

Synthetic Chemistry of Fine Particles, 2015

微粒子合成化学・講義

<http://res.tagen.tohoku.ac.jp/mura/kogi/>

E-mail: mura@tagen.tohoku.ac.jp

多元物質科学研究所 村松淳司

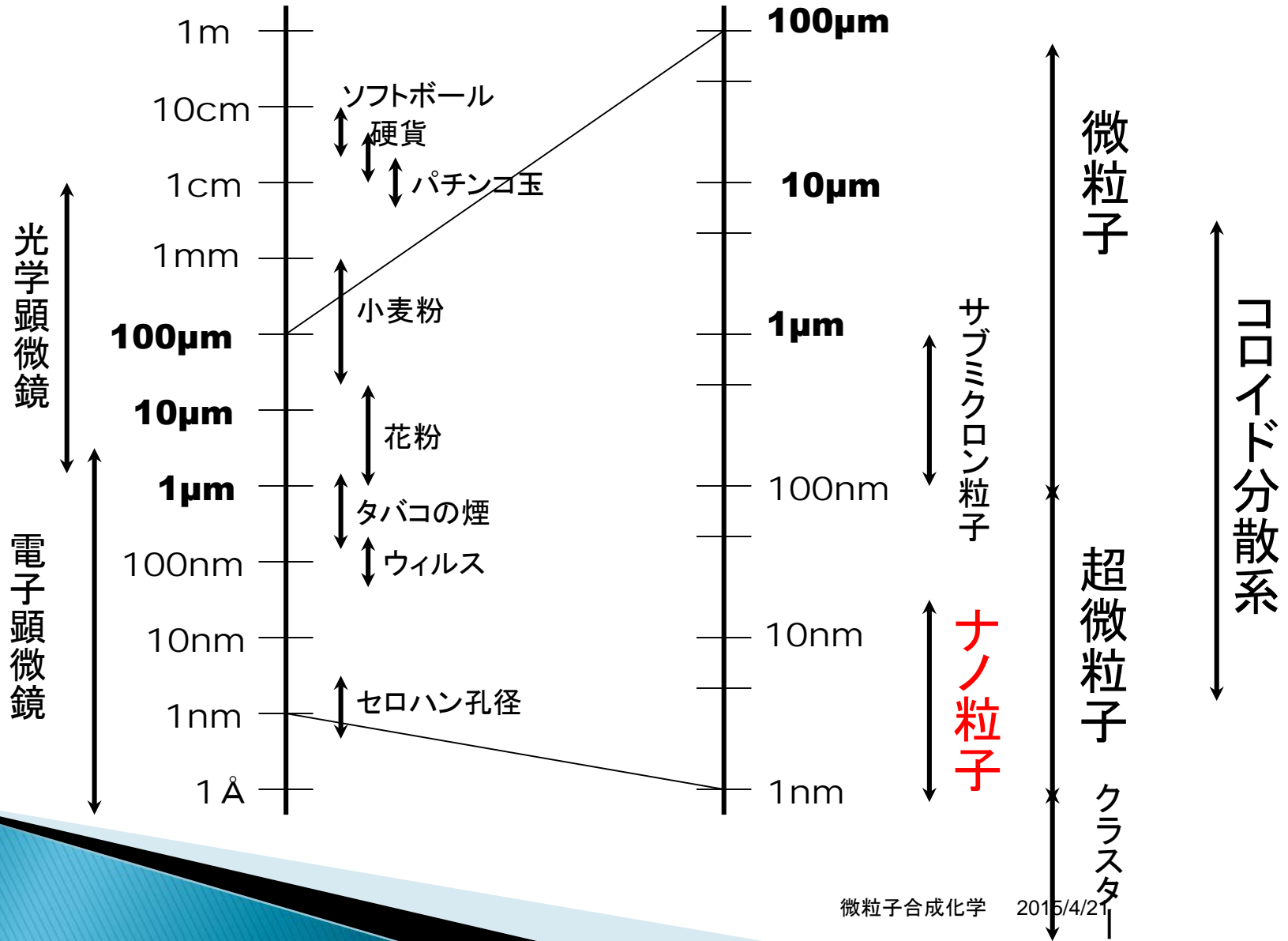
基礎知識

コロイド化学への誘い

コロイドとは何か

- ▶ 理化学辞典にみるコロイド
 - 物質がふつうの光学顕微鏡では認められないが、原子あるいは低分子よりは大きい粒子として分散しているとき、コロイド状態にある、という。
- ▶ コロイド粒子自体は定義が難しく、分散状態にあるときのみを、コロイド状態、と定義できる
- ▶ では、巨大分子が溶けているのと、何が違うのだろうか？

粒子径による粒子の分類



生活の中のコロイド

2015/4/21

身の回りのコロイドを見てみよう

身の回りのコロイド 温泉

別府・地獄めぐり 【血の池地獄】



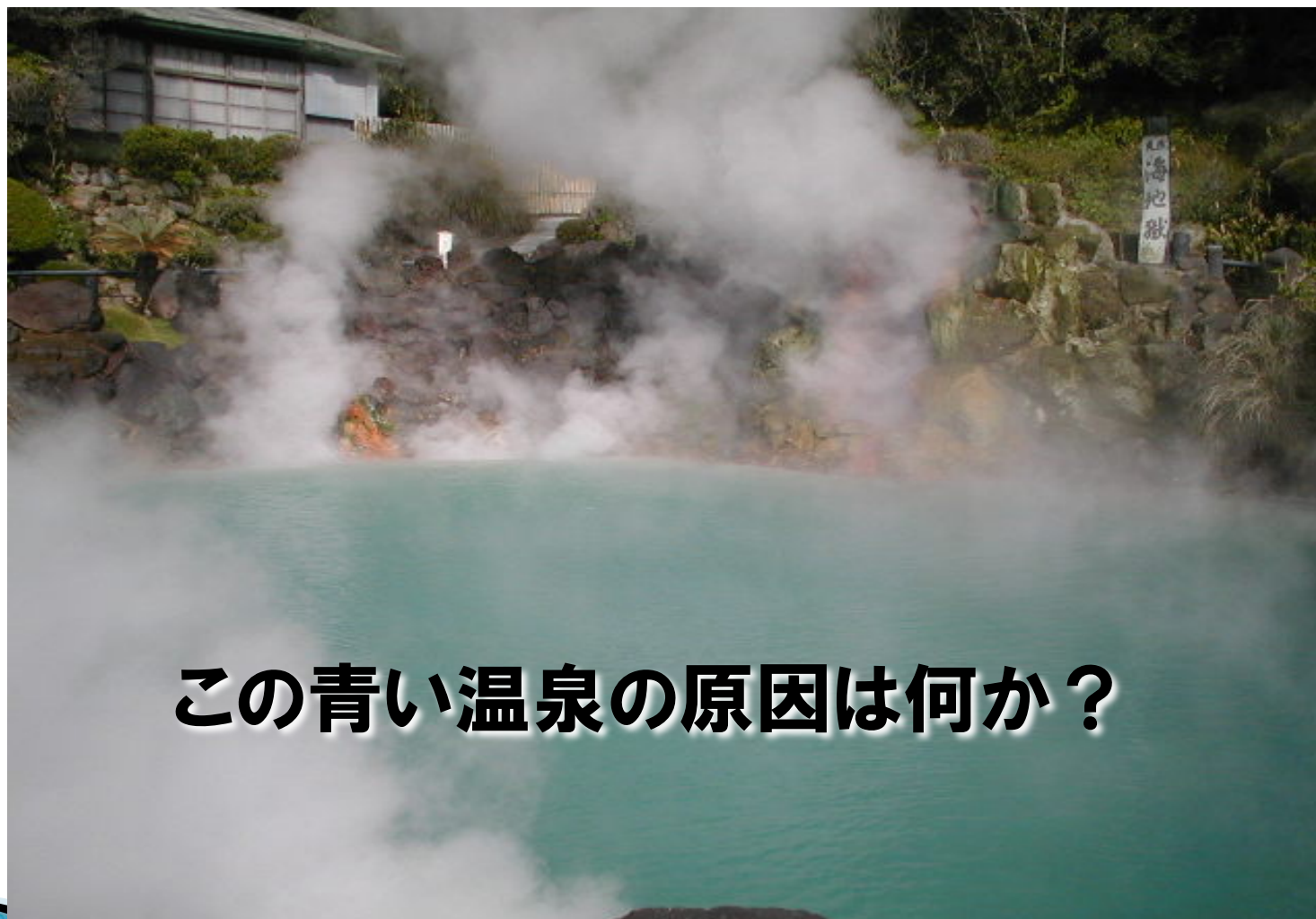
別府・地獄めぐり 【血の池地獄】

- ▶ 湧出量： 約1,800kl/日
- ▶ 泉質： 酸性緑礬泉
= 酸性-Fe(Ⅱ)-硫酸塩泉
- ▶ 泉温： 約78度



赤い色の原因は、第一鉄イオン(Fe(II))が酸化され、加水分解を起こして、固相析出した、水酸化鉄 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ あるいは、含水酸化鉄 FeOOH である。一部は、ヘマタイト Fe_2O_3 になっている。数ミクロン～数ミリの粒子であり、分散している。

別府・海地獄



別府・海地獄

- ▶ 従来は，硫酸第一鉄の青色とされてきた（公式には今も）
- ▶ ところが，成分分析すると，鉄イオンはほとんどない。
- ▶ なぜ，青色なのか。
- ▶ 海地獄のそばにある「神和苑」のお湯は，もっと青白い。

神和苑 温泉水 分析結果

京都大学地球熱学研究施設

	露天風呂流入口 (1997年11月4日)	露天風呂 #1 (1997年11月6日)	露天風呂 #2 (1997年11月9日)
水温 (°C)	75.6	42.1	43.5
pH	7.7	7.8	7.7
Na (mg/l)	1120	1140	1170
K (mg/l)	151	153	158
Ca (mg/l)	34.2	47.3	47.9
Mg (mg/l)	14.2	7.3	7.2
Cl (mg/l)	1680	1700	1700
SO ₄ (mg/l)	401	400	421
SiO ₂ #3 (mg/l)	466	444	406

#1 3日目：透明感のある青色

#2 6日目：白っぽい青色

#3 全シリカ

分析者：大沢信二・川村隆夫



別府・海地獄

類似の温泉「いちのいで会館」
郡司勇氏によると「海地獄はいちのいで会館」と同じ感触という。



温泉分析書

No. yZ110268-001

1. 分析申請者 住所 大分県別府市上原 14-2
氏名 有限会社 いちのいで会館
2. 源泉名及び湧出地 源泉名
湧出地 大分県別府市大字別府字一の出 3419-3
3. 湧出地における調査及び試験成績
(イ) 調査及び試験者 ㈱東洋環境分析センター 末永 和彦
(ロ) 調査及び試験年月日 平成 23 年 4 月 26 日
(ハ) 泉温 100.0℃ (気温 22.0℃)
(ニ) 湧出量 - リットル/min (動力揚湯)
(ホ) 知覚的試験 無色透明 微塩味 無臭
(ヘ) pH値 8.3 (ガラス電極法)
(ト) ラドン 0.21×10^{-10} Ci/kg (0.06 M.E./kg)
4. 試験室における試験成績
(イ) 試験者 ㈱東洋環境分析センター 坂井 幸男
(ロ) 分析終了年月日 平成 23 年 5 月 24 日
(ハ) 知覚的試験 無色透明 微塩味 無臭
(ニ) 密度 1.0005 g/cm³ (20℃)
(ホ) pH値 8.69 (ガラス電極法)
(ヘ) 蒸発残留物 3.155 g/kg (180℃)

