4 論 結

1. 同和鉱業小坂鉱業所の坑道内寒天状物質よりチオ硫酸ナトリウム寒天培地を用いて, *Thiobacillus thiooxidans* と思われる硫黄酸化細菌と *Thiobacillus ferrooxidans* と思われる鉄酸化細菌を分離した。

2. 0.4% 程度のビスマスを含む硫化銅精鉱を温度 30°C, 硫酸濃度 10%, 鉱石 1g 当りの第二鉄イオン量 15 mg の条件で浸出すると約 5 日間で 80% のビスマスを浸出できる。

3. 上記硫化銅精鉱をあらかじめ第二鉄イオン溶液で前処理すると鉱石中のビスマスは硫酸易溶性になる。さらに前処理液に鉄酸化細菌を共存させると効果は大きく, 温度 30°C, 鉱石 1g 当りの第二鉄イオン量 16 mg, 鉱液比 30 kg/120 l の条件で 3 日間前処理し 2 時間硫酸浸出すると約 80%, 10 日間前処理し, 同様

に硫酸浸出すると約 90% のビスマスを溶出できる。バクテリア前処理が効果的である少くとも 1 つの理由は鉄酸化細菌の存在により第二鉄イオンが絶えず供給されるためと思われる。

4. バクテリア前処理を施す場合に鉱石より溶出する銅は全工程で 2% 程度に過ぎず, ビスマスが選択的に回収可能である上に高濃度ビスマス溶液が得られる。

5. 鉱石の前処理に 500 ml の坂口フラスコを用いた場合と 150 l の塩ビ製タンクを用いた場合ではビスマスの硫酸溶解性に差異は認められない。また, 前処理液を繰返し使用してもその効果は減退しない。

(1969 年 11 月 14 日, 日本醸酵工学大会講演)

終りに, 鉱石を提供され, 種々の御支援を頂いた日鉄鉱業(株)およびバクテリア試料を提供して頂いた同和鉱業(株)に深甚の謝意を表する。

アルカリ誤差への Harned の法則の適用

(昭和 45 年 1 月 30 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定量的に表現するために, ガラス膜表面上のゲル層内のイオン活動度係数に Lengyel の仮定と Harned の法則を適用した。

アルカリ誤差に関して従来報告されている理論式と Harned の法則との対応性を明らかにした。4 種のガラス電極について, つぎのように Harned の法則がよく成立することが認められた。MacInnes-Dole ガラス, Lengyel D_a ガラスおよび松下 T_a-7 ガラスについて, $\log f_{\text{Na}}^g = -\alpha \cdot N_{\text{H}^+}$ 。Lengyel D_b ガラスについて, $\log f_{\text{Na}}^g = -\alpha \cdot N_{\text{H}^+} - \beta \cdot N_{\text{H}^+}^2$ 。ここで, f_{Na}^g はゲル層中のナトリウムイオンの活動度係数, N_{H^+} はゲル層中の水素イオンのモル分率, α と β は定数である。また, 上記の式に基いて計算したアルカリ誤差が測定値とよく一致することが認められた。

1 緒 言

pH 応答性ガラス電極のアルカリ誤差は, ガラス膜表面層(以下ゲル層と呼ぶ)中の水素イオンが溶液中のアルカリイオンによって交換されることに基くと考えられ¹⁾, またこのことはアイソトープを使用した実験²⁾から確認されている。すなわち, 水素イオンとアルカリイオン M⁺ との間に,

の交換平衡が成立すると考えるのである。このときのアルカリ誤差 ΔpH は次式で与えられる¹⁾。

$$\Delta\text{pH} = -\log N_{\text{H}^+} \cdot f_{\text{H}^+}^g = \log \left[\frac{1}{f_{\text{H}^+}^g} + \frac{K}{f_{\text{M}^+}^g} \cdot \frac{a_{\text{M}^+}}{a_{\text{H}^+}} \right] \quad (2)$$

ここで, f^g はゲル層中のイオンの活動度係数, N はゲル層中のイオンの当量分率, a は溶液中のイオンの活動度, K は(1)式の平衡定数で次式で表わされる (a^g はゲル層中のイオンの活動度)。

$$K = \frac{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{M}^+}^g}{a_{\text{H}^+}^g \cdot a_{\text{M}^+}} = \frac{a_{\text{H}^+} \cdot N_{\text{M}^+} \cdot f_{\text{M}^+}^g}{a_{\text{M}^+} \cdot N_{\text{H}^+} \cdot f_{\text{H}^+}^g} \quad (3)$$

$$N_{\text{H}^+} + N_{\text{M}^+} = 1 \quad (4)$$

ここでゲル層中のイオン組成によるイオン活動度係数の変化がわかれば, (2)式よりアルカリ誤差を既知パラメータで定量的に表現することができるはずである。従来, f^g と N の関係を規定した研究としては, Eisenman ら³⁾, Lengyel ら⁴⁾ および Garrels ら⁵⁾ の研究がある。

