J. Jpn. Soc. Soil Phys.
土壌の物理性
No. 145 p.11 ～ 20 (2020)

講　座
Lectures

土壌中における溶質の吸着移動現象の基礎理論
III. 協同吸着・多層吸着・選択係数

石黒宗秀 [1]

Basic theories of solute transport and adsorption in soils,
III. Multilayer adsorption, cooperative adsorption and selectivity coefficient

Munehide ISHIGURO[1]

1. はじめに

固体表面の 1 吸着サイトに 1 分子が直接吸着し，隣接する吸着分子間に相互作用が無い，単純な場合の吸着式が、前回紹介したラングミュア吸着式であった．ここでは、吸着分子同士が相互作用を及ぼす場合や，表面の 1 層目だけでなく、2 層目以上の吸着を示す場合の吸着式とその理論について記述する．

複数の吸着分子が互いに引力を及ぼし合う場合は，吸着が進行しやすくなる．特に，分子が多数で集団を形成して吸着する場合を協同吸着と言う．この現象を例えて言えば，1 人 1 人の力は弱くても，大衆扇動によって強大な権力を形成するファシズムのように，ひとつひとつの力は弱くても，集団で協同的に急激に吸着が進行するのである（早川 · Kwak, 1985）．このような吸着反応を表現する吸着式として，ヒルの式，Zhu and Gu の式，横相互作用のモデルを紹介する．ヒルの吸着式は，質量作用の法則あるいはボルツマン分布の式から導かれる．Zhu and Gu の式は，質量作用の法則あるいはラングミュアの式を基本とする競合吸着の式から導かれる．横相互作用のモデルは，ボルツマン分布の式から導かれる．

多層吸着は，固体表面へのガスの吸着や溶液中の固体上への表面沈殿に見られる．多層吸着には BET 吸着式が良く利用される．1 層目の吸着は，固体表面と吸着分子の相互作用，2 層目以降の吸着は，吸着分子間の相互作用としてボルツマン分布を用いてモデル化される．Brunauer Emmett Teller（BET）の吸着式は，粘土鉱物の比表面積測定に良く用いられる．

選択係数は，競合する 2 種類のイオンの土壌への吸着力の相違を見たり，吸着量を推定する際に用いられる．選択係数は，質量作用の法則あるいはラングミュアの式を基本とする競合吸着の式から導かれる係数である．

[1]Hokkaido University, Kita 9, Nishi 9, Sapporo, 600-8589, Japan. Corresponding author: 石黒宗秀，北海道大学.
2020 年 2 月 19 日受稿　2020 年 3 月 15 日受理

2. 協同吸着

2.1 ヒルの吸着式

複数の分子が，集団で固体表面に吸着する場合を，協同吸着と呼ぶ．界面活性剤の腐植物質への吸着や（Yee et al., 2006），酸素分子の赤血球中ヘモグロビンへの吸着（早川 · Kwak, 1985）がこの例として挙げられる．ある濃度になると，集団を形成して急激な吸着が進行する特徴がある吸着現象である．界面活性剤は，親水基と疎水基を持つ（Fig. 1），水にも油にも溶解する両親媒性物質で，疎水基同士が水中で疎水性相互作用により集合しやすい性質があるため，協同吸着を起こしやすい．界面活性剤は，農薬の展着剤，肥料の固結防止剤，洗剤等として利用され，また，土壌中の腐植物質も天然の界面活性剤であり，名前の通り界面の性質に大きな影響を及ぼす物質である（Ishiguro and Koopal, 2016）．

協同吸着現象には，ヒルの式を適用してその協同性を評価することが多い．吸着物質 A と吸着サイト S は，次の関係式で表せる．

$$S + nA \rightleftarrows SA_n \qquad (1)$$

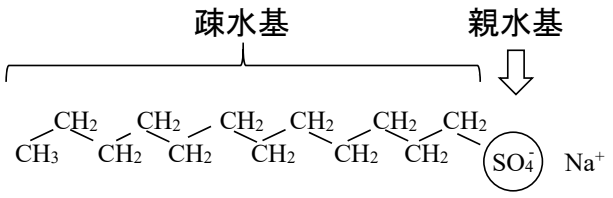


Fig. 1　(a) 界面活性剤の模式図（ドデシル硫酸ナトリウム）.

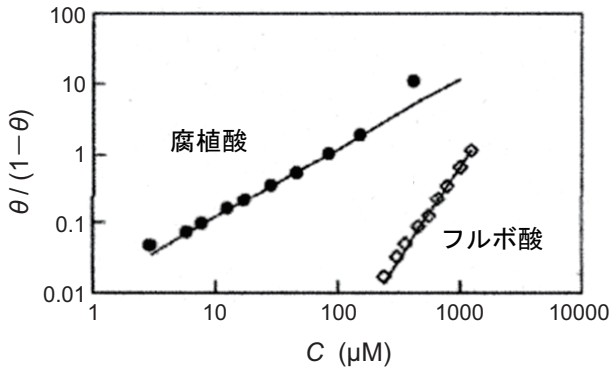


Fig. 2 カチオン性界面活性剤のフルボ酸および腐植酸への吸着における界面活性剤濃度 C と $\theta/(1-\theta)$ の関係．直線は，ヒルの式による計算値（Yee et al., 2006 を改変）．

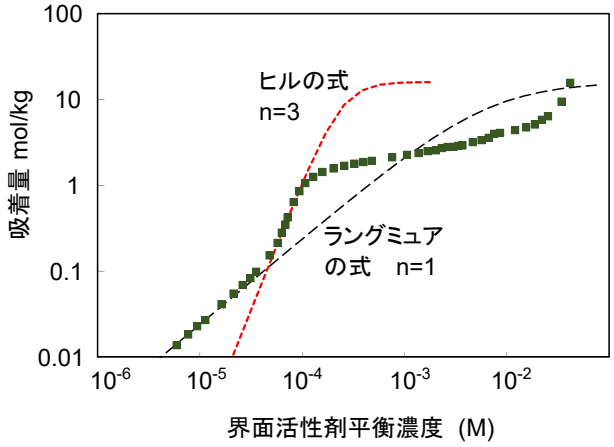


Fig. 3 カチオン性界面活性剤（デシルピリジニウムクロライド）のアニオン性高分子（ナトリウムポリスチレンスルホネート）への吸着等温線（Ishiguro and Koopal, 2009 のデータを使用）．