5. 試料1kg中の成分・分量及び組成

(イ)陽イオン

成分	ミクログラム	ミリバル	ミリバル%
リチウムイオン (Li ⁺)	7.7	1.11	2.39
ナトリウムイオン (Na ⁺)	880.5	38.30	82.38
カリウムイオン (K ⁺)	130.5	3.34	7.18
アンモニウムイオン (NH ₄ ⁺)	0.7	0.04	0.09
マグネシウムイオン (Mg ²⁺)	2.1	0.17	0.37
カルシウムイオン (Ca ²⁺)	70.0	3.49	7.51
ストロンチウムイオン (Sr ²⁺)	0.3	0.01	0.02
マンガンイオン (Mn ²⁺)	0.2	0.01	0.02
アルミニウムイオン (Al ³⁺)	0.2	0.02	0.04
陽イオン計	1092	46.49	100

(ロ)陰イオン

成分	ミクログラム	ミリバル	ミリバル%
フッ素イオン (F ⁻)	1.3	0.07	0.14
塩素イオン (Cl ⁻)	1493	42.11	85.49
臭素イオン (Br ⁻)	4.1	0.05	0.10
硫酸イオン (SO ₄ ²⁻)	248.9	5.18	10.52
炭酸水素イオン (HCO ₃ ⁻)	30.5	0.50	1.02
炭酸イオン (CO ₃ ²⁻)	40.5	1.35	2.74
陰イオン計	1818	49.26	100

(ハ)遊離成分

非解離成分	ミクログラム	ミリモル
メタ亜ヒ酸 (HAsO ₂)	1.4	0.01
メタケイ酸 (H ₂ SiO ₃)	346.6	4.44
メタボウ酸 (HBO ₂)	45.2	1.03
非解離成分計	393.2	5.48

溶存ガス成分	ミクログラム	ミリモル
遊離二酸化炭素 (CO ₂)	<0.1	—
遊離硫化水素 (H ₂ S)	<0.1	—
溶存ガス成分計	<0.1	—

溶存物質計(ガス性のものを除く)

3.303 g/kg

成分総計

3.303 g/kg

(ニ)その他微量成分 (mg)

総水銀 (Hg) 0.0005 未満 鉛イオン (Pb) 0.05 未満 亜鉛 (Zn) 0.05 未満
銅イオン (Cu) 0.05 未満 カドミウム (Cd) 0.05 未満

5. 泉質

ナトリウム-塩化物温泉(低張性・弱アルカリ性・高温泉)

7. 禁忌症、適応症等 温泉分析書別表中5に記載する。

平成 23 年 5 月 24 日

登録番号 鹿児島県第4号
鹿児島県別府市上原二丁目15番2号
株式会社 東洋環境分析センター
代表取締役 藤井 勝三



青い熱湯 「いちのいで会館の湯」

- ▶ 1. 温泉水 20 mlを遠心分離機にかける
 - 遠心分離 10,000 r.p.m. 30 min
 - この条件で、コロイドはすべて沈んだ
 - (この条件でシリカなら、20 nm程度のものまで沈む)
- ▶ 2. 上澄み液(固相のない)を保存
- ▶ 3. 沈んだ固体(白色)に2段蒸留水 20 mlを入れる
- ▶ 4. 超音波分散

「いちのいで会館の湯」

遠心分離後
の上澄み

青色の正体は何か？

- ▶ 遠心分離により、透明になった
 - 色がつく原因のものは固相になった。
- ▶ 可能性1： シリカコロイドによる着色
- ▶ 可能性2： シリカコロイドに色の原因のイオンが吸着

- ▶ 可能性2は、遠心分離で得た固相の色が白色だったことから可能性が薄い。

「いちのいで会館の湯」

遠心分離後
の上澄み

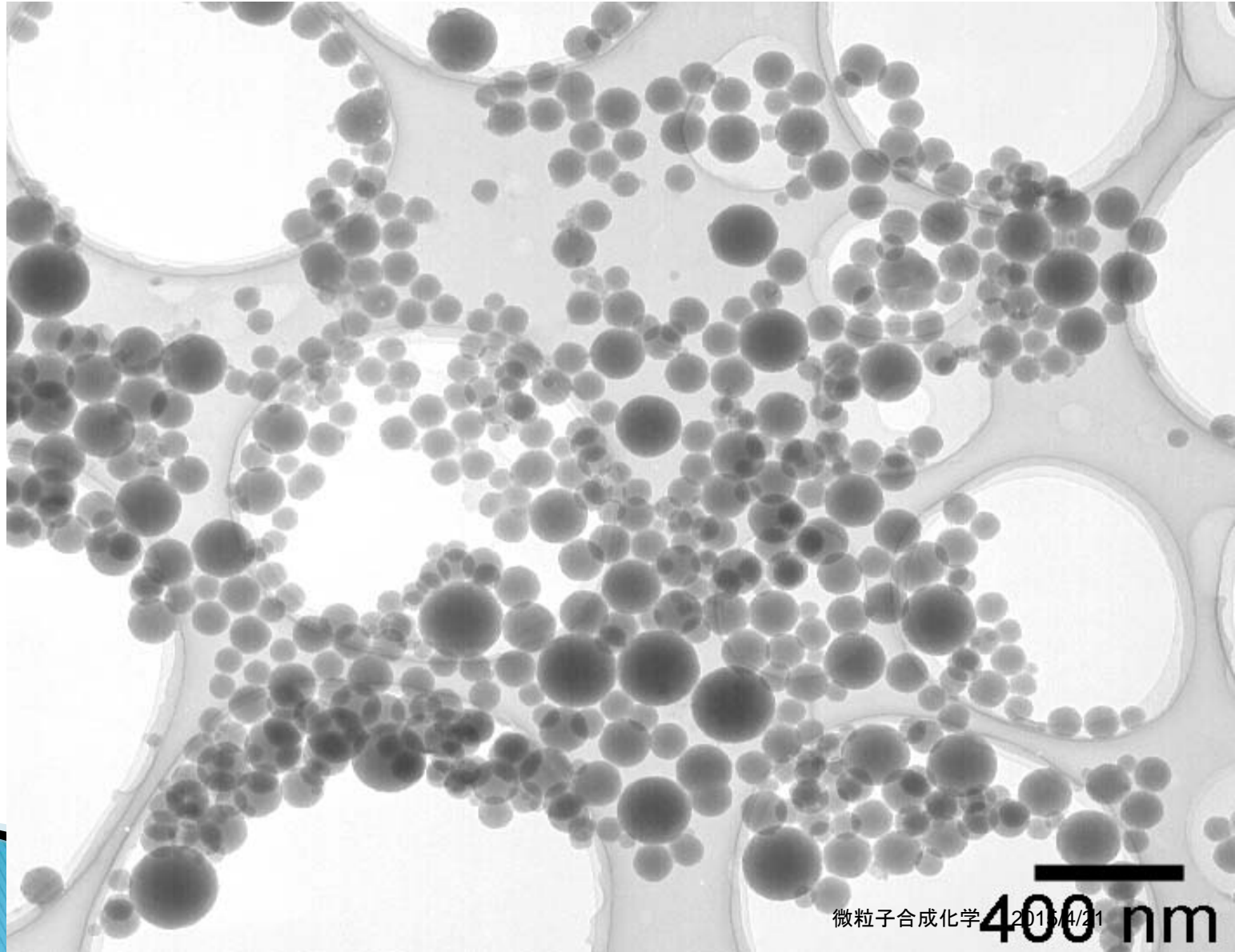
再分散後

写真では見えにくいですが、右はほぼ元の青白い色を呈している。

青色の正体＝シリカコロイド

- ▶ このシリカコロイドは小さいためにまるで溶液のように見えたわけ。
- ▶ 光の波長よりも小さい。
- ▶ では、光の散乱現象はどうか

そのシリカコロイドの 電子顕微鏡写真



SiO₂(シリカ)微粒子

- ▶ 形は球形で、アモルファス(非晶質)であることがX線などの解析によってわかった。
- ▶ なお、FT-IRで分析したところ、SiO₂(シリカ)組成であることがわかった。
- ▶ 球形シリカ粒子は、高いアルカリ領域で加水分解により合成されるので、地下深部で高アルカリ、高温で生成したものと推測される。

シリカ＝化学分析

- ▶ 20.0°Cで pH 8.438
- ▶ ICP
- ▶ Si濃度： 2.706 mmol/L
- ▶ これを H_2SiO_3 (分子量=78.09958) の標記に変えると
- ▶ 211.3 mg/L

なぜ、青いのか？

- ▶ Rayleigh散乱の概念で説明可能
- ▶ 粒径が小さくなると短い波長、つまり青色は散乱しやすい。
- ▶ 数十nm程度以下のシリカによって青色を散乱→懸濁液は青くなる

サイズパラメータ α は

$$\alpha = \frac{\pi d}{\lambda}$$

$\alpha \ll 1$ レイリー散乱

$\alpha \approx 1$ ミー散乱

$\alpha \gg 1$ 幾何光学近似

レイリー散乱の散乱係数 k_s は

$$k_s = \frac{2\pi^5}{3} n \left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right)^2 \frac{d^6}{\lambda^4}$$

