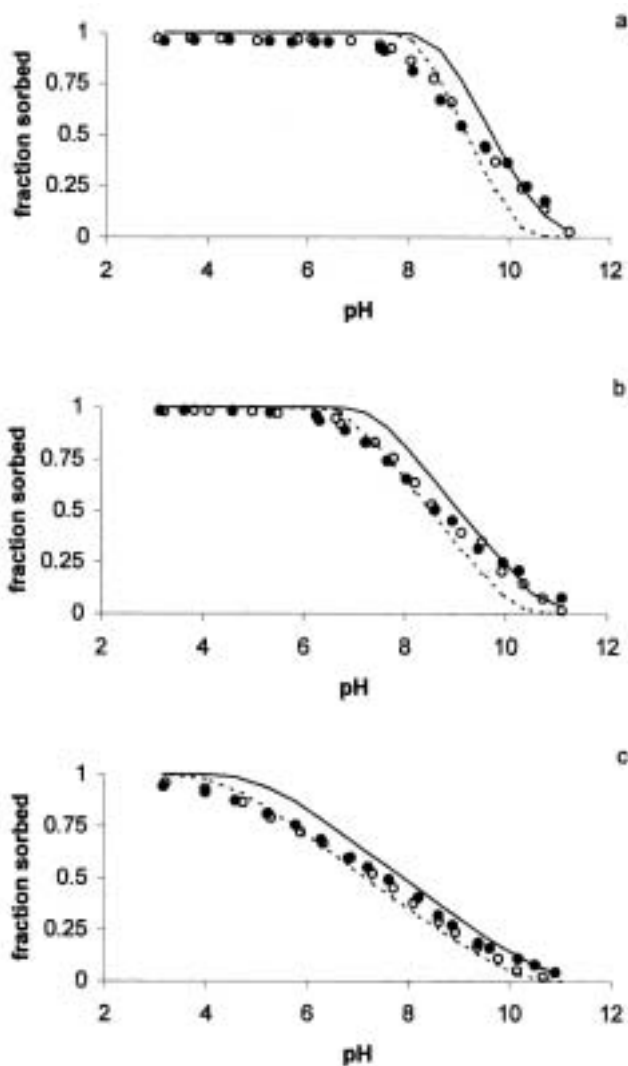


図 4.2 ゲータイトへの SFA の吸着端 (塩濃度: 0.1 M NaNO<sub>3</sub> (黒丸, 実線), 0.01 M NaNO<sub>3</sub> (白丸, 破線), ゲータイト懸濁液の濃度: 5 g/L, SFA 濃度: (a) 75 mg/L, (b) 150 mg/L, (c) 300 mg/L) [15]. 実線および破線は LCD モデルによる予測値に対応する.

H<sup>+</sup>の放出・取り込みの傾向を再現できていることが分かる.

#### 4.3 LCD モデルの問題点

図 4.2 および図 4.3 に示したように, LCD モデルは FA のゲータイトへの吸着やそれが H<sup>+</sup>の結合に及ぼす影響をうまく説明できている. しかしながら, 例えばフミン酸の場合のように吸着する NOM の分子量 (サイズ) が大きくなると, LCD モデルを直接適用するとは困難であるといえる. その理由としては, サイト密度の変化,