ここで，n は集団となる個数，A_n は吸着した A の集合体を表す．質量作用の法則により，次式を得る．

$$K = \frac{a_a}{a_S a^n} \tag{2}$$

ここで，K は平衡定数，a_a は吸着集合体の吸着サイトにおける活量，a_S は空き吸着サイトの活量，a は溶液中の分子 A の活量で，低濃度においてはほぼ溶液中濃度 C に等しい． a_a と a_S は，近似的に次式で示される．

$$a_a = \Gamma/n \tag{3}$$

$$a_S = (\Gamma_{max} - \Gamma)/n \tag{4}$$

ここで，Γ は濃度 C における分子 A の吸着量，Γ_{max} は最大吸着量を表す．したがって，（2）式は

$$K = \frac{\Gamma}{(\Gamma_{max} - \Gamma)C^n} \tag{5}$$

となる．この式を書き直すと，次のヒルの式となる．

$$\frac{\Gamma}{\Gamma_{max}} = \theta = \frac{KC^n}{1 + KC^n} \tag{6}$$

あるいは

$$\frac{\theta}{1-\theta} = KC^n \tag{7}$$

（7）式の両辺を対数にして，次式を得る．

$$\log \frac{\theta}{1-\theta} = n \log C + const. \tag{8}$$

この式から，$\theta/(1-\theta)$ vs C の図を両対数目盛で描いた線の傾きが，集団数 n となる．Fig. 2 に，カチオン性界面活性剤のフルボ酸と腐植酸への吸着例を示す（Yee et al., 2006）．両対数グラフ中で，直線状になることがわかる．フルボ酸では，$n = 2.69$ と傾きが大きいのに対し，腐植酸では $n = 1$ で緩やかな傾きとなっている．（6），（7）式で表されるヒルの式は，吸着率を表す式なので，最大吸着量は実測により求める必要がある．

Fig. 3 に，カチオン性界面活性剤のアニオン性高分子への吸着等温線を示す．前前回の「I. いろいろな吸着式」3.1 単層吸着の式および前回の「II. ラングミュアの吸着式」2.5 分配係数で述べたと同じように，両対数の図上では，吸着物質濃度が低濃度領域において，吸着等温線の傾きがヒルの式の n の値となる．この例の場合，最も低濃度側において界面活性剤分子が独立に吸着するため傾きが 1 のラングミュアの式に一致し，濃度が上昇すると傾きが大きくなり（$n = 3$）ヒルの式が適用出来て，協同吸着が生じていることがわかる．更に吸着が進むと吸着サイトが減少するため傾きが小さくなる．ここで用いられた界面活性剤は，炭素が 10 個の直鎖状であるが，炭素が 16 個の直鎖状界面活性剤を用いると，相互作用がより強くなり，その吸着等温線は更に急な勾配を示す（$n = 8$）（Ishiguro and Koopal, 2009）．

（7）式は，前回示したのと同様に，次のボルツマン分布の式を用いても導出できる．

$$\frac{\theta}{1-\theta} = \exp\left(\frac{-\varepsilon_S}{k_B T}\right) \tag{9}$$

ここで，ε_S は吸着したサイトと空きサイトのエネルギー差，k_B はボルツマン係数，T は絶対温度を示す．ボルツマン分布は，吸着サイトと空きサイトの割合をエネルギー状態の差で表せるため，（9）式が得られる．溶液中で 1 分子は化学ポテンシャル μ のエネルギーを持ち，吸着した 1 分子はエネルギー ε を持つとすると，協同吸着では n 分子吸着するから，（9）式中の ε_S は，次の式で表せる．

$$\varepsilon_S = n(\varepsilon - \mu) \tag{10}$$

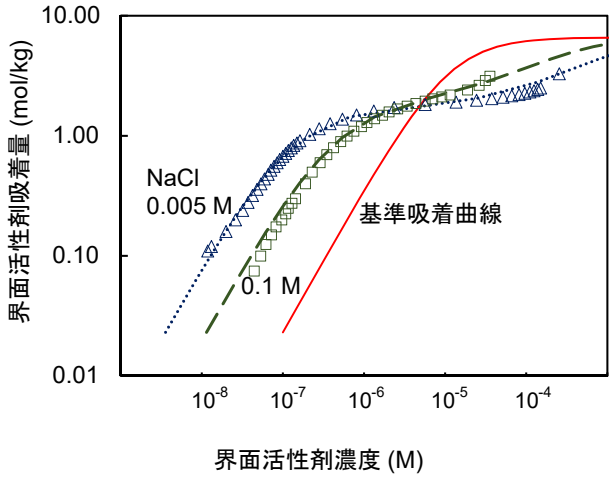


Fig. 4　腐植酸へのカチオン性界面活性剤の吸着等温線の実測値（△ 0.005 M NaCl，□ 0.1 M NaCl）とヒル・ドナンモデル計算値（⋯ 0.005 M NaCl，−−− 0.1 M NaCl）の比較．基準吸着曲線は，ドナン電位 $\Psi_D = 0$ における計算値．（Ishiguro and Koopal 2011 を改変).

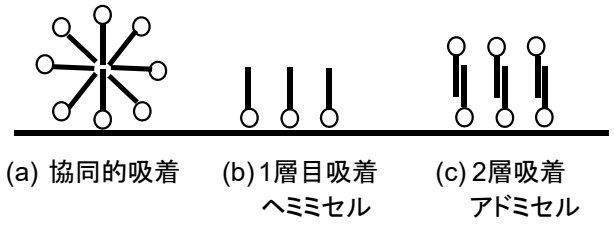


Fig. 5　親水性固体表面への界面活性剤の吸着の概略図.

したがって（9）式は，次のヒルの式になる．

$$\frac{\theta}{1-\theta} = \exp\left(\frac{-n(\varepsilon-\mu)}{k_B T}\right) = (K'C)^n \qquad (11)$$

ここで，K' は定数で，$\mu = k_B T \ln C + f(T)$ の関係を用いた．$f(T)$ は T の関数である（大井ら, 2000a; b）．$n > 1$ の場合がヒルの式だが，$n = 1$ と $n < 1$ も含めて，この式は，ラングミュア・フロインドリッヒ・ヒル式と呼ばれる．$n < 1$ に限定されれば，フロインドリッヒ式と呼ばれる．$n = 1$ でラングミュア式となる．$n < 1$ だと，複数の吸着サイトに 1 分子が吸着する場合か，多種類の吸着エネルギーを持つ不均一な吸着サイトへの吸着の場合であり，吸着等温線の傾きは，ラングミュア式より緩やかになる．

Ishiguro and Koopal（2011）は，吸着サイトの電位の影響を明示するために，ヒルの吸着式にドナンモデルを適用し，カチオン性界面活性剤の腐植物質への吸着を評価している．ドナン電位 ψ_D を用いると，（11）式中の C は次式で表せる．

$$C = C_b \exp\left(\frac{-\nu e \psi_D}{k_B T}\right) \qquad (12)$$

ここで，C はドナン相（吸着相）中の界面活性剤濃度，C_b はバルク溶液中の界面活性剤濃度，ν は電荷符号を含む界面活性剤の価数，e は電気素量を表す．Fig. 4 に，カチオン性界面活性剤の腐植酸への吸着等温線の実測値と，ヒル・ドナンモデルによる計算値を示す．ここで，ドナン電位は，ドナン相の比体積とドナン相の電荷密度を用いて記述される腐植酸の経験式から求められている．NaCl 濃度が 0.005 M と 0.1 M におけるモデル計算値は，実測値に良く一致するように選んだ同一の K' と $n = 1.23$ を用いて求めた．この K' と n を用いた $\psi_D = 0$ における基準吸着曲線も図示している．吸着等温線が交差している点は，腐植酸の負電荷と吸着したカチオン性界面活性剤の正電荷がちょうど中和した電荷ゼロ点に対応する．電荷ゼロ点より界面活性剤濃度が小さい領域では，静電気力は界面活性剤に対して引力だが，電荷ゼロ点より界面活性剤濃度が大きな領域では静電気力は反発力となる．NaCl 濃度が高くなると，電場の影響が弱くなるため，ψ_D の絶対値が小さくなり，交差点より界面活性剤濃度が低い領域で吸着量が相対的に減少し，交差点より高い界面活性剤濃度領域で吸着量が相対的に増加している．この様に，ψ_D の影響が明瞭に表れている．