n :粒子数, d :粒子径, m :反射係数, λ :波長

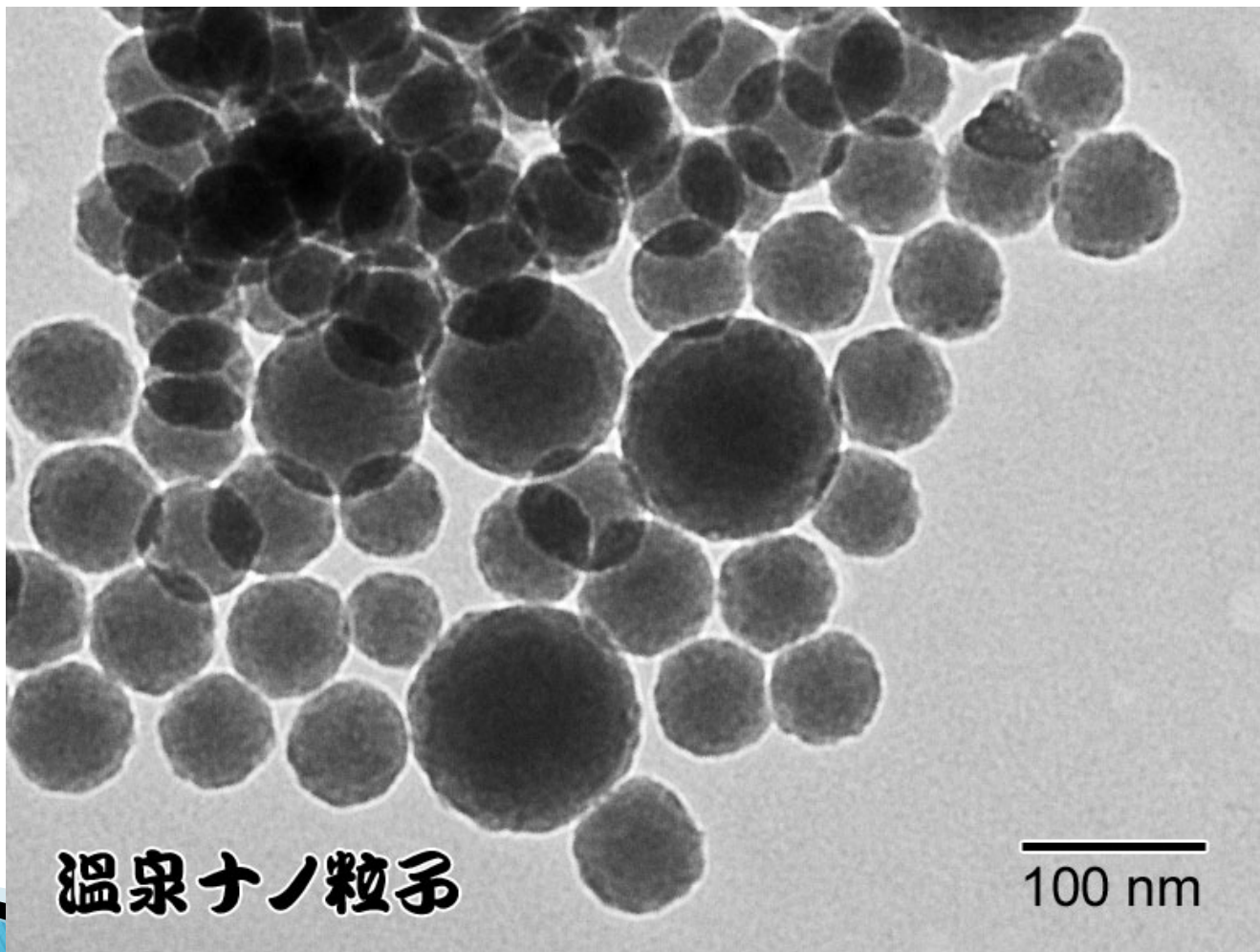
鳴子温泉 すがわら旅館



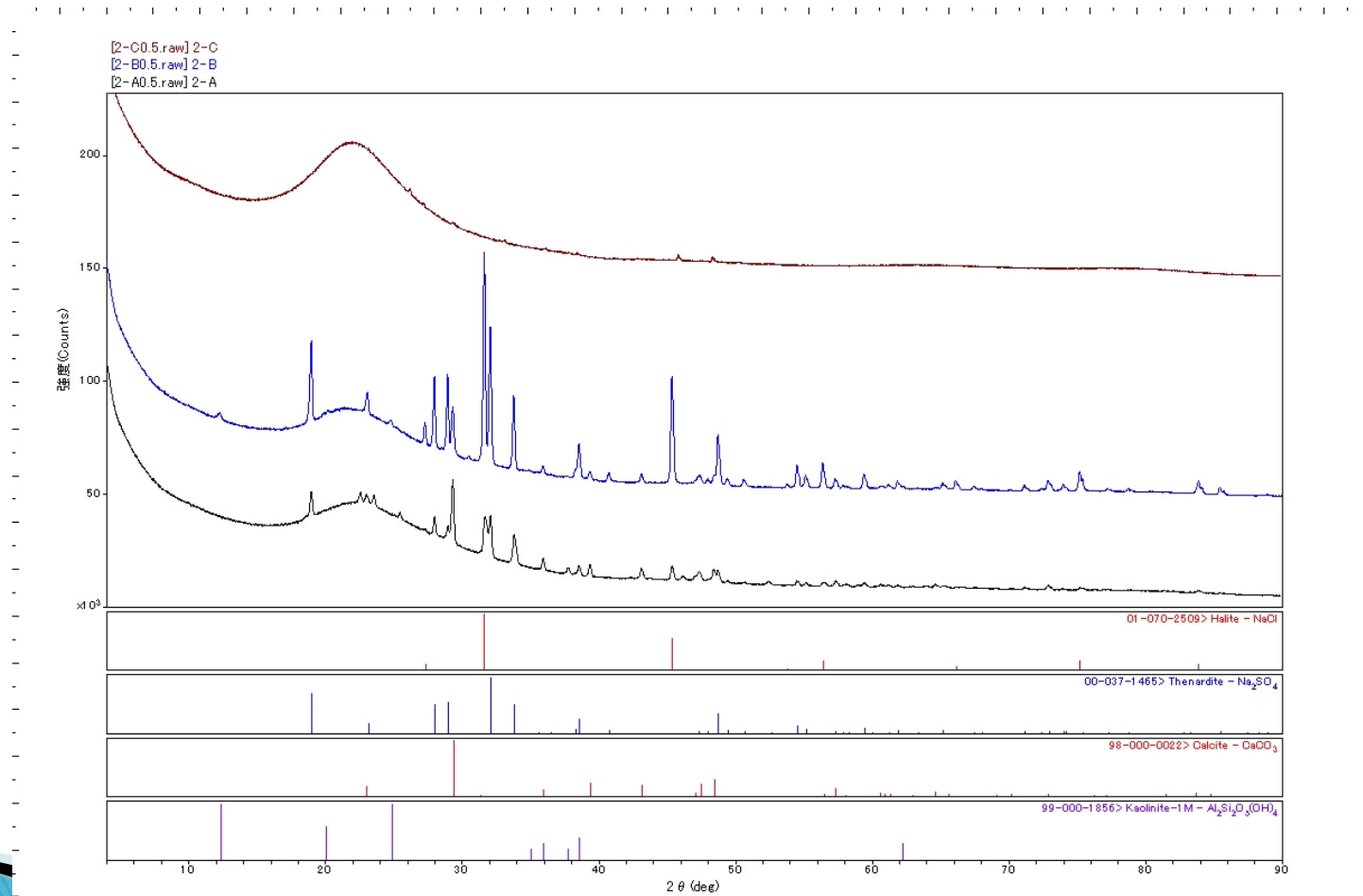
すがわら旅館の湯も青色に！



鳴子温泉「すがわら」のコロイド



すがわらコロイドは炭酸カルシウム



すがわらの湯が青色になったのは

- ▶ 湯口の炭酸カルシウムがお湯に分散
- ▶ お湯に分散した炭酸カルシウムは、メタケイ酸による高いアルカリ性により、非常によく分散
- ▶ 海地獄と同様、レイリー散乱で青色を呈色

身の回りのコロイド 牛乳

牛乳

栄養素名	人乳	牛乳
エネルギー	65kcal	67kcal
たんぱく質	1.1g	3.3g
脂質	3.5g	3.8g
炭水化物(糖質)	7.2g	4.8g
灰分(ミネラル等)	0.2g	0.7g
カリウム	48mg	150mg
カルシウム	27mg	110mg
リン	14mg	93mg
マグネシウム	3mg	10mg
ビタミンA(レチノール当量)	47 μ g	39 μ g
ビタミンK	1 μ g	2 μ g
ビタミンB ₁	0.01mg	0.04mg
ビタミンB ₂	0.03mg	0.15mg
ビタミンB ₁₂	Tr	0.3 μ g
パントテン酸	0.50mg	0.55mg

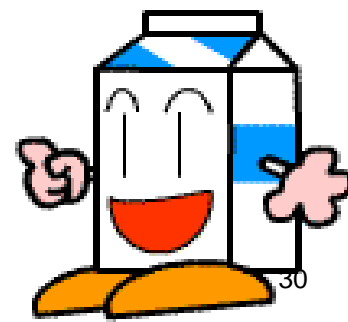


五訂日本食品標準成分表より：100g 当たり

水

乳脂肪

タンパク質



牛乳は、蛋白質であるカゼインや乳脂肪の細かい粒子が1ml当たり10数兆個ほど乳濁している液体です。この粒子に光が当たり乱反射されるので白色にみえます。

蛋白質カゼイン粒子の大きさは、直径数ミリミクロンから300 ミリミクロン(1ミリミクロンは100万分の1ミリメートル)といわれコロイド状に牛乳中に分散しています。比較的大粒のものによる反射光は白色が強く、小さい粒子になるほど青味をおびます。

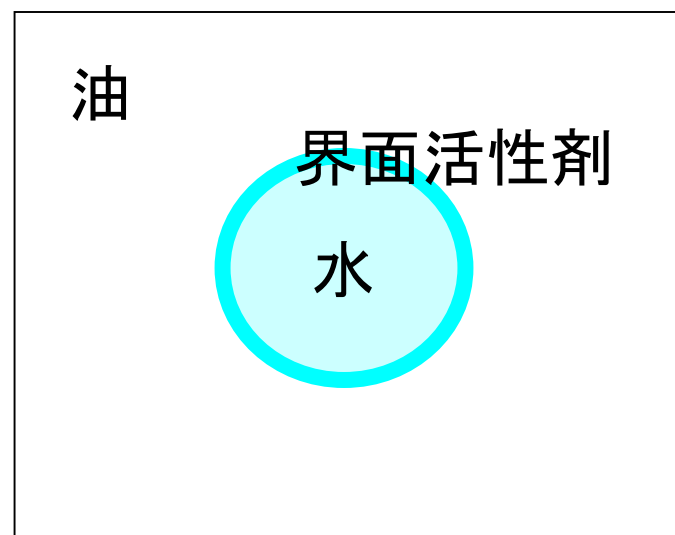
また、牛乳中のエマルジョン状態で分散している脂肪球の大きさは、直径0.1 ~10ミクロン(1ミクロンは1000分の1ミリメートル)であり、平均2.5 ミクロン(ホルスタイン種)程度であります。すなわち小粒子になるほど光線を乱反射して白色に、大きな粒子になると黄色を帯びてきます。

従って牛乳の白色は蛋白カゼイン粒子と脂肪球の大きさにより影響されます。

牛乳はO/Wエマルション



O/Wエマルション



W/Oエマルション

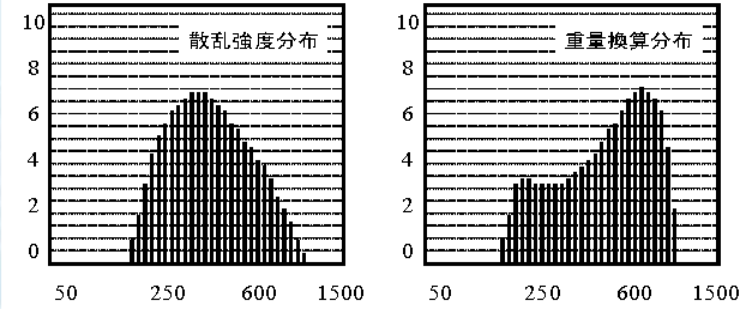
●食品エマルジョンの粒径分布測定

～異なるメーカーの珈琲用ミルクの粒径比較～

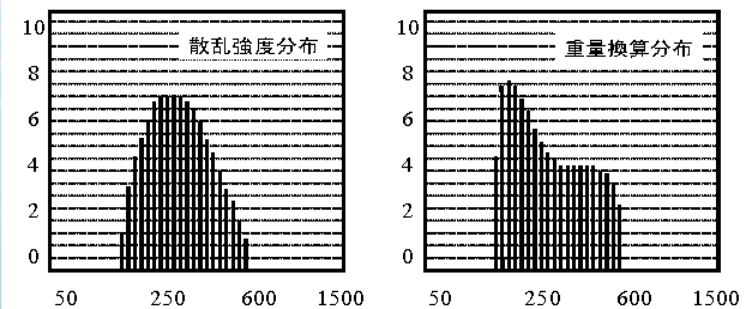
メーカーの異なる食品エマルジョンの粒径分布の比較例として、市販の珈琲用フレッシュミルクの粒径分布を比較した。



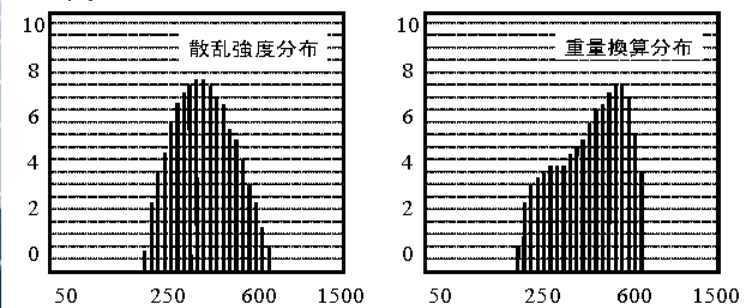
a) A社製 フレッシュミルク(粒径分布が広い)



