ガラス電極のアルカリ誤差についての付加的考察

(昭和45年3月10日受理)

松下 寛・古田 慎作^{*1}

pH 応答性ガラス電極のアルカリ誤差を補正するために Jordan および Dole が推奨した経験式について検討した。これら二つの式は、先に著者らが導いた式の近似によって導出され、しかも経験式中の定数は著者らの式中の諸因子で説明される。数値計算によって求めた定数を用いて決定したアルカリ誤差の値は、測定値とよく一致した。

つぎに、アルカリ誤差の温度依存性を定量的に検討した。ガラス表面層中のアルカリイオン (M^+) の活動度係数を規定する定数 (α) は、温度上昇によって減少する傾向を示したが、しかしアルカリ誤差の温度依存性に決定的な役割りはもたない。 H^+ (ガラス) + M^+ (溶液) $\rightleftharpoons$ H^+ (溶液) + M^+ (ガラス) なる型のイオン交換反応の平衡定数 (K) は温度上昇によって著しく増加し、アルカリ誤差の温度による変化は主として K の変化に基づく。 K の温度による変化から決定したイオン交換熱は、MacInnes-Dole ガラスについて、15.2 kcal ($M^+=Na^+$) および 20.0 kcal ($M^+=Li^+$) であった。

1 緒 言

従来報告されているアルカリ誤差に関する経験式の成立の原因およびアルカリ誤差の温度依存性に関する定量的解析については未だ不十分な点が多いので、本報ではこれらの点について先に著者らが提示した理論式を用いて考察する。

従来、pH 応答性ガラス電極のアルカリ誤差を定量的に表現し、あるいは補正するために、Jordan^{1,2)} あるいは Dole³⁾ に基づく一種の経験式が使用されてきた。Jordan の式は次式で表わされる。

$$\log \Delta pH = A \cdot pH' + B \cdot \log m - C \quad (1)$$

ここで、 ΔpH は pH 単位で表わしたアルカリ誤差、 pH' はガラス電極で測定した見掛けの pH 値、 m は溶液中のアルカリイオン濃度、 A, B, C は実験値に適合するように定められた経験定数である。Dole の式は

$$\log [10^{\Delta pH} - 1] = A' \cdot pH - C' \quad (2)$$

で表わされる。ここで、 pH は溶液の pH 値、 A', C' は経験定数である。

(1) 式はまったく経験的にえられた式であるが、(2) 式は Dole 自身の理論式を修正したもの (すなわち、自らの理論式の適用に失敗し、実験値に合うように経験的に修正したもの) である。これら二つの式はいずれもアルカリ誤差の小さい範囲で成立するものであるが、その実験検証はナトリウムガラスである MacInnes-Dole ガラスについてののみしか行なわれなかった。しかし、その後著者ら⁴⁾ は両式とも広範囲の組成のリチウムガラスにも適用できることを認めた。これら両式の成立の理由は明かでないが、式の形が簡単であるため、従来市販ガラス電極のアルカリ誤差の補正用として実用的に賞用されてきた。そこで、本報では先に著者ら⁵⁾ が導いたアルカリ誤差の全範囲にわたって成立する式に基づいて、(1)、(2) 式を誘導し、その成立の意味を明かにすると同時に、測定値と理論計算値との一致性について検討する。

つぎに、アルカリ誤差におよぼす温度の影響についてはいろいろ研究されているが、アルカリ誤差に関する理論が不明確なために、従来は単にデータの集積ないし定性的な考察にとどまり定量的解析にまでは至らなかった。そこで、本報では先に著者らが導いた式を用いてアルカリ誤差の温度依存性についても考究する。

2 Jordan 式の誘導

前報⁵⁾ でえられた結果を要約すると次のようである。

$$K = \frac{a_{H^+} \cdot (1 - N_{H^+}) \cdot f_{M^+}^G}{a_{M^+} \cdot N_{H^+}} \quad (3)$$

$$\Delta pH = -\log N_{H^+} \quad (4)$$

$$\log f_{M^+}^G = -\alpha \cdot N_{H^+} \quad (5)$$

ここで、 K はガラス表面層中の H^+ (ガラス) + M^+ (溶液) $\rightleftharpoons$ H^+ (溶液) + M^+ (ガラス) のイオン交換平衡定数、 M^+ はアルカリイオン、 a は溶液中のイオンの活動度、 N_{H^+} はガラス表面層中の水素イオンのモル分率、 $f_{M^+}^G$ はガラス表面層中のアルカリイオンの活動度係数、 α はガラス組成、アルカリイオンの種類、温度によってきまる定数である。