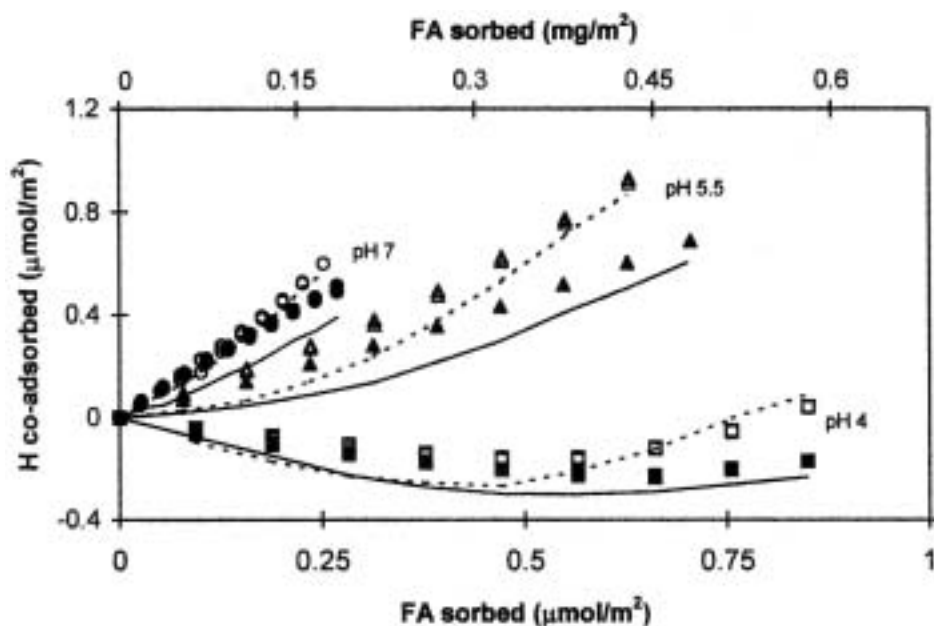


図 4.3 異なる pH (pH 4, 5.5, 7) における SFA のゲータイトへの吸着に伴うプロトンの取り込み・放出量 (塩濃度: 0.1 M NaNO<sub>3</sub> (黒丸, 実線), 0.01 M NaNO<sub>3</sub> (白丸, 破線) [15]。実線および破線は LCD モデルによる予測値に対応する。

LCD モデルが採用している静電相互作用モデル (Basic-Stern モデル) であること, および NOM の吸着を定式化するために NICA 方程式を用いていることが挙げられる。一般に, フルボ酸 1 分子あたりの官能基数は 10 個以下であり, 一方, 分子量の大きなフミン酸の場合, 官能基数は 100 個以上にもなる。つまり, 分子量の大きな NOM 分子あたりのサイト数は非常に大きく, その吸着モードは複雑なものになると考えられる。さらに, Basic-Stern モデルの妥当性は, NOM のサイズと Stern 層の厚さの大小関係によって決まるものと考えられる。Filius ら [15] が用いた SFA の流体力学的半径は 1 nm 以下であり, 一方, ゲータイトの Stern 層の厚さも 1 nm 程度である。したがって, Basic-Stern モデルにおいて, SFA の吸着に関与していない官能基を Stern 面に置くことはいい近似であるといえる。しかし, 精製済み Aldrich フミン酸 (PAHA) の場合, その流体力学的半径は 2 nm 程度であり, Stern 層の厚さより大きく, 吸着に関与していない PAHA の官能基の電荷をすべて Stern 面におくと, 酸化物表面の電荷を強く遮

蔽（中和）しすぎることになる[5]．次に，NICA 方程式の利用に関しては，NOM の吸着が，金属（水）酸化物表面の酸素や水酸基が溶液中のイオンと共に競合的に NOM に結合するとして定式化されるが，フミン酸の物理的大きさから考えて，フミン酸の官能基に対して，すべての表面サイトは等価でなく，式(4-2)の  $c_i$  の定義に問題が生じるものと考えられる．

これらの問題点は，今後，LCD モデルをより一般化し，比較的分子量の大きなフミン酸が存在するような系に適用していくために，改善されていくべきである．

#### 4.4 結言

NOM と金属（水）酸化物が共存する系におけるイオンの化学種分布計算が可能な熱力学的モデルである LCD モデルの紹介を行った．このモデルは，NICA-Donnan モデルと CD-MUSIC モデルを組み合わせることで，NOM の吸着を表面錯体形成モデルに従って定式化している．LCD モデルは，フルボ酸のような低分子量の NOM の存在する系（*ex.*  $H^+$ /SFA/ゲータイト）には適用可能であるものの，フミン酸のように分子量の高い NOM の存在する系に適用するには，さらに改善すべきであることが示された．