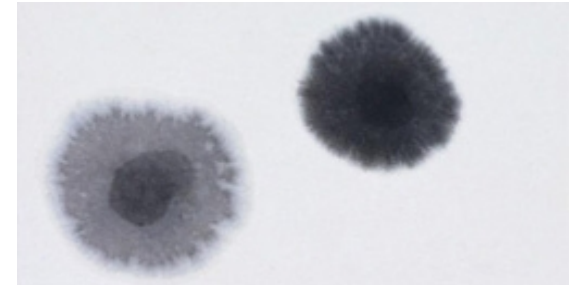
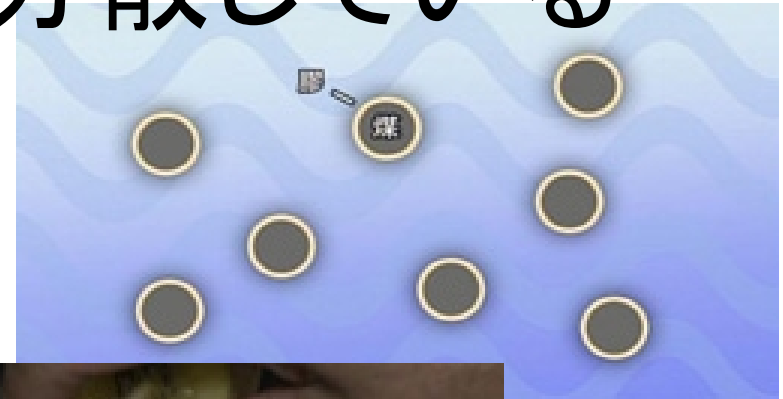
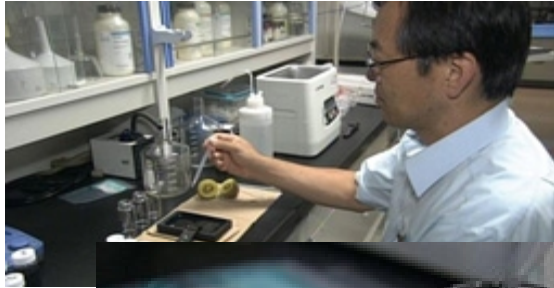
b) B社製 フレッシュミルク(粒径が小さい)



b) C社製 フレッシュミルク(粒径が大きい)

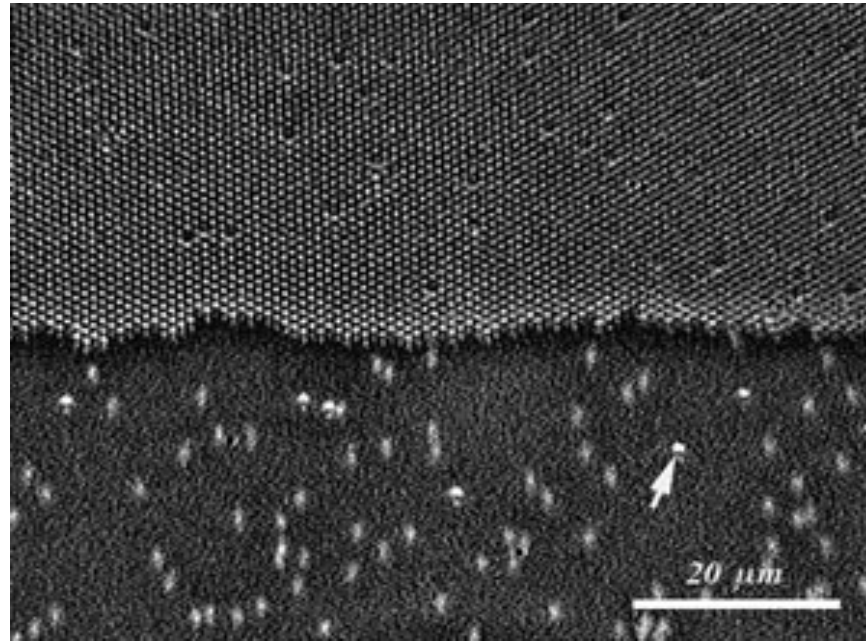


墨汁もO/Wエマルジョン ～膠(にかわ)が吸着し分散している～



身の回りのコロイド ビール

ビール



ビールの泡

移流集積によって下から上に運ばれ、二次元の結晶構造を形成するコロイド。下の方のコロイドは動いているためブレている。

永山国昭(東京大学教養学部)

ビールの泡



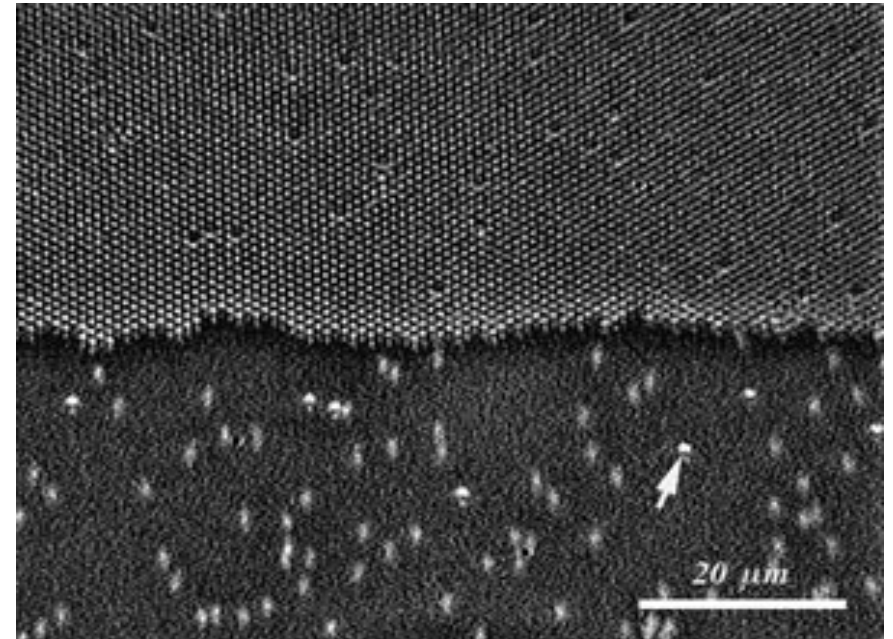
ビールの泡の役目

- ▶ 琥珀色に輝くビールと純白でクリーミーな泡とのコントラストが、目にも清々しいビール。その豊かな泡は、ビールの品質をよく表していて、「良き泡のビールは、良きビール」であるといわれ、泡はビールの花(ブルーマン)とも呼ばれています。ビールの泡が、きめ細かくなかなか消えないのは、ビールの中に含まれている麦芽の成分、ホップの苦味成分などがコロイド状に分散し、炭酸ガスの気泡が出来、これらの物質が気泡の表面に集まり濃縮されて粘りのある膜をつくりだしているから。泡は、ビールの中の炭酸が逃げるのを防ぐと同時にビールが空気に直接触れ、酸化するのを防ぐフタの役目を果たしているのです。

ビールの泡

▶ なぜ合一しにくいのか？

- 分散安定化への指針
- 泡の表面にホップと麦芽由来のフムロンや塩基性アミノ酸が吸着し、分散剤的な働きをしている



ビール酵母

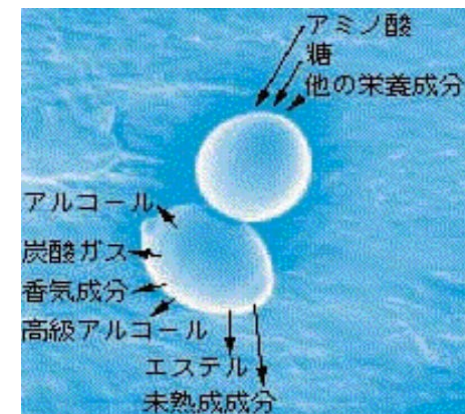
▶ 上面発酵酵母と下面発酵酵母

◦ 下面発酵ビール

- 下面発酵酵母を使用し、6～15℃と低温で発酵させた、味が穏やかですっきりしたビール

◦ 上面発酵ビール

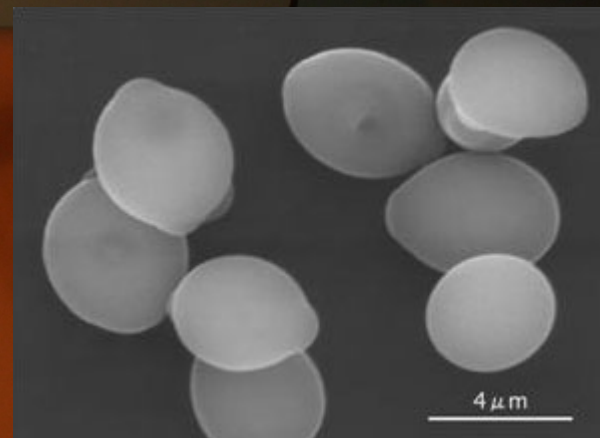
- 上面発酵酵母を使用したもので、18～25℃と比較的高い温度で発酵させ、フルーティーな香気成分を多くつくる。発酵中に浮上し、液面に酵母の層を形成するところからこの名がある。



日本酒の発酵

酵母のゼータ電位はプラスチャージ。

発酵で生成したCO₂とともにマイナスチャージの泡とともに上方に登る
ビールの上面発酵酵母と同じ



上槽により、
清酒が得られる



背景にある、理論とは何か

2015/4/21

粒子の分散、凝集挙動の本質とは

ゼータ電位

- ▶ ゼータ電位は、それぞれの物質の固有の物理量である
- ▶ ゼータ電位は、水溶液のpHで変化する
- ▶ ゼータ電位は、分散・凝集のヒントになる
- ▶ ゼータ電位が低いと、通常凝集する
 - ホモ凝集という