(5) 式の $f_{M^+}^G$ を (3) 式に代入し、これに (4) 式の N_{H^+} を代入して対数を取り、整理すれば

$$\log [1 - 10^{-\Delta pH}] - \alpha \cdot 10^{-\Delta pH} + \Delta pH = pH + \log a_{M^+} + \log K \quad (6)$$

がえられる。(6) 式はアルカリ誤差をすべて既知変数の関数として表わした理論式である。ガラス電極で測定した見掛けの pH 値 (pH') は

$$pH' = pH - \Delta pH \quad (7)$$

で表わされるゆえ、(6) 式より

$$\log [1 - 10^{-\Delta pH}] - \alpha \cdot 10^{-\Delta pH} = pH' + \log a_{M^+} + \log K \quad (8)$$

となる。ここで簡単のために

$$Y = \log [1 - 10^{-\Delta pH}] - \alpha \cdot 10^{-\Delta pH} \quad (9)$$

とおけば、(1) 式と (8) 式との対比より Y と $\log \Delta pH$ との間に直線関係が成立することが考えられる。いろいろの α について、この関係を数値計算により調べると図 1 のようになった。

図 1 からわかるように、アルカリ誤差が小さい範囲では Y と $\log \Delta pH$ との間に近似的に直線関係が成立する。また、一般に α が小さいほど直線性がよく、しかも直線関係の成立する範囲も広がる。

ここで、 Y 対 $\log \Delta pH$ の直線は、直線上の 1 点の座標とその点における勾配がきまれば、一つのきまったものになる。いま、

*1 Hiroshi MATSUSHITA, Shinsaku FURUTA 中部工業大学工業化学科：愛知県春日井市松本町。

1) D. O. Jordan, *Trans. Faraday Soc.*, **34**, 1305 (1938).

2) J. Powney, D. O. Jordan, *J. Soc. Chem. Ind.*, **56**, 133 T (1937).

3) M. Dole, *J. Amer. Chem. Soc.*, **53**, 4260 (1931).

4) 岡田辰三, 西 朋太, 松下 寛, *工化*, **61**, 931 (1958).

5) 松下 寛, 古田慎作, *工化*, **73**, 1817 (1970).

図1 Y 対 $\log \Delta pH$ の関係(図中の数字は α の値)

近似的に直線関係の成立する範囲での $\Delta pH = p$ における座標を $(Y_p, \log p)$, 勾配を a とすれば, この直線は

$$Y - Y_p = a (\log \Delta pH - \log p) \quad (10)$$

で表わされる。(10)式の Y を (8) 式に代入して整理すれば, 次式がえられる。

$$\log \Delta pH = A(pH' + \log a_{M+}) - C \quad (11)$$

ここで

$$\left. \begin{aligned} A &= 1/a \\ C &= -\log p - A [\log K - Y_p] \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

ここで, Y_p は $\Delta pH = p$ のときの Y の値なるゆえ, (9) 式より

$$Y_p = \log (1 - 10^{-p}) - \alpha \cdot 10^{-p} \quad (13)$$

であり, また a の値は

$$a = [dY/d \log \Delta pH]_{\Delta pH=p} = [dY/d \Delta pH]_{\Delta pH=p} \times [d \Delta pH/d \log \Delta pH]_{\Delta pH=p}$$

なるゆえ, (9) 式を用いて計算すれば, 次式がえられる。

$$a = \left[\frac{1}{10^p - 1} + 2.303 \cdot \alpha \cdot 10^{-p} \right] \times 2.303 p \quad (14)$$

以上の操作により, (8) 式は Jordan と同じ形の式 (11) に変換された。(11) 式によれば, $\log a_{M+}$ の係数は A であるが, (1) 式の $\log m$ の係数は B になっている。これはアルカリイオンの活動度と濃度の差に基づくものと考えられる。