2.2 2 段吸着モデル

界面活性剤が，親水性固体表面に，2 相にわたって吸着する場合に，2 段吸着モデルが適用される．1 層目は，親水基を固体表面に向け疎水基を外側に向けて吸着する（ヘミミセル）（Fig. 5（b））．その後，集団で一気に吸着する場合は，Fig. 5（a）のような集団を形成して吸着する．1 層目に吸着した界面活性剤の疎水基の上に，疎水基側を向けて界面活性剤が吸着する（アドミセル）場合も考えられる（Fig. 5（c））．

Zhu and Gu（1989; 1991）は，1 層目に吸着した界面活性剤に，$n-1$ 個の界面活性剤が集合して，最終的に 1 吸着サイトに n 個吸着するモデル（Fig. 5（a））を提案した．1 層目の反応式は次式となる．

$$S + A \rightleftarrows S - A \qquad (13)$$

$$K_1 = \frac{a_1}{a_S a} \qquad (14)$$

ここで，K_1 は平衡定数，a_1 は 1 層目に吸着した界面活性剤の活量，a_S は空き吸着サイトの活量，a は界面活性剤の溶液中の活量である．

次の段階では，$n-1$ 個の界面活性剤が同時に吸着して次式の反応が進行する．

$$S - A + (n-1)A \rightleftarrows S - A_n \qquad (15)$$

$$K_2 = \frac{a_n}{a_1 a^{n-1}} \qquad (16)$$

ここで，K_2 は平衡定数，a_n は n 個の集団となって吸着し

た界面活性剤の活量である．界面活性剤溶液が希薄な場合，界面活性剤の活量 a は，その濃度 C に等しいとみなせる．1 層目の吸着サイト数を Γ_1，n 個の集団の吸着サイト数を Γ_n，空いている吸着サイト数を Γ_S とすると，（14）式および（16）式は，次の様になる．

$$K_1 = \frac{\Gamma_1}{\Gamma_S C} \tag{17}$$

$$K_2 = \frac{\Gamma_n}{\Gamma_1 C^{n-1}} \tag{18}$$

界面活性剤の吸着量 Γ は，次式となる．

$$\Gamma = \Gamma_1 + n\Gamma_n \tag{19}$$

界面活性剤の最大吸着量 Γ_{max} は，次式となる．

$$\Gamma_{max} = n(\Gamma_S + \Gamma_1 + \Gamma_n) \tag{20}$$

（17）～（20）式を用いて，次式を得る．

$$\frac{\Gamma}{\Gamma_{max}} = \frac{K_1 C\left(\frac{1}{n} + K_2 C^{n-1}\right)}{1 + K_1 C(1 + K_2 C^{n-1})} \tag{21}$$

この式のシリカゲルへの適用例を Fig. 6 に示す．界面活性剤濃度が増加すると，界面活性剤分子が 1 個ずつ吸着する段階から集団で吸着して急激に吸着量が増大する段階に移行している．

（21）式は，前回の「II. ラングミュアの吸着式」の，競合吸着の場合の式（前回の（30）式）からも求めることが可能で，次の様に書き直せる．[注)]

$$\frac{\Gamma}{\Gamma_{max}} = \frac{K_1 C + nK_2' C^n}{n(1 + K_1 C + K_2' C^n)} \tag{22}$$

ここで，K_2' は次の反応の平衡定数である．

$$S + nA \rightleftarrows SA_n \tag{23}$$

$$K_2' = \frac{a_n}{a_S a^n} \tag{24}$$

吸着サイトに水素イオンが競合吸着して pH の影響を受ける場合は，（22）式に水素イオン吸着の項を加えて，次式となる．

$$\frac{\Gamma}{\Gamma_{max}} = \frac{K_1 C + nK_2' C^n}{n(1 + K_H C_H + K_1 C + nK_2' C^n)} \tag{25}$$

ここで，K_H は水素イオンの吸着の平衡定数，C_H は水素イオン濃度である．

注）前回の「II. ラングミュアの吸着式」の，競合吸着の場合の式は，次式で表される．

$$\theta_i = \frac{K_i C_i}{1 + \sum_i K_i C_i} \quad \text{(注 1)}$$

ここで θ_i は全サイトに対する分子 i の吸着したサイトの割合，K_i は分子 i の吸着平衡定数，C_i は分子 i の平衡濃度である．今回の界面活性剤の吸着では，1 個吸着する場合（（13）式）と n 個吸着する場合（（23）式）の競合と考えると，次式となる．

$$\theta_i = \frac{K_1 C + K_2' C^n}{1 + K_1 C + K_2' C^n} \quad \text{(注 2)}$$

協同吸着で n 個がまとまって 1 サイトに吸着するため，濃度の n 乗の項が含まれる点が（注 1）式と異なる．この式は，吸着サイト数についての記述であるため，吸着物質数の割合に直した式が（22）式である．つまり，協同吸着では 1 吸着サイトに n 個含まれるために，分子第 2 項に n を乗じ，分母である全吸着サイト項を n 倍して最大吸着量に直している．（22）式は，（17），（19），（20），（24）式を用いても求められる．

2.3 横相互作用のモデル

界面活性剤その他に見られる協同吸着は，隣り合う吸着した物質間の横相互作用によって引き起こされる．溶液中に溶存している分子と溶媒分子が同じ大きさで，固体平面に吸着する場合の横相互作用について考えよう．隣接する分子間には引力が働き，吸着分子と吸着サイトの間にも引力が働いている．吸着分子が溶媒分子と置き代わって溶液中に出て行く場合の，置き代わった後と前のエネルギーの差 $\Delta\varepsilon$ を，

$$\Delta\varepsilon = \Delta\varepsilon_n + \Delta\varepsilon_t \tag{26}$$

と表す．ここで，$\Delta\varepsilon_n$ 縦方向相互作用のエネルギー差，$\Delta\varepsilon_t$ は横方向相互作用のエネルギー差である．Fig. 7 に示す様に，分子が z 個の分子に横方向に囲まれている場

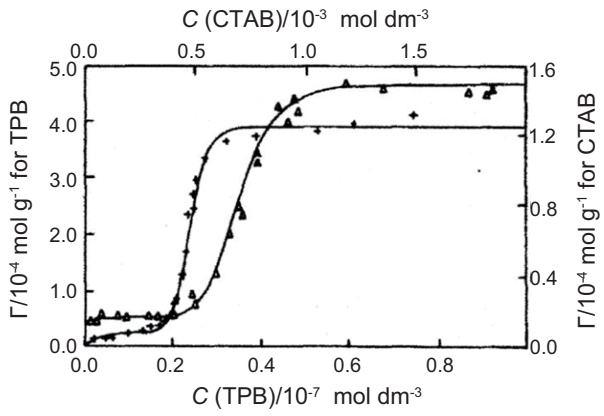


Fig. 6 シリカゲルへのカチオン性界面活性剤吸着の測定値と，Zhu and Gu の (21) 式の適用例．臭化セチルメチルアンモニウム (CTAB；▲) と臭化テトラデシルピリジニウム (TPB；＋)．(Zhu and Gu, 1991)