図1 ゼータ電位

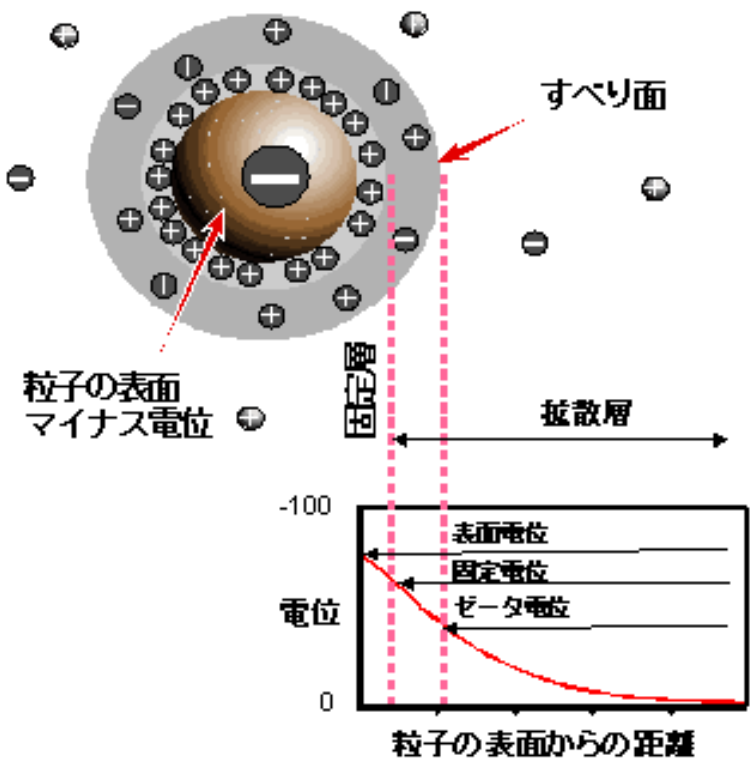


図2 ゼータ電位とすべり面

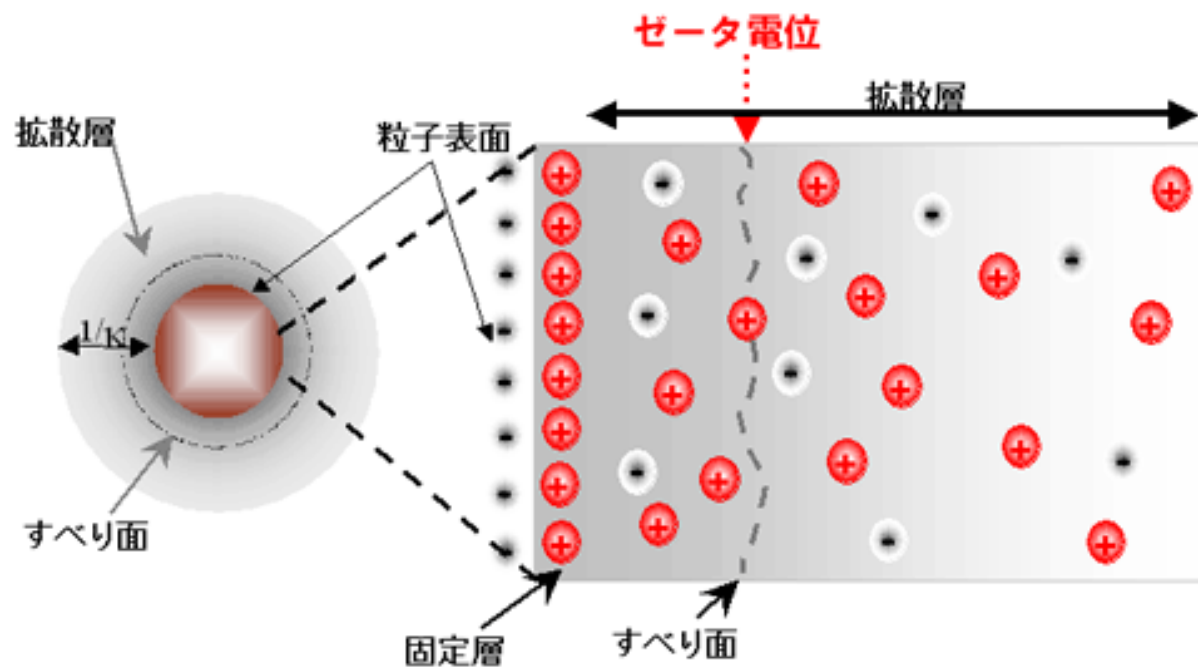
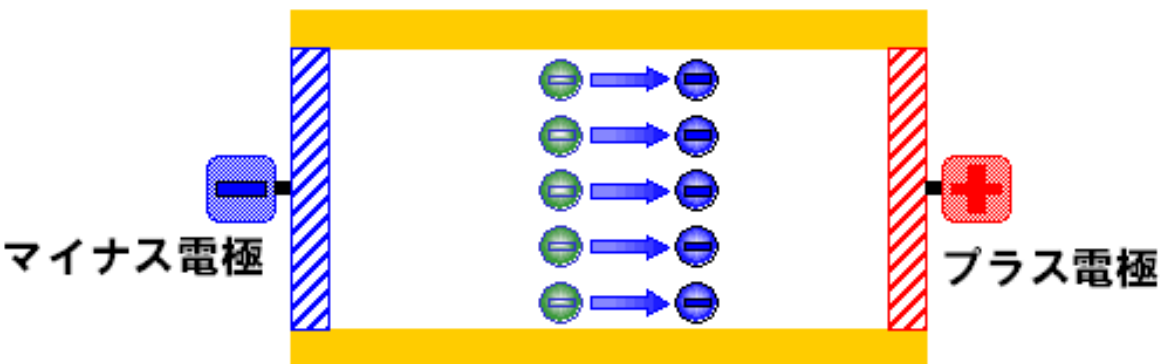


図6 電気泳動



同一のマイナスの荷電を持った粒子がプラス極へ移動している(理想系)

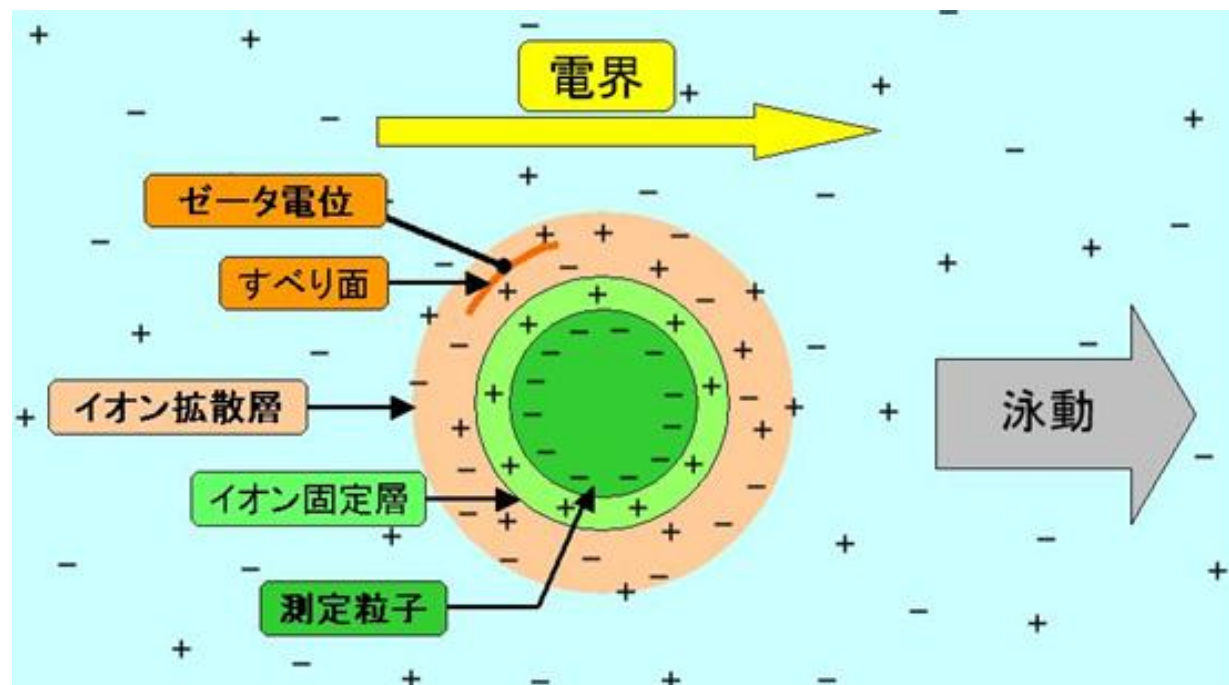
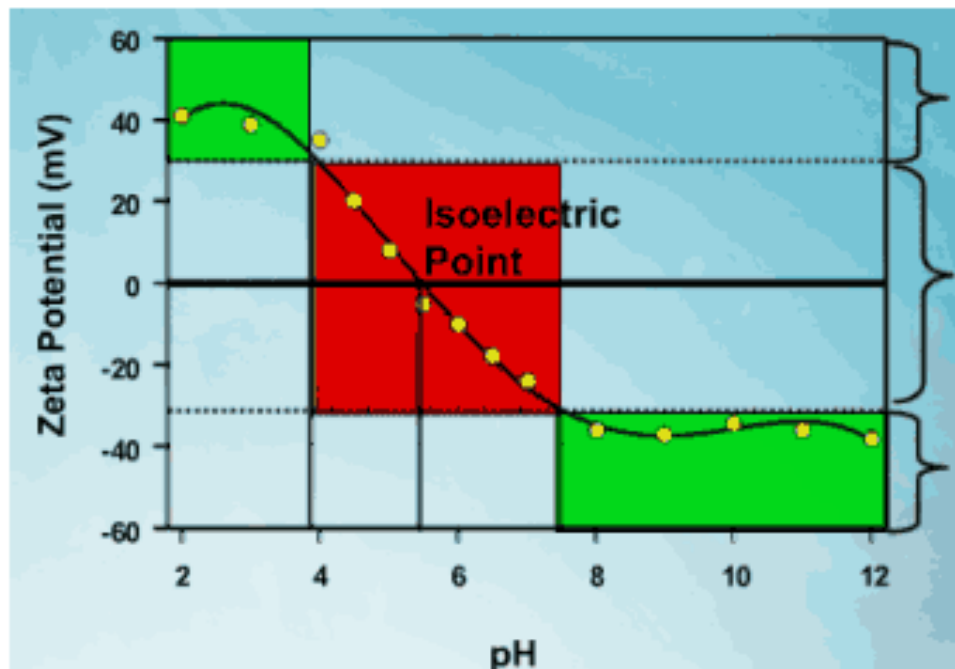