以上の計算より, Jordan 式はあくまで近似式であることが明かになり, しかも定数 A, C の意味が明かになった。(12)~(14) 式の関係からわかるように, A には α がきいてくるが, C には K と α の両方がきいてくる。また α, K, p の値がわかれば, (12)~(14) 式より A と C の値を数値計算することができ, したがってアルカリ誤差を計算することができるはずである。

3 Dole の式の誘導

(6) 式で

$$Y' = \log [1 - 10^{-\Delta pH}] - \alpha \cdot 10^{-\Delta pH} + \Delta pH \quad (15)$$

とおけば, (6) 式と Dole の式 (2) との対比より, Y' と $\log [10^{4pH} - 1]$ との間に直線関係が成立することが考えられる。いろいろの α および $\Delta pH = 0.02 \sim 1$ の範囲で, この関係を数値計算で調べた結果を図2に示す。図2からわかるように, $\log [10^{4pH} - 1]$ の小さい範囲 (すなわちアルカリ誤差の小さい範囲) で近似的に直線関係が成立し (これは Dole の式がアルカリ誤差の小さい範囲でしか成立しないという事実と一致する), しかも α が小さいほど直線性がよくまた直線関係が成立する範囲も広くなる。

図2 Y' 対 $\log [10^{4pH} - 1]$ の関係(図中の数字は α の値)

2 のとり扱いと同様にして, 直線上の一点 $\Delta pH = p$ における座標を $(Y_p', \log [10^p - 1])$ とし, その勾配を a' とすれば, この直線は次式で表わされる。

$$Y' - Y_p' = a' \{ \log [10^{4pH} - 1] - \log [10^p - 1] \} \quad (16)$$

(16) 式の Y' を (6) 式に代入して整理すれば,

$$\log [10^{4pH} - 1] = A' (pH + \log a_{M+}) - C' \quad (17)$$

ここで

$$\left. \begin{aligned} A' &= 1/a' \\ C' &= -\log (10^p - 1) - A' (\log K - Y_p') \\ &= -p - \log (1 - 10^{-p}) - A' (\log K - Y_p') \end{aligned} \right\} \quad (18)$$

となる。ここで, Y_p' は $\Delta pH = p$ のときの Y' の値で,

$$Y_p' = \log (1 - 10^{-p}) - \alpha \cdot 10^{-p} + p \quad (19)$$

である。また, a' の値は, $a' = \{dY'/d \log [10^{4pH} - 1]\}_{\Delta pH=p} =$

$[dY'/d \Delta pH]_{\Delta pH=p} \times [d \Delta pH/d \log [10^{4pH} - 1]]_{\Delta pH=p}$ なるゆえ,

(15) 式を用いて計算すれば,

$$a' = 1 + 2.303 \cdot \alpha \cdot 10^{-p} \cdot (1 - 10^{-p}) \quad (20)$$

となる。

以上の操作により, (6) 式は Dole と同じ形の (17) 式に変換された。ただ, (17) 式は (2) 式に比し, a_{M+} の項が理論的に付加された点で (2) 式よりさらに適用範囲が広い。また, (20) 式より常に $a' \geq 1$ すなわち $A' \leq 1$ となるはずであるが, これは著者ら⁴⁾の広範囲の組成のガラスを使用した実験事実と一致する。

以上の計算より, Dole の式の定数 A', C' の意味が明かになった。また, Jordan 式の場合と同様にして, α, K, p の値がわかれば, (18)~(20) 式より A' と C' の値が数値計算できるはずである。

4 アルカリ誤差の計算

2, 3 の計算より, α, K, p の値がわかれば, Jordan あるいは Dole の式の定数はすべて計算できるはずである。ここでは前報⁵⁾の結果に基づき, MacInnes-Dole ガラス (M-D ガラスと略称, 組成は mol% で 21.4 Na₂O・6.4 CaO・72.2 SiO₂), Ds ガラス (組成は 24 Na₂O・7 B₂O₃・69 SiO₂), Da ガラス (組成は 11 Na₂O・11 B₂O₃・3 Al₂O₃・75 SiO₂), Ta-7 ガラス (組成は 28 Li₂O・1 BaO・7 BeO・2 La₂O₃・62 SiO₂) についての α, K 値を用いた。