#### 参考文献

- [1] J.J. Lenhart and B.D. Honeyman: Uranium(VI) sorption to hematite in the presence of humic acid, *Geochim. Cosmochim. Acta*, Vol.63, No.19-20, p.2891-2901 (1999)
- [2] A.W.P. Vermeer, *et al.*: Metal ion adsorption to complexes of humic acid and metal oxides: Deviations from the additivity rule, *Environ. Sci. Technol.*, Vol.33, No.21, p.3892-3897 (1999)
- [3] A.W.P. Vermeer and L.K. Koopal: Charge adjustments upon adsorption of a weak



- polyelectrolyte to a mineral oxide: The hematite-humic acid system, *J. Colloid Interface Sci.*, Vol.212, No.1, p.176-185 (1999)
- [4] I. Christl and R. Kretzschmar: Interaction of copper and fulvic acid at the hematite-water interface, *Geochim. Cosmochim. Acta*, Vol.65, No.20, p.3435-3442 (2001)
- [5] T. Saito, *et al.*: Adsorption of Humic Acid on Goethite: Isotherms, Charge Adjustments and Potential Profiles, *Langmuir*, in press (2004).
- [6] C.Y. Kong and M. Muthukumar: Monte Carlo study of adsorption of a polyelectrolyte onto charged surfaces, *J. Chem. Phys.*, Vol.109, No.4, p.1522-1527 (1998)
- [7] M. Ellis, *et al.*: Polyelectrolyte adsorption on heterogeneously charged surfaces, *J. Chem. Phys.*, Vol.112, No.19, p.8723-8729 (2000)
- [8] J. McNamara, *et al.*: Monte Carlo studies of adsorption of a sequenced polyelectrolyte to patterned surfaces, *J. Chem. Phys.*, Vol.117, No.11, p.5354-5360 (2002)
- [9] A.W.P. Vermeer and L.K. Koopal: Charge adjustments upon adsorption of a weak polyelectrolyte to a mineral oxide: The hematite-humic acid system, *J. Colloid Interface Sci.*, Vol.212, No.1, p.176-185 (1999)
- [10] K.K. Au, *et al.*: Natural organic matter at oxide/water interfaces: Complexation and conformation, *Geochim. Cosmochim. Acta*, Vol.63, No.19-20, p.2903-2917 (1999)
- [11] A.W.P. Vermeer, *et al.*: Adsorption of weak polyelectrolytes on surfaces with a variable charge. Self-consistent-field calculations, *Langmuir*, Vol.13, No.16, p.4413-4421 (1997)
- [12] A.W.P. Vermeer, *et al.*: Adsorption of humic acid to mineral particles. 1. Specific and electrostatic interactions, *Langmuir*, Vol.14, No.10, p.2810-2819 (1998)
- [13] A.W.P. Vermeer and L.K. Koopal: Adsorption of humic acids to mineral particles. 2. Polydispersity effects with polyelectrolyte adsorption, *Langmuir*, Vol.14, No.15,

p.4210-4216 (1998)

- [14] K.K. Au, *et al.*: Adsorption of weak polyelectrolytes on metal oxide surfaces: A hybrid SC/SF approach, *Environ. Sci. Technol.*, Vol.32, No.19, p.2900-2908 (1998)
- [15] J.D. Filius, *et al.*: Modeling the binding of fulvic acid by goethite: The speciation of adsorbed FA molecules, *Geochim. Cosmochim. Acta*, Vol.67, No.8, p.1463-1474 (2003)
- [16] J.C.L. Meeussen: ORCHESTRA: An object-oriented framework for implementing chemical equilibrium models, *Environ. Sci. Technol.*, Vol.37, No.6, p.1175-1182 (2003)