図4 ゼータ電位とpH

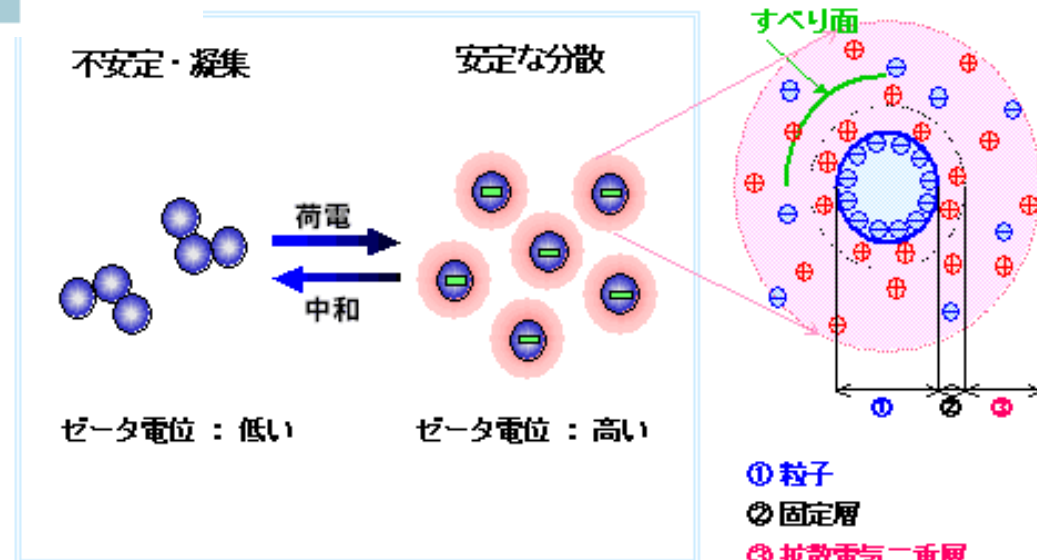


安定

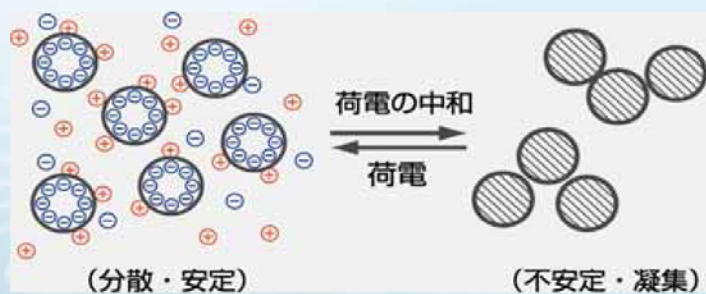
不安定

安定

図3 ゼータ電位と分散



ゼータ電位で何がわかるのか

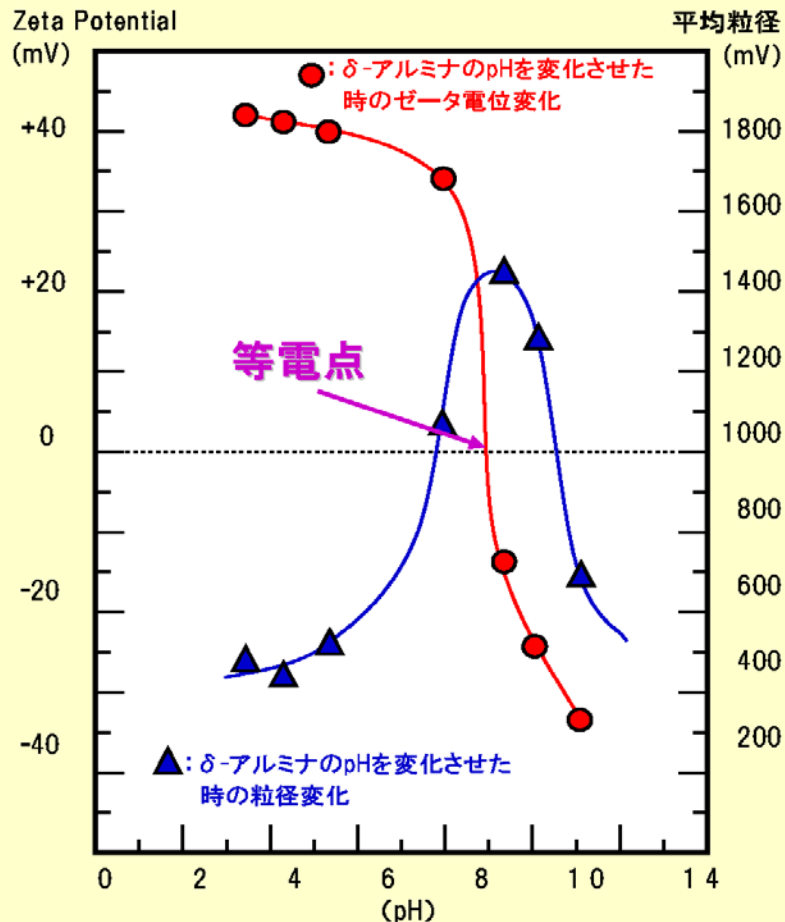


ゼータ電位の絶対値が大きいと分散性は良く、小さいと不安定で凝集しやすい。

右図のアルミナ粒子は、酸性側では**プラス電荷**、pH9付近に**等電点**になり、それよりアルカリ性側では**マイナス電荷**を持つことがわかる。

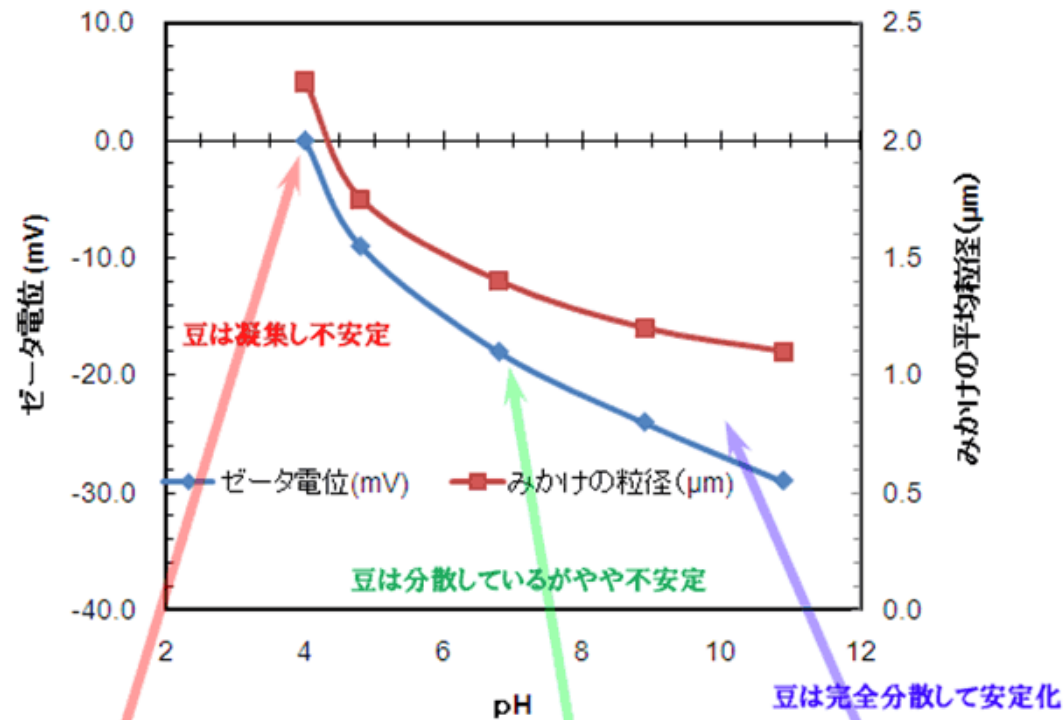
粒径測定をおこなうと、ゼータ電位の絶対値が大きいpH領域では平均粒径は小さく、等電点付近では凝集して平均粒径が大きくなっている。

ゼータ電位の絶対値が大きいと分散性は良く、小さいと不安定で凝集しやすい。



お茶も，紅茶も，コーヒーもコロイド

コーヒー飲料のコーヒー豆粒子のゼータ電位の特性



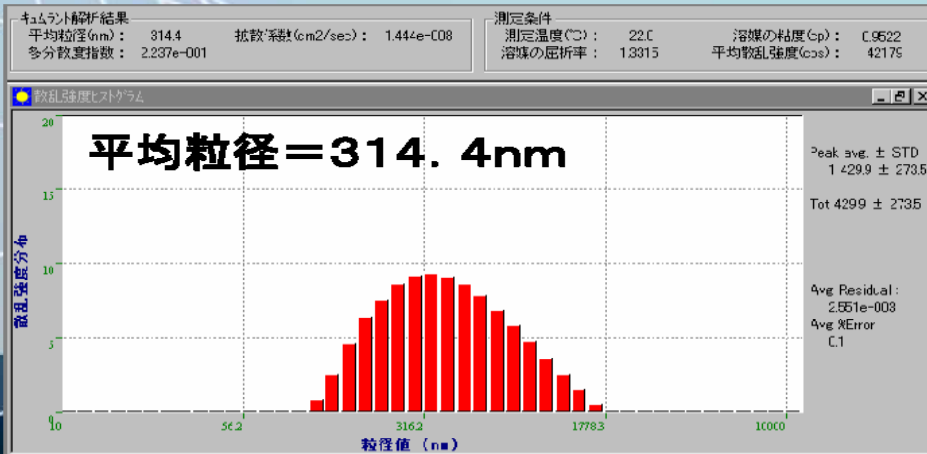
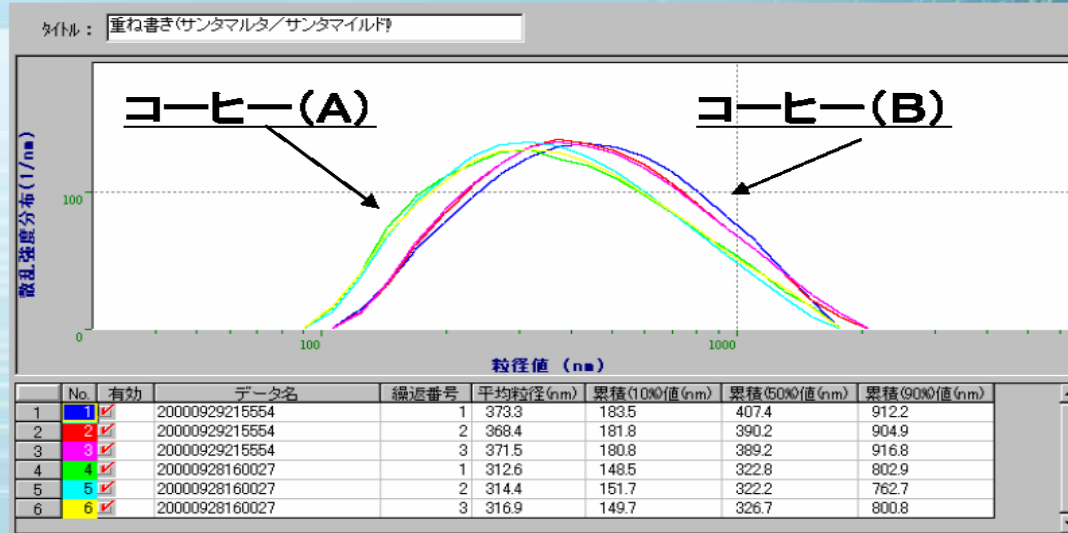
コーヒー飲料（製品比較）



A社
コーヒー(A)



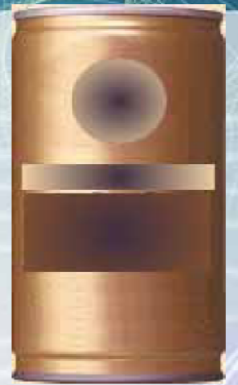
A社
コーヒー(B)



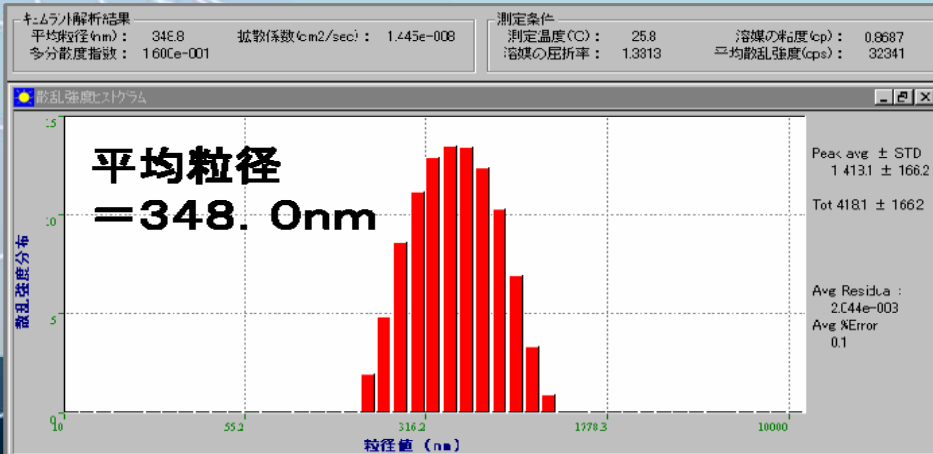
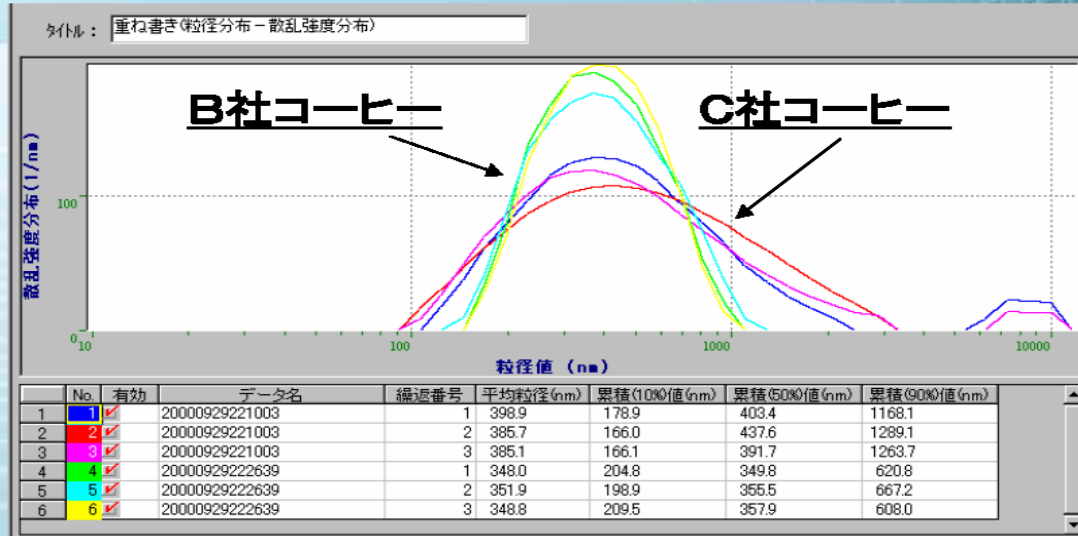
コーヒー飲料 (U社、S社比較)



