

1. はじめに

界面電現象を利用して、粒子の性質を調べることは水処理に限らず広く用いられてきた。中でも懸濁粒子については、顕微鏡電気泳動法によって泳動度が測定されている。電気泳動理論がいまだ多くの問題を残しているとはいえ、貴重な資料を提供するこれらの測定は捨て難い。また、理論もするとはながら、測定上の条件についても問題点が指摘されている。そこで、本報告は、少なくとも泳動度測定上で解決できる点があれば、できるだけ改良しようという意図をもって、ブリッグスセルを用いて実験的検討を行った結果得られた知見を報告する。

2. 問題点の整理

渡辺・西沢¹⁾によると、 ζ -電位測定上の問題として、①粒子の大きさ、粒子濃度の規定、②表面伝導に注意③温度を一定に保つ、④電気浸透の補正、⑤測定値と駆動力の間に、直線関係があること などが指摘されている。①は、重量の重量と ka (k :イオン周囲の厚さの逆数、 a :粒子半径)に関係する問題であり、②については、水処理で扱う水質では考える必要がないであろう。しかし、③~⑤については、実験的にチェックする必要がある。

3. 理論式の適用限界

現在提示されている式をまとめると次のようになる。

$$\zeta = -\frac{\pi \pi \mu M}{\epsilon} \quad ; \quad m=4 \text{ (Smoluchowski式)}, m=6 \text{ (Hückel式)}, m=\frac{4}{3} : f=f(ka) \text{ (Henryの式)}, m=6/4 : f=f(ka, \zeta) \text{ (Overbeek式)}$$

ζ : ζ -電位, μ : 粘性係数, M : 泳動度, ϵ : 誘電率

ここで、Henryの式中の a (f (Henry)関数)は、粒子が棒状か球状か、あるいは粒子が電場と直交するか平行かの a によって、 $0 \sim 1/4$ と変化するため、実際の運用については f の決定の問題として残る。また、Overbeekの式中の f (f (Overbeek)関数)は、分散媒のイオンの原子価によって $0.6 \sim 1.5$ と変化するため、 $ka < 0.01$, $ka > 1000$ 以外には適用したい。やはり、これだけの式があると、それぞれ式の適用限界は明らかにしておかなければならないが、Wiesema, Loeb, Overbeek²⁾らは、遅延現象と緩和現象の双方を考えて、泳動理論について研究を重ね、複雑な方程式を電子計算機で数値的に解析して、各々式の適用限界を求めた。そこで、この結果を参考に、SmoluchowskiとHückel式の適用限界を示すと図-1のようになる。ただし、分散媒の水温は 20°C と仮定している。この図の利用例を示すと次のようになる。測定の結果、水温 19°C , 分散媒 $\text{KCl } 2.0 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$, 電流 0.40 mA , 電導度 $260 \mu\text{S/cm}$, 粒子平均径 $1.1 \mu\text{m}$, 泳動速度 $9.84 \mu\text{m/s}$ を得たとすると、 $ka = 161.2$, 泳動度 $M = 1.343 \mu\text{m}^2/\text{V} \cdot \text{cm}$ とする。図-1では点(○)に相当し、この場合、Smoluchowskiの式を用いて ζ -電位を計算することになる。また、図からもわかるように、 $ka \approx 5$ においては、 $M < 0.1 \mu\text{m}^2/\text{V} \cdot \text{cm}$ (仮に、Smoluchowskiの式でも計算すると $< 1.4 \text{ mV}$, Hückelの式で $< 2.1 \text{ mV}$) となり、実際には、 M が ka に付近では、これらの式は適用できないことを認識すべきである。

4. セル内の水温

水温は試料の粘性係数、電導度、誘電率などに関係するため、測定中におけるセル内水温の变化は、泳動度ひいては ζ -電位に大きな誤差を招くことになる。したがって、ここでは、照明・気温・ジュール熱を水温変化の外的要因として示し、水温変化を

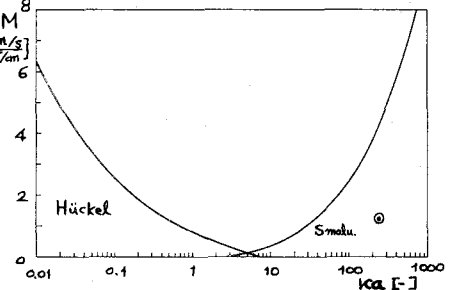


図-1 SmoluchowskiとHückel式の適用限界 (20°C)

1) 渡辺・西沢: DENKI KAGAKU, 40, 1, 1972. 2) Wiesema, Loeb, Overbeek: J. Colloid Sci., 22, 78, 1966.