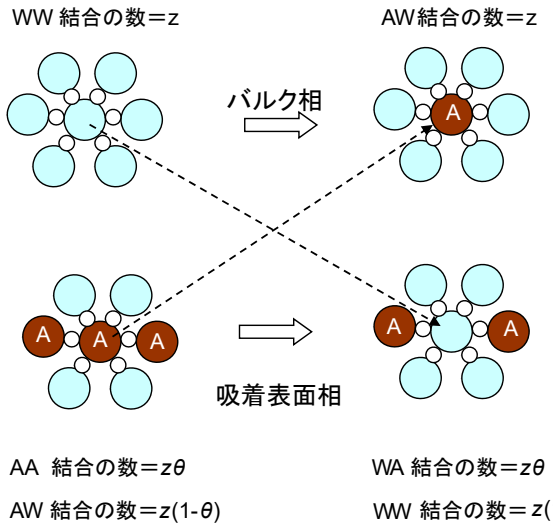


Fig. 7　吸着分子 A の脱離前後の配置と横相互作用の割合．z 個（図中では 6 個）の分子に囲まれていた吸着分子 A が，離脱してバルク相に移動し，バルク相の溶媒分子 W と入れ替わる．θ は分子 A の吸着率（大井ら，2000b の図を改変）．

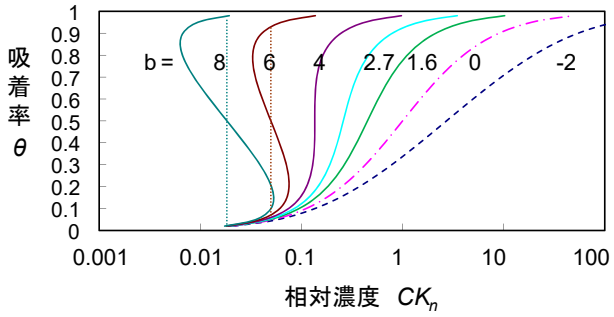


Fig. 8　横相互作用を加えた吸着式 (30) 式を用いて計算した吸着等温線．$b>0$ は横相互作用が引力の場合．$b<0$ は横相互作用が反発力の場合．縦方向の直線は，協同吸着による相転移を表す．

合を考える．吸着分子 A が離脱してバルク相に移動し，バルク相中の溶媒分子 W と入れ替わる．その際の分子 A の吸着率を θ とすると，吸着状態にある分子 A に隣接する分子 A の個数は $z\theta$，隣接する分子 W の個数は $z(1-\theta)$ である．同様に，吸着サイトの中心にあった分子 A が離脱して分子 W に置き代わった後の，分子 W に隣接する分子 A の個数は $z\theta$，隣接する分子 W の個数は $z(1-\theta)$ である．バルク相において，置き代わる前の分子 W を囲む分子 W の個数は z，離脱した分子 A を囲む分子 W の個数は z である．したがって，$\Delta\varepsilon_t$ は，

$$\begin{aligned}\Delta\varepsilon_t &= z(\varepsilon_{AW}-\varepsilon_{WW})+z\theta(\varepsilon_{AW}-\varepsilon_{AA})\\ &\quad +z(1-\theta)(\varepsilon_{WW}-\varepsilon_{AW})\\ &= z\theta(2\varepsilon_{AW}-\varepsilon_{AA}-\varepsilon_{WW})\\ &= 2k_BT\chi\theta\end{aligned} \tag{27}$$

$$\chi = \frac{0.5z(2\varepsilon_{AW}-\varepsilon_{AA}-\varepsilon_{WW})}{k_BT} \tag{28}$$

ここで，$\varepsilon_{AW}, \varepsilon_{AA}, \varepsilon_{WW}$ はそれぞれ下付添え字で表した分子間の相互作用エネルギーを表す．ボルツマン分布の（9）式と次の（29）式を用いて，（30）式を得る．

$$\varepsilon_S = -\Delta\varepsilon - \mu \tag{29}$$

$$\begin{aligned}\frac{\theta}{1-\theta} &= C\exp\left(\frac{\Delta\varepsilon}{k_BT}\right)\\ &= C\exp\left(\frac{\Delta\varepsilon_n}{k_BT}\right)\exp\left(\frac{\Delta\varepsilon_t}{k_BT}\right)\\ &= CK_n\exp(2\chi\theta) = CK_n\exp(b\theta)\end{aligned} \tag{30}$$

$$b = 2\chi \tag{31}$$

ここで，K_n は縦方向相互作用の吸着平衡定数である．$\Delta\varepsilon$ は吸着分子が溶媒分子と置き代わって溶液中に出て行く場合の，置き代わった後と前のエネルギーの差であるから，（29）式左辺の，吸着したサイトと空きサイトのエネルギー差 ε_S に当てはめる際には，$\Delta\varepsilon$ の前にマイナスが付けられることに注意しよう．（30）式から計算される吸着等温線を，Fig. 8 に示す．$b>0$ において，横相互作用が引力で，b が大きくなるほど引力が大きくなり，吸着が進行しやすく急勾配となる．図中の $b=6,8$ における縦の点線は，横相互作用の強い引力のため急な吸着が進行して相転移が生じる位置を示している．$b<0$ は横相互作用が反発力の場合で，b が小さくなるほど吸着が進みにくく勾配が緩やかになる（大井ら, 2000b）．

Mehrian et al.（1993）は，カオリナイト粘土へのカチオン性界面活性剤吸着に対して，横相互作用を取り入れた 2 層吸着モデルを提案した．低濃度では，Fig. 5（b）の 1 層目吸着が生じ，濃度上昇とともに 2 層目の吸着が進行して Fig. 5（c）の形になるモデルである．1 層目の吸着率を θ_1，2 層目の吸着率を θ_2，全体の吸着率を $\theta=\theta_1+\theta_2$，θ_1 と θ_2 の最大吸着率を 1，θ の最大吸着率を 2 とする．ここで，「II. ラングミュアの吸着式」2.2 ラングミュア式の物理的意味，で記したと同じように，各層の吸脱着速度から平衡を考えて式を求める．1 層目の吸着速度は，空きサイトの割合 $1-\theta_1$ と濃度 C に比例する．1 層目の脱着速度は，2 層目に吸着した分子が脱着を妨げるため，1 層目のみに吸着している割合 $\theta_1-\theta_2$ に比例する．したがって，次の式を得る．

$$\frac{\theta_1-\theta_2}{1-\theta_1} = K_1C \tag{32}$$

平衡定数 K_1 は，吸着エネルギーを用いて，

$$K_1 = \exp\left(\frac{\Delta\varepsilon_{n1}+\Delta\varepsilon_{t1}}{k_B T}\right) = K_{n1}\exp\left(\frac{\Delta\varepsilon_{t1}}{k_B T}\right) = K_{n1}\exp(b_1\theta_1) \tag{33}$$