**B社
コーヒー**



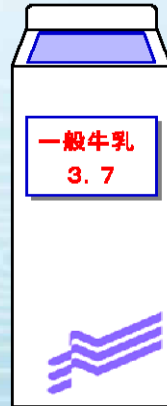
**C社
コーヒー**



各種牛乳の粒径分布比較

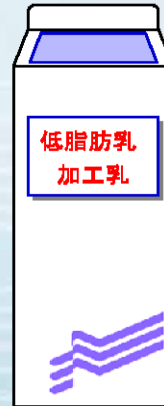
①一般的な牛乳

一般的な牛乳で、ホモジナイザーで乳脂肪を細かく粉砕して安定化して保存性を良くしたもの。



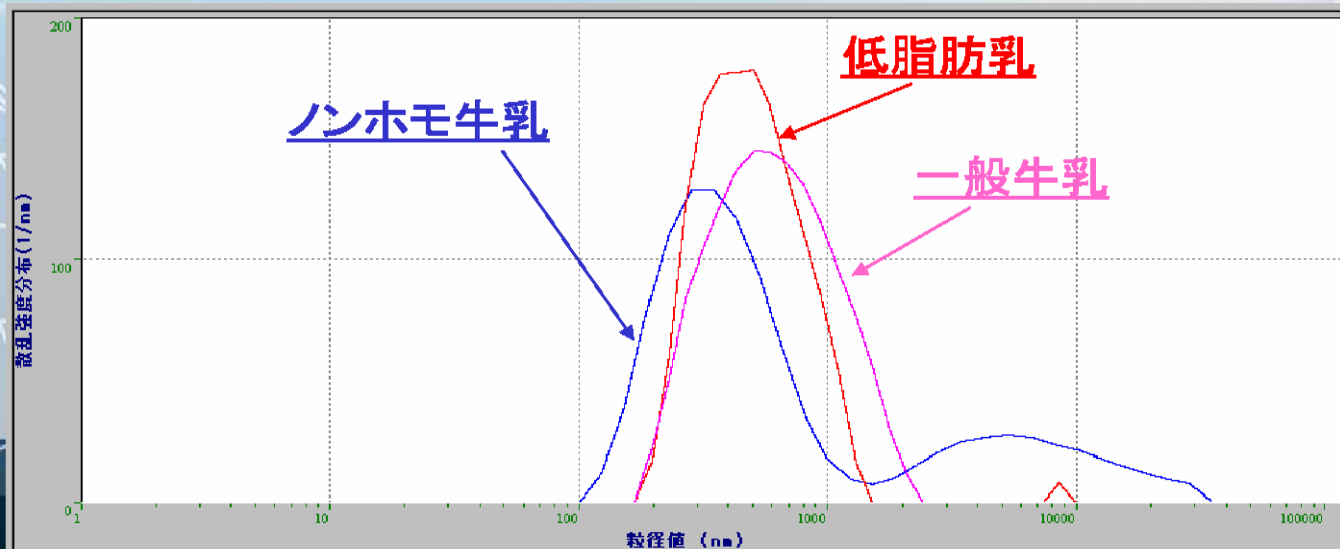
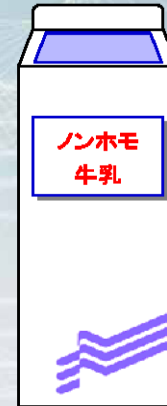
②低脂肪牛乳

脱脂粉乳を還元して牛乳と同じように加工したもの。脂肪分が少ない。



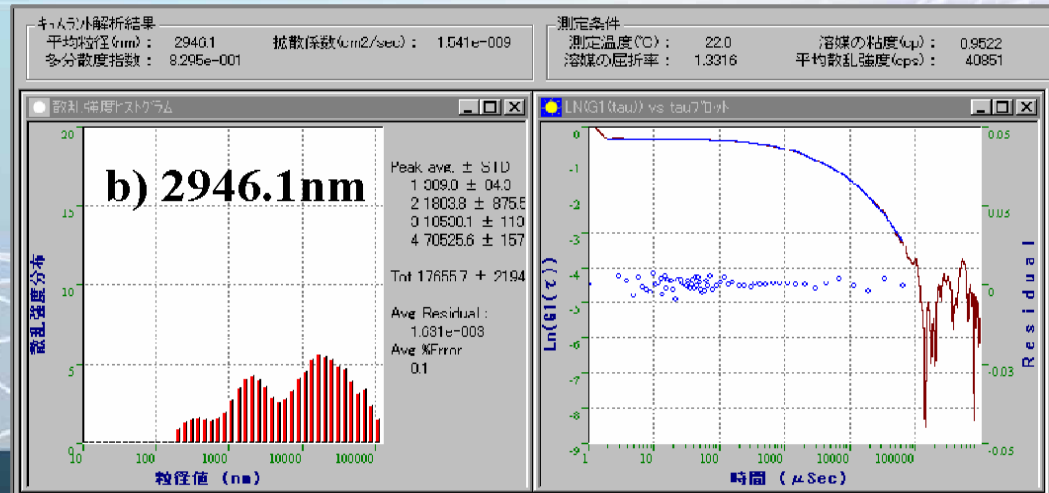
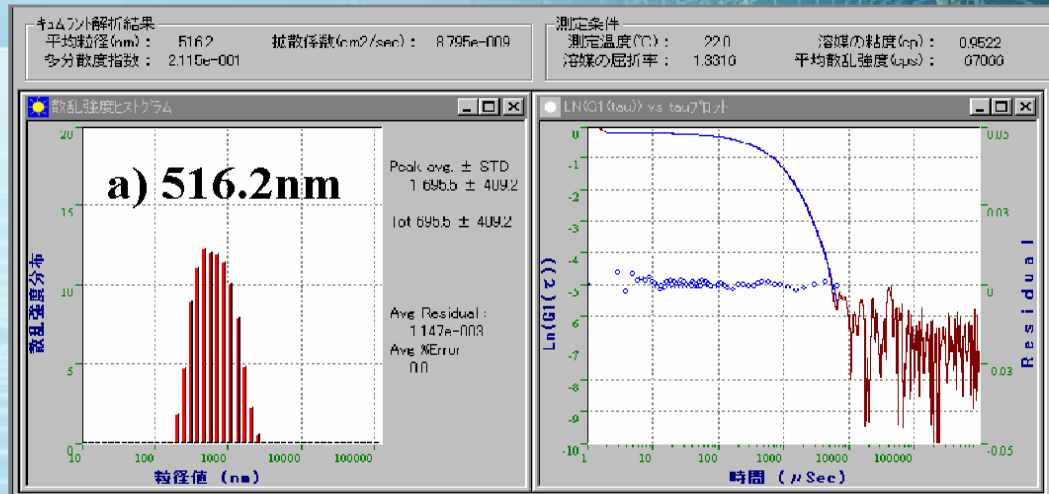
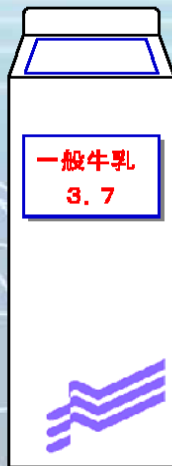
③ノンホモ牛乳