なお, Ds ガラスの場合には, 前報⁵⁾で報告したように (5) 式に対応して

$$\log f_{M^+}^g = -\alpha \cdot N_{H^+} - \beta \cdot N_{H^+}^2 \quad (21)$$

が成立するため、このときは 2・3 のとり扱いと同様にして、

$$\left. \begin{aligned} a &= \left[\frac{1}{10^p - 1} + 2.303 \alpha \cdot 10^{-p} + 4.606 \beta \cdot 10^{-2p} \right] \times 2.303 p \\ Y_p &= \log (1 - 10^{-p}) - \alpha \cdot 10^{-p} - \beta \cdot 10^{-2p} \end{aligned} \right\} \quad (22)$$

として (12) 式より A, C が、また

$$\left. \begin{aligned} a' &= 1 + 2.303 \alpha \cdot 10^{-p} \cdot (1 - 10^{-p}) + 4.606 \beta \cdot 10^{-2p} \cdot (1 - 10^{-p}) \\ Y_p' &= \log (1 - 10^{-p}) - \alpha \cdot 10^{-p} - \beta \cdot 10^{-2p} + p \end{aligned} \right\} \quad (23)$$

として (18) 式より A', C' が求められる。

p の値としては (10) および (16) 式の直線関係が成立するような適当な値を選ぶ必要があるが、図 1, 2 の結果より本計算では表 1 のように選んだ。計算に使用した $\alpha, \beta, \log K, p$ の値を表 1 に要約する。また、これらの値を用いて (12)~(14) 式および (22) 式より計算した Jordan の定数 A, C および (18)~(20) 式および (23) 式より計算した Dole の定数 A', C' を表 1 に併記した。

表 1 の A, C を用い、(11) 式で $pH' = pH - \Delta pH$ として試算で計算した ΔpH 値および表 1 の A', C' を用い (17) 式より計算した ΔpH 値を表 2~6 に示す (アルカリ誤差の測定値、計算値をそれぞれ ΔpH_{meas} , ΔpH_{cal} で表わす)。この場合、Jordan

表 1 各種ガラスについての諸定数

ガラスの種類	温度 (°C)	M ⁺	α	$-\log K$	p	A	C	A'	C'
M-D ガラス	20	Na ⁺	1.55	11.699	0.4	0.522	6.068	0.539	5.890
"	25	Na ⁺	1.25	11.050	0.4	0.601	6.608	0.592	6.173
"	25	Li ⁺	0.750	11.630	0.4	0.805	9.342	0.707	7.958
"	25	K ⁺	5.82	16.280	0.2	0.214	3.304	0.243	3.240
Ta-7 ガラス	30	Na ⁺	1.38	10.187	0.4	0.564	5.710	0.568	5.397
Da ガラス	20	Na ⁺	0.355	0.010	0.2	0.977	0.067	0.840	-0.142
Ds ガラス	20	Na ⁺	$\alpha = 3.24$ $\beta = 2.54$	6.560	0.2	0.196	1.301	0.224	0.966

表 2 MacInnes-Dole ガラス (20°C)

pH	$\Delta pH_{\text{meas}}^{(6)}$	(11) 式		(17) 式	
		ΔpH_{cal}	Δ^*	ΔpH_{cal}	Δ
1 mol/l・Na ⁺					
9.55	0.06	0.06	0.00	0.06	0.00
10.05	0.11	0.11	0.00	0.10	+0.01
10.59	0.19	0.19	0.00	0.18	+0.01
11.10	0.29	0.30	-0.01	0.30	-0.01
11.67	0.47	0.48	-0.01	0.48	-0.01
12.07	0.65	0.64	+0.01	0.63	+0.02
0.1 mol/l・Na ⁺					
10.04	0.03	0.04	-0.01	0.03	0.00
10.90	0.10	0.10	0.00	0.09	+0.01
11.25	0.14	0.14	0.00	0.14	0.00
11.55	0.19	0.19	0.00	0.19	0.00
11.86	0.26	0.26	0.00	0.26	0.00
12.26	0.37	0.37	0.00	0.37	0.00
12.82	0.58	0.56	+0.02	0.56	+0.02
0.01 mol/l・Na ⁺					
11.51	0.06	0.07	-0.01	0.07	-0.01
11.91	0.11	0.11	0.00	0.10	+0.01
1 mol/l・Na ^{+,7)}					
10.40	0.14	0.16	-0.02	0.15	-0.01
11.20	0.32	0.33	-0.01	0.33	-0.01
11.64	0.45	0.47	-0.02	0.47	-0.02
12.00	0.62	0.61	+0.01	0.61	+0.01