となる．ここで，K_{n1} は，1 層目の吸着サイトと吸着物質の間の縦結合のエネルギーに関する平衡定数である．この式の左辺指数項が横相互作用の項になる．2 層目の吸着速度は，2 層目の空きサイト割合 $\theta_1-\theta_2$ と濃度 C に比例する．2 層目の脱着速度は，2 層目の吸着割合 θ_2 に比例するから，同様にして 2 層目の次式を得る．

$$\frac{\theta_2}{\theta_1-\theta_2} = K_2 C \tag{34}$$

$$K_2 = \exp\left(\frac{\Delta\varepsilon_{n2}+\Delta\varepsilon_{t2}}{k_B T}\right) = K_{n2}\exp\left(\frac{\Delta\varepsilon_{t2}}{k_B T}\right) = K_{n2}\exp(b_2\theta_2) \tag{35}$$

ここで，K_{n2} は，2 層目の吸着物質とその下の 1 層目に吸着している物質の間の縦結合のエネルギーに関する平衡定数である．2 層目においても横相互作用の項が加えてある．

3. 多層吸着；Brunauer Emmett Teller（BET）吸着式

2 層目以降も吸着が進行する多層吸着は，ガスの固体表面への吸着や，固液界面における固体への表面沈殿現象で認められる．これらの場合，1 層目の吸着と 2 層目以降の吸着のエネルギーが異なり，2 層目以降は吸着分子同士の吸着となる．1 層目の固体表面と吸着分子の結合エネルギーを ε_1^0，2 層目以降の吸着分子 2 個の間の結合エネルギーを ε_L^0 と置く．ここでは，横相互作用は考えないこととする．結合エネルギーは正の値と考えるので，結合した後のエネルギー状態はそれぞれを負にした値だけ低下する．（10）式に示したように，吸着によって，溶液中の分子 1 個の持つ化学ポテンシャル μ が失われるため，1 分子吸着するときに変化するエネルギーは，1 層目の吸着では $\varepsilon_1 = -\varepsilon_1^0-\mu$，2 層目以降の吸着では $\varepsilon_L = -\varepsilon_L^0-\mu$ となる．また，1 層吸着したサイトと空きサイトのエネルギー差は ε_1，$i+1$ 層吸着したサイトと i 層吸着したサイト（i は自然数）のエネルギー差は ε_L だから，i 層吸着したサイトと空きサイトのエネルギー差 ε_i は，

$$\varepsilon_i = (\varepsilon_1-\varepsilon_L)+i\varepsilon_L \tag{36}$$

となる．したがって，空きサイト数を Ω_0，i 層吸着したサイト数を Ω_i とすると，ボルツマン分布の（9）式と同様にして，次式を得る．

$$\frac{\Omega_i}{\Omega_0} = \exp\left(\frac{-\varepsilon_i}{k_B T}\right) \tag{37}$$

したがって，空きサイトも含めた全吸着サイト Ω は，次の様になる．

$$\frac{\Omega}{\Omega_0} = 1+\sum_{i=1}^{\infty}\exp\left(\frac{-\varepsilon_i}{k_B T}\right) = 1+\exp\left(\frac{-(\varepsilon_1-\varepsilon_L)}{k_B T}\right)\times\sum_{i=1}^{\infty}\exp\left(\frac{-i\varepsilon_L}{k_B T}\right) = 1+c\sum_{i=1}^{\infty}x^i = \frac{1-x+cx}{1-x} \tag{38}$$

$$\because \quad \sum_{i=1}^{\infty} i x^i = \frac{x}{(1-x)^2}$$

ここで，

$$c = \exp\left(\frac{-(\varepsilon_1-\varepsilon_L)}{k_B T}\right) = \exp\left(\frac{\varepsilon_1^0-\varepsilon_L^0}{k_B T}\right) \tag{39}$$

$$x = \exp\left(\frac{-\varepsilon_L}{k_B T}\right) = \exp\left(\frac{\varepsilon_L^0+\mu}{k_B T}\right) \tag{40}$$

である．全吸着分子数を N とすると，（38）式を用いて次式を得る．

$$\frac{N}{\Omega_0} = c\sum_{i=1}^{\infty} i x^i = \frac{cx}{(1-x)^2} \tag{41}$$

$$\because \quad \sum_{i=1}^{\infty} i x^i = \frac{x}{(1-x)^2}$$

（38）式と（41）式を用いて，各吸着サイトを平均した吸着分子数 θ は，次式となる．

$$\theta = \frac{N}{\Omega} = \frac{cx}{(1-x)(1-x+cx)} \tag{42}$$

この吸着式を Brunauer Emmett Teller（BET）式と呼ぶ（大井ら, 2000a）．BET 式では，吸着は $x=1$ で無限大となる．これは，（40）式で $\varepsilon_L = 0$ になるとき，あるいは $\mu = -\varepsilon_L^0$ のとき，つまり溶液中の分子のエネルギー状態と吸着分子のエネルギー状態が等しくなるときである．このとき，溶液中の溶質は飽和濃度で，沈殿が形成される濃度になる．気体の吸着の場合は，飽和蒸気圧に対応する．溶質濃度に対応する活量 a の化学ポテンシャル μ と，飽和濃度に対応する活量 a_{sat} の化学ポテンシャル μ_{sat} は次式となる．

$$\mu = \mu_0 + k_B T \ln a \tag{43}$$

$$\mu_{sat} = \mu_0 + k_B T \ln a_{sat} \tag{44}$$

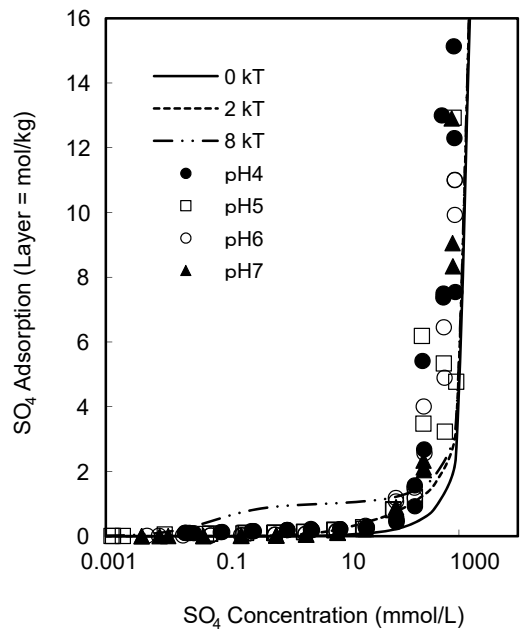


Fig. 9　硫酸イオンのアロフェン質火山灰土への吸着等温線．飽和濃度近くで表面沈殿が生じて多層吸着が始まり，急激な吸着量の増加が観測される．曲線は BET 吸着式による計算結果．$0\,kT$，$2\,kT$，$8\,kT$ は，1 層目の結合エネルギーと 2 層目の結合エネルギーの差を示す（Ishiguro et al., 2006 の図を改変）．

ここで，μ_0 は標準化学ポテンシャルである．$\mu_{\rm sat} = -\varepsilon_{\rm L}^0$ であることと，化学ポテンシャルの関係を用いて（40）式を書き直すと，次式を得る．

$$\begin{aligned} x &= \exp\left(\frac{\varepsilon_{\rm L}^0 + \mu}{k_{\rm B}T}\right) \\ &= \exp\left(\frac{-(\mu_0 + k_{\rm B}T\ln a_{\rm sat}) + (\mu_0 + k_{\rm B}T\ln a)}{k_{\rm B}T}\right) \\ &= \frac{a}{a_{\rm sat}} \end{aligned} \tag{45}$$