搾り立ての牛乳に近く、乳脂肪が固まりやすく、放置するとバターが分離します。



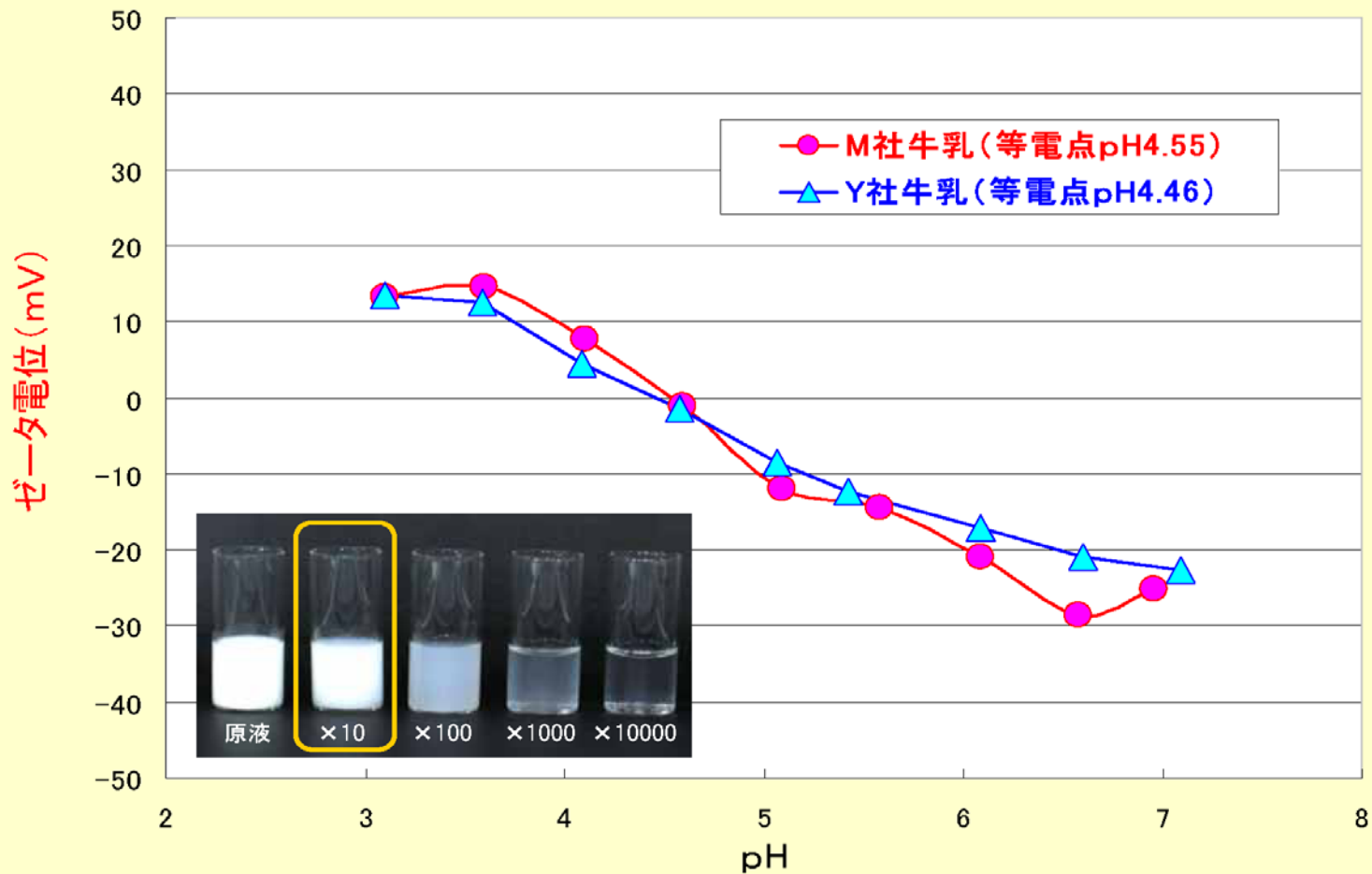
一般牛乳のクリーミング変化

- a) freshな一般牛乳
- b) 室内に放置してクリーミングを起こした牛乳



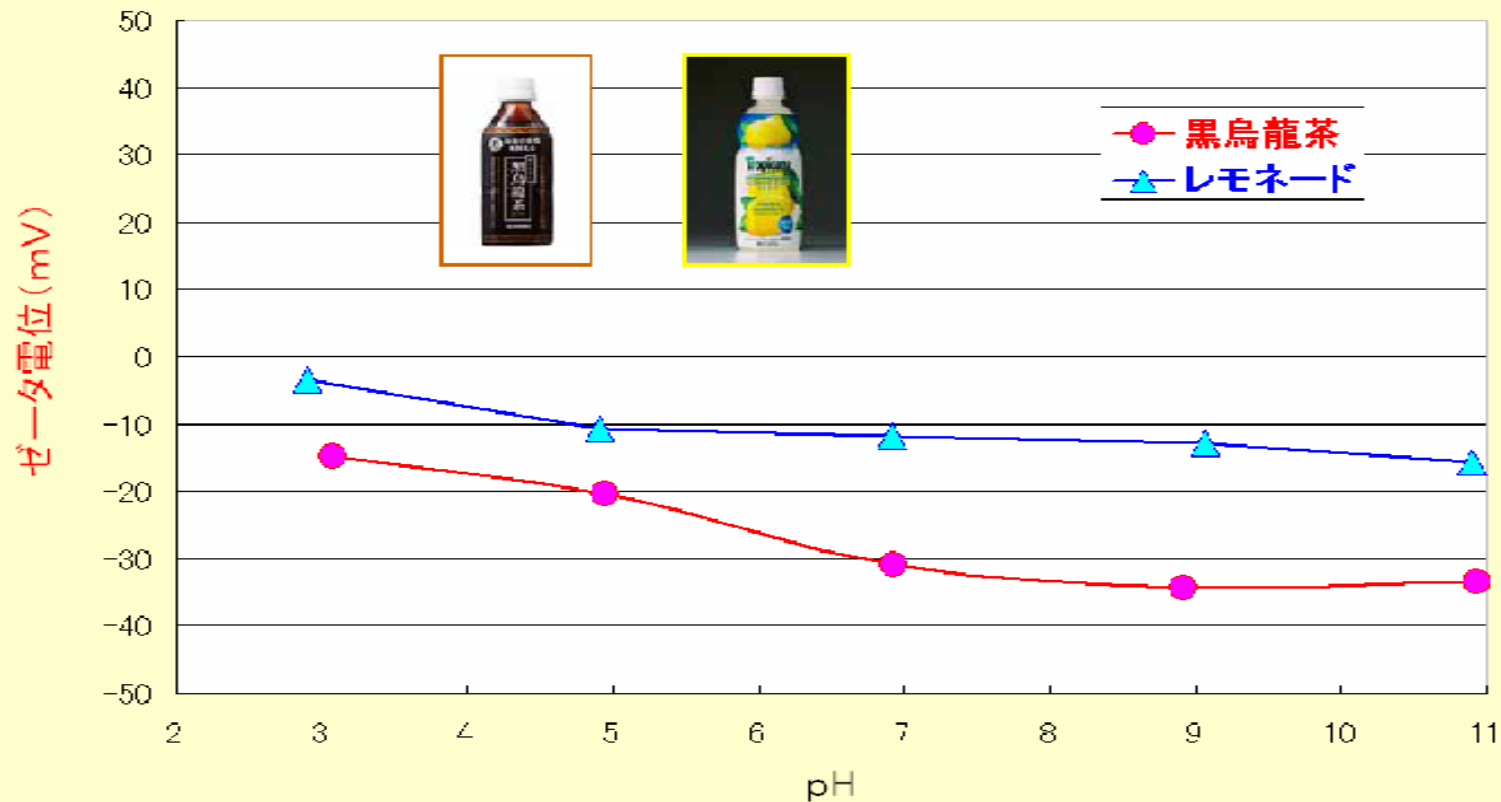
牛乳(10倍希釈)のpHタイトレーション

牛乳のゼータ電位のpH依存性



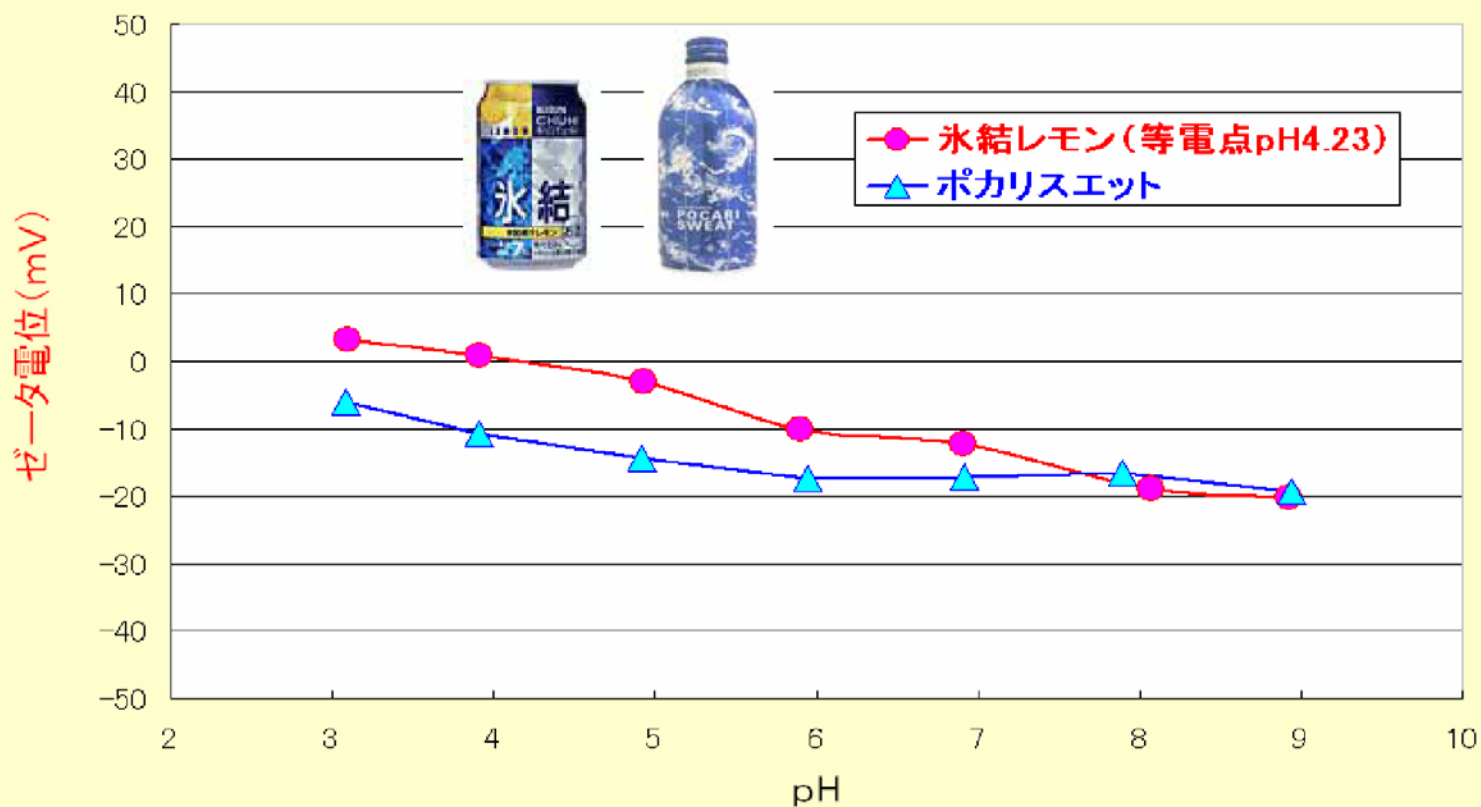
烏龍茶と清涼飲料のpHタイトレーション

烏龍茶とレモネードのゼータ電位のpH依存性

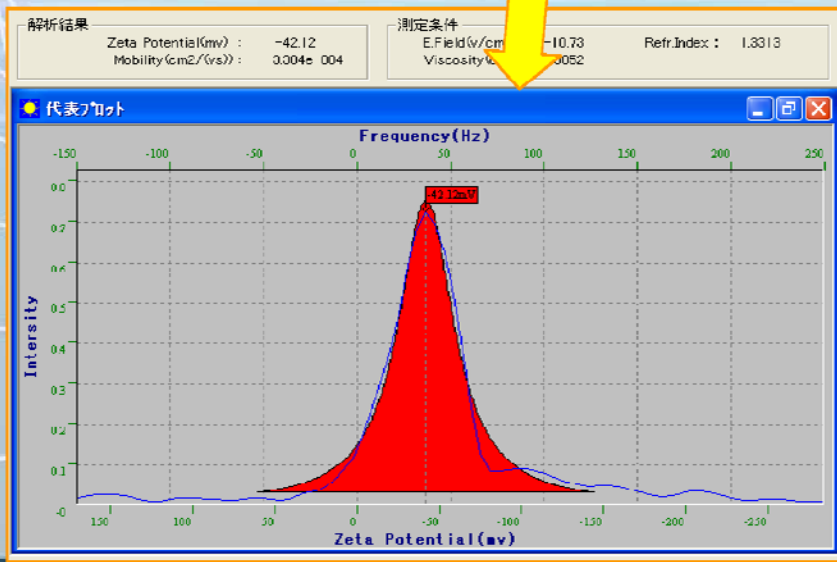


氷結レモンとポカリスエットのpHタイトレーション

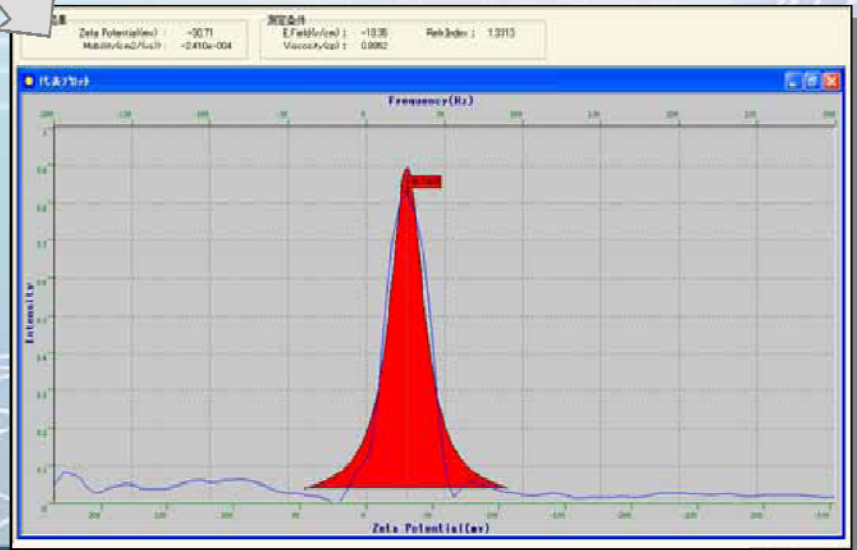
氷結レモンとポカリスエットのゼータ電位のpH依存性



プリンタ用インクのゼータ電位



■ プリンタ用インク(Yellow)原液のゼータ電位



■ プリンタ用インク(Black)原液のゼータ電位

プリンタ用カラーインクのゼータ電位

●プリンタ用インクの測定

材料メーカーだけでなくプリンタを製造するメーカーもゼータ電位を測定。

1)各色でゼータ電位の値が異なる



それぞれの色で安定させる事が重要

2)分散した状態を保つことが重要



凝集し固まると、インクジェット等では噴射できなくなり、色ムラにつながる

製品寿命、品質向上のための条件検討

各色の有機顔料のゼータ電位