* 測定値 - 計算値

式および Dole 式そのものがアルカリ誤差の小さい範囲でしか成立しないため、本計算においても $\Delta pH < 0.6$ のデータ⁵⁾を使用した。また、 $\log a_{M^+}$ の値⁵⁾としては 20°C で 1 mol/l・Na⁺ で -0.18, 0.1 mol/l・Na⁺ で -1.11, 0.01 mol/l・Na⁺ で -2.05, 0.001 mol/l・Na⁺ で -3.01, また 25°C において 1 mol/l・Na⁺ で -0.12, 1 mol/l・Li⁺ で -0.16, 1 mol/l・K⁺ で -0.11 とした。

表 2~6 からわかるように、 A, C, A', C' の計算値より求めたアルカリ誤差の値は、大部分測定値と ± 0.01 pH 以内で一致し、大きくみても 0.03 pH 以内で一致するという良好な結果がえら

表 3 MacInnes-Dole ガラス (25°C)

pH	$\Delta p\text{H}_{\text{meas}}^{3)}$	(11) 式		(17) 式	
		$\Delta p\text{H}_{\text{cal}}$	Δ	$\Delta p\text{H}_{\text{cal}}$	Δ
1 mol/l・Na ⁺					
9.50	0.08	0.09	-0.01	0.09	-0.01
10.00	0.17	0.17	0.00	0.17	0.00
10.50	0.29	0.29	0.00	0.29	0.00
11.00	0.46	0.46	0.00	0.46	0.00
1 mol/l・Li ⁺					
10.00	0.02	0.03	-0.01	0.04	-0.02
10.50	0.08	0.08	0.00	0.09	-0.01
11.00	0.18	0.18	0.00	0.18	0.00
11.50	0.34	0.33	+0.01	0.33	+0.01
12.00	0.56	0.56	0.00	0.56	0.00
1 mol/l・K ⁺					
10.00	0.03	0.06	-0.03	0.06	-0.03
10.50	0.06	0.08	-0.02	0.08	-0.02
11.00	0.09	0.10	-0.01	0.10	-0.01
11.50	0.12	0.12	0.00	0.13	-0.01
12.00	0.16	0.15	-0.01	0.16	0.00
12.50	0.20	0.18	+0.02	0.20	0.00
13.00	0.25	0.23	+0.02	0.25	0.00

表 4 Ta-7 ガラス (30°C)

pH	$\Delta p\text{H}_{\text{meas}}^{(5)}$	(11) 式		(17) 式	
		$\Delta p\text{H}_{\text{cal}}$	Δ	$\Delta p\text{H}_{\text{cal}}$	Δ
1 mol/l・Na ⁺					
8.46	0.05	0.08	-0.03	0.08	-0.03
8.77	0.11	0.12	-0.01	0.11	0.00
9.22	0.20	0.19	+0.01	0.19	+0.01
9.37	0.22	0.22	0.00	0.22	0.00
9.78	0.33	0.33	0.00	0.33	0.00
10.10	0.44	0.43	+0.01	0.44	0.00
10.49	0.58	0.59	-0.01	0.59	-0.01
0.1 mol/l・Na ⁺					
8.91	0.02	0.05	-0.03	0.04	-0.02
9.57	0.10	0.10	0.00	0.10	0.00
9.92	0.15	0.15	0.00	0.15	0.00
10.12	0.20	0.19	+0.01	0.18	+0.02
10.51	0.28	0.27	+0.01	0.27	+0.01
10.76	0.35	0.35	0.00	0.35	0.00
11.22	0.51	0.51	0.00	0.51	0.00