この式を用いて，BET 式から活量あるいは濃度と多層吸着の関係を計算できる．

Fig. 9 に，多層吸着の例を示す．図中の曲線は，BET 吸着式の計算結果を示す．（39）式中の，1 層目の結合エネルギー ε_1^0 と 2 層目以降の結合エネルギー $\varepsilon_{\rm L}^0$ の差が大きい $8\,kT$ では，1 層目の結合エネルギーが大きいため，低濃度から 1 層目吸着が開始される．1 層目の結合エネルギーが小さくなり，その差が小さくなるにつれて吸着の開始濃度が大きくなることがわかる．図の目印点は，アロフェン質火山灰土への硫酸イオンの多層吸着の実測値を示す．前回に記したように，Na_2SO_4 溶液を加えると，火山灰土の正電荷部分に硫酸イオンが吸着するのだが，Na_2SO_4 の沈殿が生じる飽和濃度まで加えていくと，多層吸着が濃度上昇とともに進行することがわかる（Ishiguro et al., 2006）．

粘土鉱物等の粒子の比表面積測定に，BET 吸着式が良く適用される．窒素ガスの吸着等温線を測定し，それに BET 式を適用して 1 層目吸着量（$\theta = 1$）を求め，窒素 1 分子の専有面積 $= 0.162\ {\rm nm}^2$ として計算した表面積を “標準 BET 表面積” と呼んでいる（日本粘土学会編, 2009）．

4. 選択係数

土壌が負電荷を持ちそれと反対符号の電荷を持つ 2 種類のイオン A^{a+} と B^{b+} が存在する場合の吸着を考えよう．ここで，a，b はそれぞれのイオンの価数を表す．吸着反応の式を，次式で表すことにする．

$$bAX_a + aB^{b+} = aBX_b + bA^{a+} \tag{46}$$

ここで，X は，1 個の負電荷を持つ吸着表面を表す．この反応の平衡定数 $K_{\rm AB}$ は，

$$K_{\rm AB} = \frac{(BX_b)^a (A^{a+})^b}{(AX_a)^b (B^{b+})^a} \tag{47}$$

である．ここで，（　）は，それぞれの活量を表す．吸着表面の活量を求める方法が無いので，その部分は実際の個数の割合で表すと次式になる．

$$K_{\rm AB}^V = \frac{[BX_a]^a (A^{a+})^b}{[AX_a]^b (B^{b+})^a} \tag{48}$$

ここで，$K_{\rm AB}^V$ を，Vanselow の選択係数と呼ぶ．

A と B の価数が等価（$a = b$）のカチオンの場合は，次の関係で示されることが多い．

$$\frac{\{BX_a\}}{\{AX_a\}} = K_{\rm AB}^E \frac{\{B^{a+}\}}{\{A^{a+}\}} \tag{49}$$

ここで，$K_{\rm AB}^E$ は競合するイオンの価数が等価の場合の選択係数，{ } はその物質の電荷当量濃度である．B の溶液中の当量分率を α，B の吸着当量分率を β とすると，

$$\alpha = \frac{\{B^{a+}\}}{\{A^{a+}\} + \{B^{a+}\}} \tag{50}$$

$$\beta = \frac{\{BX_a\}}{\{AX_a\} + \{BX_a\}} \tag{51}$$

だから，（49）式は，次式となる．

$$\frac{1}{\beta} - 1 = \frac{1}{K_{\rm AB}^E}\left(\frac{1}{\alpha} - 1\right) \tag{52}$$

B の溶液中の当量分率 α を横軸，B の吸着当量分率 β を縦軸に取り，（52）式の関係を描くと Fig. 10 になる．この曲線を交換等温線と言う．選択係数が 1 なら，溶液

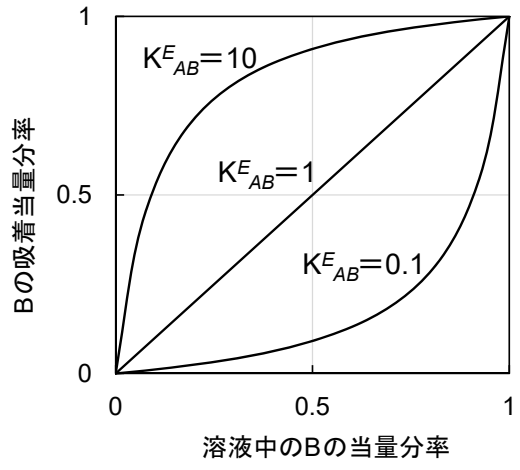


Fig. 10 価数が同じ 2 種のイオンの交換等温線と選択係数.

中の当量分率が吸着当量分率に等しい $\alpha=\beta$ の直線になり，A と B の吸着力が等しいことになる．この場合選択性が無いという．選択係数が 1 より大きければ，溶液濃度の比よりも吸着量の比が大きく，上に凸の曲線になる．B の吸着力が A より強く，B の選択性が高いと言う．選択係数が 1 より小さいと，交換等温線は下に凸になり，B の吸着力が A より弱く，B の選択性が低いと言う．等温線の形で示される選択性は，その溶質の移動現象に大きく影響する．これに関しては，次回に詳述する．

1 価カチオンの選択性は，以下のようにイオン半径の大きな順に高い傾向がある．

Cs^+（169 pm）＞ Rb^+（148 pm）＞ K^+（133 pm）＞ Na^+（90 pm）＞ Li^+（60 pm）

（ ）内は，半径を示し，1 pm＝ 10^{-12} m である．イオン半径が大きいほど水和半径が小さくなるため，吸着表面に接近しやすくなり，静電気的な吸着力が相対的に大きくなると考えられている．1 価のカチオンより，2 価のカチオンの方が，1 個のイオン当たりの電荷量が大きいため，一般的に選択性が高い傾向にある．交換等温線の実測例を Fig. 11 に示す．1 価のカチオン間では，全濃度が異なってもほとんど等温線が同じ（Fig. 11（a））だが，1 価と 2 価のカチオンでは，全濃度が異なると交換等温線が変化する（Fig. 11（b））．この変化は，（48）式の Vanselow の選択係数を一定と考えて概略が説明できる（日本粘土学会編, 2009）．

アニオンについても，アニオン交換樹脂の吸着選択性は，カチオンと同様にイオン半径の大きな順に高い傾向がある（Helfferich, 1962）．

I^-（216 pm）＞ Br^-（195 pm）＞ Cl^-（181 pm）＞ F^-（136 pm）

また, ゲータイトへの吸着選択性は, SO_4^{2-} ＞ Cl^- ＞ NO_3^- ＞ ClO_4^- の順であることが示されている（Maneepong and Wada，1991）．一方，ハイドロタルサイト様化合物の吸着選択性は，F^- ＞ Cl^- ＞ Br^- ＞ I^- と逆になっている．これは，非水和の裸のアニオンとの相互作用でイオン交換が行われているためと考えられる（Miyata, 1983）．イオンの吸着には，静電気力による吸着のみでなく，粘土層間への固定や粘土や腐植物質表面への化学結合のような特異的な強い吸着現象もあるため，常にイオン半径の大きな順に選択性が高くなるとは限らない．