調べた。図-2は、各種の水温変化防止策を講じた結果をまとめて示したものである。ただし、この時の測定条件は、光源電圧8V、セル内電流0mA、水温変化は10分間照射後である。この防止策は、熱線カットフィルタや暗視野コンデンサであるが、図からもわかるように、それらの効果は認められない。光源電圧は8V程度で十分は照明が得られたが、これによる水温への影響はほとんどなく、かえって、水温と気温（初期水温と10分間の平均気温）の差が水温変化に影響を与えるようである。また、図-3

は、ジュール熱によるセル内の水温変化を示したものである。なお、この時の測定条件は、光源電圧0mV、引加電流電圧は0~300V、0~30mA、水温と気温の差0.1~5.2℃、測定時間10分である。ジュール熱 Q (J)は、 $Q = V \cdot i \cdot t$ (V :電圧(V), i :電流(A), t :時間(s))で求められる。図より、1000J以上になると、セル内の水温は直線的に増加するようになる。つまり、泳動度を測定する場合には、10分間で500J以下おぼわち0.8W (ワット)以下で行おうことが水温変化を抑える条件にたろう。一方、図-4は、水温と気温の差とジュール熱の効果も合わせて示したものである。図からジュール熱が500J以下であると、図-2で示した水温と気温の差がセル内水温変化を支配するようである。500~1000Jの領域は、水温と気温差およびジュール熱のそれぞれの影響を受ける遷移域であろうか。結局、セル内の水温変化を防止するには、たとえば「恒温室で10分間のジュール熱が500J以下に制御して測定すればよい。

5. 電気浸透効果

理論的に求められる静止帯の位置は、電気浸透による理論おりの水流の発生が確認されてこそ意味がある。図-5は、粒子の移動速度がセル中心に对称で $(h/b)^2$ (h :セル中心からの距離, b :セル厚の $1/2$)に対して直線性があるかどうかを確かめるために行った結果を示したものである。他の図は省略してあるが、試料濃度が高い場合(100mg/l以上)はセル中心より下側では、図に示すように直線性がくずれ、したがって対称ではない。これは、セル底面への試料の沈着が考えられるが、このおぼ傾向は他の高濃度の場合も観測された。それに対し、低濃度においては直線性は良く、対称性も十分に判断された。ただし、希薄になると、粒子数が少なくなると、測定時間が長くなるので避けた方がよい。今回の結果から、下部の静止帯での測定は直線性、対称性の点から20%程度以下の濃度を維持すべきであり、できれば上部静止帯での観測が無難であろう。

また、この点に度連し、焦点深度は大切で、接眼レンズ $\times 10$ 、対物レンズ $\times 10$ (開口数0.25) $\times 20$ (0.40)を用いた場合、前者でだいたい25~20 μm 、後者で8.5~6.6 μm となる。この差はデータのバラツキにつながる(図省略)ので留意すべきである。なお、実験は、当時東北大学 桂島剛、草刈昭雄、島田秋の諸君において行われたことを付記し、感謝する。

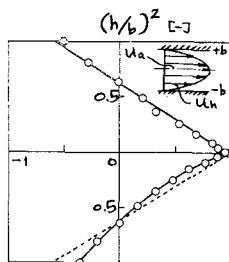


図-5 セル内粒子の移動速度の鉛直分布

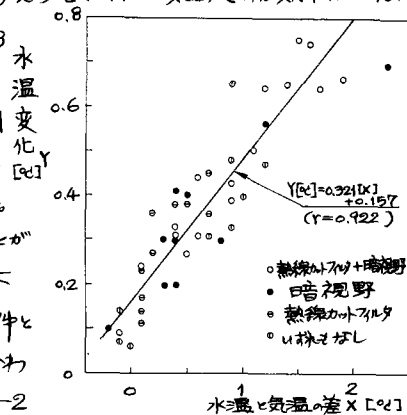


図-2 熱線カットフィルタ・暗視野の効果

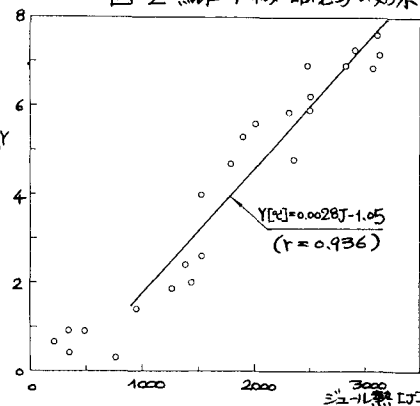


図-3 ジュール熱によるセル内の水温変化

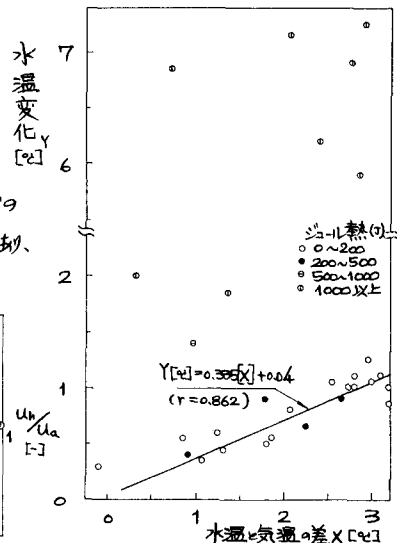


図-4 セル内の水温変化