表 5 Da ガラス (20°C)

pH	$\Delta pH_{\text{meas}}^{(6)}$	(11) 式		(17) 式	
		ΔpH_{cal}	Δ	ΔpH_{cal}	Δ
0.1 mol/l・Na ⁺					
0.31	0.11	0.11	0.00	0.11	0.00
0.93	0.32	0.30	+0.02	0.30	+0.02
1.35	0.51	0.49	+0.02	0.51	0.00
0.01 mol/l・Na ⁺					
0.82	0.05	0.05	0.00	0.05	0.00
1.20	0.10	0.10	0.00	0.10	0.00
1.61	0.20	0.20	0.00	0.20	0.00
1.92	0.32	0.31	+0.01	0.32	0.00
2.21	0.46	0.45	+0.01	0.46	0.00
0.001 mol/l・Na ⁺					
1.70	0.04	0.04	0.00	0.04	0.00
2.24	0.12	0.12	0.00	0.12	0.00
2.47	0.17	0.17	0.00	0.17	0.00

- 6) B. Lengyel, B. Csákvári, Z. Boksay, *Acta. Chim. Hung.*, 25, 225 (1960).
- 7) B. P. Nikolsky, T. A. Tolmatsheva, *J. Phys. Chem., U. S. S. R.*, 10, 504 (1937).

表 6 Ds ガラス (20°C)

pH	$\Delta p\text{H}_{\text{meas}}^{(6)}$	(11) 式		(17) 式	
		$\Delta p\text{H}_{\text{cal}}$	Δ	$\Delta p\text{H}_{\text{cal}}$	Δ
1 mol/l・Na ⁺					
1.56	0.10	0.09	+0.01	0.09	+0.01
2.80	0.16	0.15	+0.01	0.15	+0.01
3.61	0.21	0.21	0.00	0.21	0.00
4.66	0.33	0.33	0.00	0.32	+0.01
5.56	0.44	0.46	-0.02	0.44	0.00
0.1 mol/l・Na ⁺					
1.08	0.05	0.05	0.00	0.04	+0.01
3.58	0.14	0.14	0.00	0.14	0.00
5.78	0.34	0.35	-0.01	0.34	0.00
0.01 mol/l・Na ⁺					
1.70	0.05	0.04	+0.01	0.04	+0.01
3.90	0.11	0.11	0.00	0.11	0.00
4.86	0.16	0.16	0.00	0.16	0.00
6.17	0.27	0.28	-0.01	0.28	-0.01

れた。

なお上記の計算より、Jordan 式も Dole 式も大体同じ程度の適用範囲であることがわかったが、この点式の形がより簡単な Jordan 式のほうが実用的には有用といえよう。

5 温度の影響

$k = K/f_{M^+}^{\alpha}$ とおくと、(5) 式より、

$$\log k \cdot a_{M^+} = \log K \cdot a_{M^+} + \alpha \cdot N_{H^+} \quad (24)$$

となる。

アルカリ誤差の特性定数は一般に K と α の 2 因子で表わされるため、アルカリ誤差の温度依存性は K と α におよぼす温度の影響によって定量的に表現できるはずである。そのために、各温度における K と α を (24) 式から、すなわち $\log k \cdot a_{M^+}$ 対 N_{H^+} の直線の勾配より α を、 $N_{H^+} \rightarrow 0$ のときの $\log k \cdot a_{M^+}$ の値より $\log K \cdot a_{M^+}$ を求めた。ここで、 N_{H^+} は (4) 式より、 $\log k \cdot a_{M^+}$ は (3) 式より計算できる。

アルカリ誤差の値としては、温度の影響について現在最も詳細に研究されている MacInnes-Dole ガラスについて Kratz⁸⁾ がまとめたデータおよび 1 mol/l リチウムイオンについての Csákvári ら⁹⁾ のデータを使用した。

ナトリウムイオンおよびリチウムイオンに基づくアルカリ誤差について (24) 式の関係を図示すると図 3, 4 のようになった。ここで、 N_{H^+} が大きい (すなわちアルカリ誤差が小さい) 範囲では、測定値のパラツキに基づく $\log k \cdot a_{M^+}$ の計算誤差が大きくな