（46）式で示したイオン交換反応が理想的な反応の場合は，（47）式の平衡定数は一定とみなせるが，（48）式で示される選択係数は，吸着量の項を活量で示せないこと，吸着は拡散二重層と固相表面の両方で生じる複雑な状態にあることから，選択性がほぼ無い場合以外は，一定値を取らない．Fig. 12 は，Mg と Ca の共存条件における Aridisol の選択係数 K^V_{MgCa} の例である．Ca の吸着分率の増加に伴って大きく変化し，2 桁以上小さな値になっている（Sposito, 1989）．

選択係数は，ラングミュアの式が成立する条件下で，前回に述べた競合吸着の場合の次の式を用いても導くことができる．

$$\frac{\theta_i}{\theta_{\mathrm{ref}}} = K_i C_i \tag{53}$$

ここで θ_i は全サイトに対する分子 i の吸着したサイトの割合，θ_{ref} は全サイトに対する空きサイトの割合，K_i は分子 i の吸着平衡定数，C_i は分子 i の平衡濃度である．分子 A と分子 B の競合を考えると，

$$\frac{\theta_{\mathrm{A}}}{\theta_{\mathrm{ref}}} = K_{\mathrm{A}} C_{\mathrm{A}} \tag{54}$$

$$\frac{\theta_{\mathrm{B}}}{\theta_{\mathrm{ref}}} = K_{\mathrm{B}} C_{\mathrm{B}} \tag{55}$$

だから，これらの式から次式を得る（大井ら, 2000b）．

$$\frac{\theta_{\mathrm{B}}}{\theta_{\mathrm{A}}} = \frac{K_{\mathrm{B}} C_{\mathrm{B}}}{K_{\mathrm{A}} C_{\mathrm{A}}} = K^L_{\mathrm{AB}} \frac{C_{\mathrm{B}}}{C_{\mathrm{A}}} \tag{56}$$

ここで，K^L_{AB} はラングミュアの式が成立する場合の選択係数である．（56）式は，（49）式と同じである．

主要記号リストと式番号

a	溶液中の分子の活量（2）（14）
a_{a}	吸着した集合分子の活量（2）
a_{S}	空き吸着サイトの活量（2）（14）
a_1	1 層目に吸着した分子の活量（14）
a_{sat}	飽和濃度に対応する活量（44）（45）
n	集団として吸着した分子の 1 集団当たりの個数（1）（2）
μ	溶液中で 1 分子の持つ化学ポテンシャル（10）（11）（29）（43）（45）
μ_{sat}	飽和濃度の化学ポテンシャル（44）

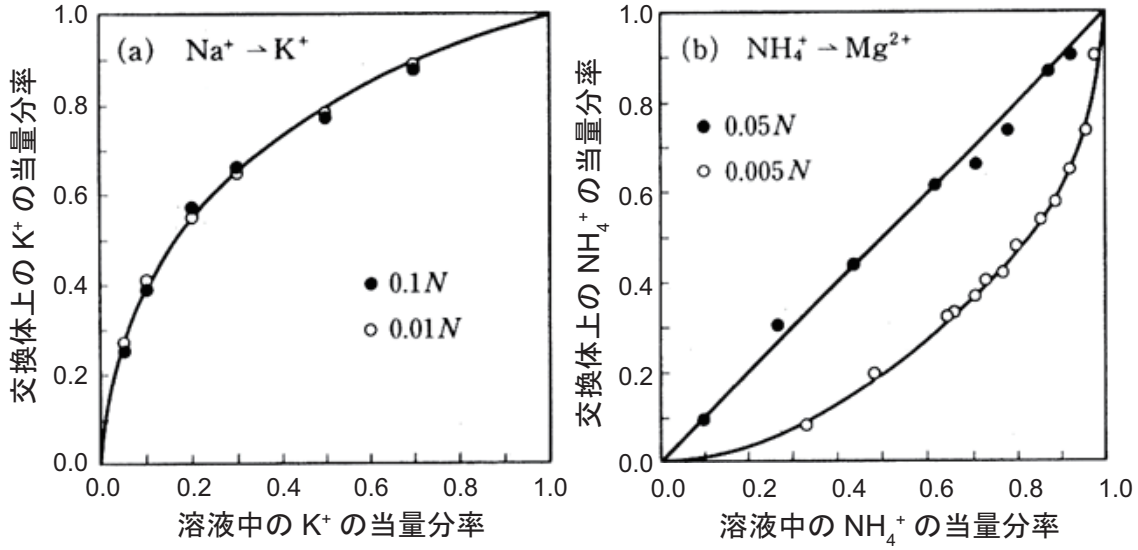


Fig. 11　モンモリロナイト質土壌の $Na^+ - K^+$ 交換等温線（Jensen and Babcock, 1973）（a）と，モンモリロナイトの $NH_4^+ - Mg^{2+}$ 交換等温線（Landelout et al., 1968）（b）（日本粘土学会編，2009）．

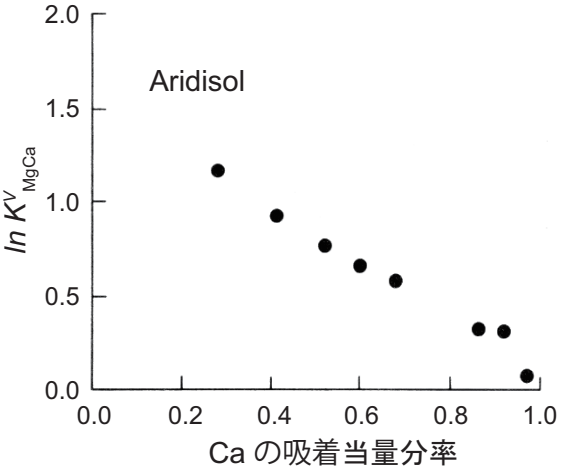


Fig. 12　Ca と Mg 共存下における選択係数 K^V_{MgCa} の吸着分率に伴う変化（Sposito, 1989）．

μ_0　標準化学ポテンシャル（43）～（45）

ε　吸着した 1 分子の持つエネルギー（10）（11）

ε_S　吸着したサイトと空きサイトのエネルギー差（9）（10）（29）

$\Delta\varepsilon$　吸着分子が溶媒分子と置き代わって溶液中に出て行く場合の，置き代わった後と前のエネルギーの差（26）（29）（30）

$\Delta\varepsilon_n$　置き代わった後と前の縦方向相互作用のエネルギー差（26）（30）

$\Delta\varepsilon_t$　置き代わった後と前の横方向相互作用のエネルギー差（26）（27）（30）

$\varepsilon_{AW}, \varepsilon_{AA}, \varepsilon_{WW}$　それぞれ下付添え字で表した分子間の相互作用エネルギー（27）（28）