図 3 1 mol/l・Na⁺ 液中におけるアルカリ誤差

1: 50°C, 2: 30°C, 3: 25°C, 4: 10°C

図 4 1 mol/l・Li⁺ 液中におけるアルカリ誤差

1: 50°C, 2: 25°C⁹⁾, 3: 25°C, 4: 10°C

るので^{*2}, $N_{H^+} > 0.8$ の範囲は省いた。

図 3, 4 からわかるように、いずれの場合も (24) 式の関係が満足された。

ここで、温度による α の変化をみると、ナトリウムイオンについて 10, 25, 30, 50°C の各温度でそれぞれ 1.74, 1.21, 1.23, 1.17, リチウムイオンについて 10, 25, 50°C の各温度でそれぞれ 1.88, 0.73 (Csákvári のデータでは 1.53), 1.20 となり、一般に温度が高くなるほど α は小さくなる傾向にあった。25°C, リチウムイオンについての Kratz のデータでは α がかなり小さくなっているが、この理由は明かでない。Kratz と Csákvári らのデータの差は、ガラスの製造条件の差異に基づくとも考えられるが、 α の温度依存性からみれば Csákvári らのデータを用いたほうが規則性があり、後述の K の温度依存性からみれば (図 5 参照), Kratz のデータを用いたほうがより規則性があるという結果がえられた。いずれにしても、図 4 の直線 3 の場合を除き、 α の温度による変化はアルカリ誤差の温度依存性に大きく寄与するとはいえない。

K は温度が高くなるほど大きくなり、しかも図 3, 4 からわかるように温度依存性の程度は α に比し K のほうがはるかに大きい。常法により、 K の温度依存性を $\log K \cdot a_{M^+}$ 対 $1/T$ (T は絶対温度) の関係で図示すると、図 5 のようになった。図 5 で a_{M^+} の温度による変化は小さいため^{10,11)}, $\log K \cdot a_{M^+}$ の変化は $\log K$ の変化とみてよい。図 5 の直線の勾配より $H^+ - M^+$ 間のイオン交換熱を求めると、ナトリウムイオンについて 15.2 kcal, リチウ

*2 (3), (4) 式より

$$\log k \cdot a_{M^+} = -pH + \Delta pH + \log (1 - N_{H^+})$$

ある a_{M^+} , pH の値における ΔpH の測定誤差に基づく $\log k \cdot a_{M^+}$ の誤差を計算すると、

$$\frac{d \log k \cdot a_{M^+}}{d \Delta pH} = 1 - \frac{1}{2.303(1 - N_{H^+})} \cdot \frac{d N_{H^+}}{d \Delta pH} \quad (25)$$

一方、(4) 式より $d \Delta pH / d N_{H^+} = -1/2.303 N_{H^+}$ なるゆえ、(25) 式は

$$\frac{d \log k \cdot a_{M^+}}{d \Delta pH} = \frac{1}{1 - N_{H^+}} \quad (26)$$

となる。ゆえに、

$$|\Delta \log k \cdot a_{M^+}| = \left| \frac{1}{1 - N_{H^+}} \right| \times |\Delta (\Delta pH)| \quad (27)$$

したがって、 N_{H^+} が 1 に近づくほど、 $\log k \cdot a_{M^+}$ の誤差が大きくなることがわかる。

- 8) L. Kratz, "Die Glaselektrode und ihre Anwendungen", Verlag D. Steinkopf, Frankfurt (1950) S 81.
- 9) B. Csákvári, S. Dobos, M. Pekári-Kerepes, *Acta. Chim. Hung.*, 48, 1 (1966).

- 10) D. A. MacInnes, *J. Amer. Chem. Soc.*, 41, 1086 (1919).
- 11) H. S. Harned, B. B. Owen, "The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions", Reinhold Publ. Corp., New York (1958) p. 726.

図5 K におよぼす温度の影響1: Na^+ , 2: Li^+ , * は文献(8)のデータより計算

マイオンについて 20.0 kcal となった。これらの値はイオン交換樹脂の交換熱(数 kcal 程度)に比しかなり大きいものといえる。

なお、この結果を用いて $\Delta G^\circ = -RT \cdot \ln K = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ$ (ΔG° ,

ΔH° , ΔS° はそれぞれ標準自由エネルギー, 標準エンタルピー, 標準エントロピー, R は気体定数) より熱力学量を概算すると, 25°C で Na^+ について ΔG° , $T \cdot \Delta S^\circ$ はそれぞれ 15.0 kcal, 0.2 kcal, Li^+ について 15.9 kcal, 4.1 kcal となった ($\log a_{\text{Na}^+} = -0.18$, $\log a_{\text{Li}^+} = -0.12$ とした)。したがって, リチウムイオン交換のときには, ナトリウムイオン交換に比し, より多くのエンタルピー増加およびエントロピー増加を必要とすることになる。

以上の結果は, 温度の影響についての定量的考察の可能性を示唆するものである。とくに K の値は $\log k$ 対 N_{H^+} の関係の直線外挿によって求められるので, アルカリ誤差の大きな値まで測定する必要がないという利点がある(アルカリ誤差の大きい範囲は一般に強アルカリ性範囲にあるため, ガラスの侵蝕によるアルカリ誤差のバラツキが大きくなる可能性がある)。

コラーゲンの電着^{*1}

(昭和45年5月2日受理)

故水口 純・軽部 征夫・鈴木 周一^{*2}

著者らは繊維性蛋白質の各種成形物を取得するため電着法を開発している。本報ではコラーゲンフィブリルの電気化学的性質と電着におよぼす各種因子の影響を検討した。

コラーゲン・フィブリルの移動度は pH, 温度, 粘性係数, フィブリル含量, フィブリルの長さなどの影響を受けることがわかった。また電着におよぼす通電量, pH, 電流密度, フィブリル含量などの影響について検討した結果, コラーゲンの電着量は通電量に比例して増加するが, コラーゲン電着の電流効率率は電流密度の影響を受けないことがわかった。しかしこの電流効率率は電解液のフィブリル含量によって変り, すなわち 0.7% 以下の濃度では電流効率率はフィブリル含量に比例して良くなることが明らかとなった。

1 緒言

皮類は昔から皮革工業やゼラチン工業の原料として主に利用されてきた。最近になって皮革資源の高度利用という観点から皮類を生体高分子材料として, その特性を利用しようとする研究が行なわれるようになってきた¹⁾。

種々ある皮資源の利用法の一つとしてコラーゲン繊維の再生によるフィルムあるいはチューブ等の製造がある。従来のコラーゲン繊維を再生形する方法としてはコラーゲン・ペーストを押出し機(extruder)で成形する方法²⁾のみであった。

著者らはコラーゲンが水中で pH に応じて, 正イオン, あるいは負イオンとして存在する性質に着目して正あるいは負の電極にコラーゲンを電気泳動せしめて電極の形状に応じて成形する新しい電気化学的方法を提案した³⁾。

現在までコラーゲンの電着に関する研究, 考案などはまったく報告されていない。コラーゲンの泳動に関する研究に例を取ってもストークスの法則の近似が可能な非常に希薄な分子状の溶液についてのみ取り扱われており, その主目的は等電点を求めるところのみにあった⁴⁾。

本報ではコラーゲンの電着に関する基礎的研究として, まず電着には欠くことのできない重要な因子と考えられる泳動について検討した。

このような比較的高い濃度の領域では当然フィブリル間にはかなりの相互作用があることが予想され, このためストークス的な近似, すなわちワルデンの法則⁵⁾は成立しないことが予想される。

次にコラーゲンの電着は放電による析出機構が考えられ, ファラデーの法則に従うことが予想される。そこで究極の目的である電着機構解明の一助とするため, 電着に及ぼす通電量, pH, 電流密度, 濃度の影響などについて検討した。

2 実験方法および装置

2.1 コラーゲンの精製

原料として生後2ヶ月のホルスタイン種, 雄牛の生皮を用いた。

4) K. H. Gustavson, "The Chemistry and Reactivity of Collagen", Academic Press Inc., New York (1956) p. 87.

5) 外島, "基礎電気化学", 朝倉書店 (1965) p. 251.

*1 本報を「繊維性蛋白質フィルムの電気化学的成形に関する研究(第2報)」とする。

*2 Jun MIZUGUCHI, Isao KARUBE, Shuichi SUZUKI 東京工業大学資源化学研究所: 東京都目黒区大岡山。

1) 岡村, 高分子, 17, 888 (1968)。

2) 特許公報, No. 87 (1958), No. 6830 (1958), No. 22725 (1963), No. 211233 (1964), No. 20890 (1964), No. 22389 (1965)。

3) 未発表 (IEC 投稿予定)。