ε_1^0　多層吸着における 1 層目の固体表面と吸着分子の結合エネルギー（39）

ε_L^0　多層吸着における 2 層目以降の吸着分子 2 個の間の結合エネルギー（39）（40）

ε_1　多層吸着において 1 層目で 1 分子吸着するときに変化するエネルギー（36）（38）（39）

ε_L　多層吸着において 2 層目以降で 1 分子吸着するときに変化するエネルギー（36）（38）（39）（40）

ε_i　i 層吸着したサイトと空きサイトのエネルギー差（36）（37）（38）

θ　吸着率

C　分子の溶液中濃度

K　ヒルの吸着式の平衡定数（6）（7）

K'　$(K')^n = K$　（11）

K_1　1 層目の平衡定数（14）（22）（25）（注 2）（32）（33）

K_2　2 層目の平衡定数（16）（34）（35）

K_2'　競合吸着式に対応する n 個集合して吸着する平衡定数（22）（24）（25）（注 2）

K_H　水素イオンの吸着の平衡定数（25）

K_i　競合吸着における分子 i の吸着の平衡定数（注 1）（53）

K_A，K_B　競合吸着における分子 A と B の吸着の平衡定数（54）（55）

K_n　縦方向相互作用の吸着平衡定数（30）

K_{n1}　1 層目の吸着サイトと吸着物質の間の縦結合のエネルギーに関する平衡定数（33）

K_{n2}　2 層目の吸着物質とその下の 1 層目に吸着している物質の間の縦結合のエネルギーに関する平衡定数（35）

K_{AB}　イオン交換の平衡定数（47）

K^V_{AB}　Vanselow の選択係数（48）

K^E_{AB}　イオンの価数が等価の場合の選択係数（49）

K_{AB}^{L} ラングミュアの式が成立する場合の選択係数（56）
Γ 濃度 C における分子 A の吸着量（3）（5）（6）（19）（20）（22）（25）
Γ_{max} 分子 A の最大吸着量（4）（5）（6）（20）（21）（22）（25）
Γ_1 1 層目の吸着サイト数（17）～（20）
Γ_n n 個の集団の吸着サイト数（18）～（20）
Γ_S 空いている吸着サイト数（17）（20）

引用文献

早川勝光 · Jan C. T. Kwak (1985): 協同結合 – 高分子電解質によるイオン性界面活性剤の結合, 表面, 23(3): 169–186.

Helfferich, F. (1962): Ion exchange. McGraw-Hill, New York.

石黒宗秀 (2018): 土壌中における溶質の吸着移動現象の基礎理論 I. いろいろな吸着式, 土壌の物理性, 140: 23–28.

石黒宗秀 (2019): 土壌中における溶質の吸着移動現象の基礎理論 II. ラングミュアの吸着式, 土壌の物理性, 141: 85–90.

Ishiguro, M. and Koopal, L.K. (2009): Binding of alkylpyridinium chloride surfactants to sodium polystyrene sulfonate. Colloids Surf. A, 347: 69–75. doi.org/10.1016/j.colsurfa.2008.12.008

Ishiguro, M. and Koopal, L.K. (2011): Predictive model of cationic surfactant binding to humic substances. Colloids Surf. A, 379: 70–78. doi: 10.1016/j.colsurfa.2010.11.075

Ishiguro, M. and Koopal, L.K. (2016): Surfactant adsorption to soils and soil components. Adv. in Colloid and Interface Sci., 231: 59–102. doi:10.1016/j.cis.2016.01.006

Ishiguro, M., Makino, T. and Hattori, Y. (2006): Sulfate adsorption and surface precipitation on a volcanic ash soil (Allophanic Andisol). J. Colloid Interface Sci., 300: 504–510. doi: 10.1016/j.jcis.2006.04.032

Jensen, H.E. and Babcock, K.L. (1973): Cation exchange equilibria on a Yolo Loam. Hilgardia, 41: 475–487. doi: 10.3733/hilg.v41n16p475

Laudelout, H., van Bladel, R., Bolt, G.H. and Page, A.L. (1968): Thermodynamics of heterovalent cation exchange reactions in a montmorillonite clay. Trans. Faraday Soc., doi: 64:1477–1488. 10.1039/tf9686401477

Maneepong, S. and Wada, S. (1991): Stability of Cl^-, NO_3^-, ClO_4^-, and SO_4^{2-} surface complexes at synthetic goethite/aqueous electrolyte interfaces. Soil Sci. Plant Nutr., 37: 141–150. doi.org/10.1080/00380768.1991.10415019

Mehrian, T., de Keizer, A., Korteweg, A.J. and Lyklema, J. (1993): Thermodynamics of adsorption of dodecylpyridinium chloride on Na-kaolinite. Colloids Surf. A, 73: 133–143. doi.org/10.1016/0927-7757(93)80012-4

Miyata, S. (1983): Anion-exchange properties of hydrotalcite-like compounds. Clays Clay Minerals. 31: 305–311. doi.org/10.1346/CCMN.1983.0310409

日本粘土学会編 (2009): I. 基礎編 3.3.2. (1) 静電的な引力によるイオン交換反応. II. 分析 · 試験編 3.3.1. 気相吸着法. 粘土ハンドブック第三版, pp. 127–131, 401–404. 技法堂出版. 東京.

大井節男, 足立泰久, 原口暢朗, ルーク · コパル (2000a): 土のコロイド現象の基礎と応用（その 17）, 吸着現象の物理的基礎. 農業土木学会誌, 68：351–361.

大井節男, 足立泰久, 原口暢朗, ルーク · コパル (2000b): 土のコロイド現象の基礎と応用（その 18）, 吸着理論の発展. 農業土木学会誌, 68：479–486.

Sposito, G. (1989): The chemisty of soils, p.180. Oxford Univ. Press, New York.

Yee, M.M., Miyajima, T. and Takisawa, N. (2006): Evaluation of amphiphilic properties of fulvic acid and humic acid by alkylpyridinium binding study. Colloids Surf. A., 272: 182–188. doi: org/10.1016/j.colsurfa.2005.07.022

Zhu, B.Y. and Gu, T.R. (1989): General isotherm equation for adsorption of surfactants at solid/liquid interfaces: Part 1. Theoretical. J. Chemical Society - Faraday Transactions I., 85: 3813–3817. doi: 10.1039/F19898503813

Zhu, B.Y. and Gu, T.R. (1991): Surfactant adsorption at solid liquid interfaces. Advances in Colloid Interface Sci., 37: 1–32. doi: org/10.1016/0001-8686(91)80037-K

要　　旨

講座 3 回目となる今回は，吸着現象の最後として，協同吸着 · 多層吸着 · 選択係数を取り上げる．前回は吸着分子の間に相互作用が無い，個々の吸着サイトが独立した場合について述べたが，今回は始めに吸着分子の間に引力が働く場合について述べる．吸着分子の間に引力が働くと，吸着の進行が促進されることになる．特に，多数の分子が集合して吸着する場合を協同吸着と言い，ある濃度になると急激に吸着が進行する．このような吸着反応を表現する吸着式として，ヒルの式，Zhu and Gu の式，横相互作用のモデルを紹介する．多層吸着は，固体表面へのガスの吸着や溶液中の固体上への表面沈殿に見られる．多層吸着には BET 吸着式が良く利用される．選択係数は，競合する 2 種類のイオンの土壌への吸着力の相違を見たり，吸着量を推定する際に用いられる．

キーワード：協同吸着，多層吸着，選択係数，横相互作用，BET 吸着式