Eisenman ら³⁾ はカチオン応答性ガラス電極に対して, 無機交換体のイオン交換平衡についての経験式⁶⁾を適用し, M₁⁺ (ゲル層) + M₂⁺ (溶液) $\rightleftharpoons$ M₁⁺ (溶液) + M₂⁺ (ゲル層) の平衡に対し,

$$K = \frac{a_{\text{M}_1^+} \cdot a_{\text{M}_2^+}^g}{a_{\text{M}_2^+} \cdot a_{\text{M}_1^+}^g} = \frac{a_{\text{M}_1^+} \cdot N_{\text{M}_2^+} \cdot f_{\text{M}_2^+}^g}{a_{\text{M}_2^+} \cdot N_{\text{M}_1^+} \cdot f_{\text{M}_1^+}^g} = \frac{a_{\text{M}_1^+}}{a_{\text{M}_2^+}} \cdot \left(\frac{N_{\text{M}_2^+}}{N_{\text{M}_1^+}} \right)^n \quad (5)$$

を用いた。ここで, M₁⁺ は測定カチオン, M₂⁺ は共存妨害カチオ

*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) B. P. Nikolsky, *Acta Physicochim.*, U. S. S. R., 7, 597 (1937); 岡田辰三, 西 朋太, 松下 寛, 京大工研彙報, No. 12, 24 (1957); 工化, 61, 931 (1958).
- 2) K. Schwabe, H. Dahms, *Z. Elektrochem.*, 65, 518 (1961); R. Fischer, *Silikattechnik*, 10, 385 (1959).

3) G. Eisenman, D. O. Rudin, J. U. Casby, *Science*, 126, 831 (1957).

4) B. Lengyel, B. Csákvári, Z. Boksay, *Acta Chim. Hung.*, 25, 225 (1960).

5) R. M. Garrels, M. Sato, M. E. Thompson, A. H. Truesdell, *Science*, 135, 1045 (1962).

6) W. Rothmund, G. Kornfeld, *Z. anorg. u. allgem. Chem.*, 103, 129, 135 (1918); 108, 215 (1919).

ン, n は定数である。この関係の適用性については、同時期に著者ら⁷⁾によっても示唆された。(5) 式はゲル層中のイオン活動度が当該イオンの当量分率の n 乗に比例するというのと等価である。

Lengyel ら⁴⁾は pH 応答性ガラス電極について、水素イオンはアルカリイオンとゲル層内の交換基との間の結合強度、したがってアルカリイオンの活動度係数に大きく影響するが、この逆、すなわちアルカリイオンは水素イオンの活動度係数に影響しないと考えた(水素イオンの分極能は大きい、交換基 Si-O- の酸素原子の電子雲の重心は水素イオンのほうへかたむき、それによって酸素イオンとナトリウムイオンとの間の結合がゆるめられる。これに対し、分極能のより小さいナトリウムイオンはその近くに存在する結合にごくわずかしに影響しない。すなわち水素イオンの結合強度にほとんど影響しないとする考えである)。したがって、 $f_{H^+}^g$ は一次近似で一定となり、簡単のために $f_{H^+}^g$ の値を標準にとって 1 とした。かれらはこの仮定に立脚して、速度論の立場から次式の関係を得た。

$$\sqrt{1/k} = \alpha_0 \cdot N_{M^+} + \beta_0 \quad (6)$$

ここで、 $k = K/f_{M^+}^g = a_{H^+} \cdot N_{M^+} / a_{M^+} \cdot N_{H^+}$ であり、 α_0 と β_0 は定数、 λ は交換基 (Si-O-) の酸素イオンの周囲に配位する水素イオンの数である。

Garrels ら⁵⁾はカチオン応答性ガラス電極に対して、正則溶液の理論⁷⁾を適用し、次式を用いた。

$$f_{M_1^+}^g = \exp [B \cdot N_{M_2^+}^2 / RT], \quad f_{M_2^+}^g = \exp [B \cdot N_{M_1^+}^2 / RT] \quad (7)$$

他方、ゲル層中の交換基の数は一定、したがってゲル層中に入りうる全イオンの数は一定と考えられる(これは、Schwabe ら²⁾によってトリチウムを使用した実験から確認されている)。このことは電解質溶液について全イオン強度が常に一定の場合に対応する。したがって、全イオン強度が一定のときの 2 種電解質の混合溶液について見出された Harned の法則^{8,9)}が、ゲル層に対しても適用されうる可能性がある。本報では、ゲル層に対して Harned の法則を適用した場合の理論式および理論式からの計算値と測定値との間の一致性について検討する。

2 Harned の法則の適用

電解質 1, 2 の混合溶液について、それぞれのイオン強度を I_1, I_2 とすれば、 $I_1 + I_2$ が一定のとき、Harned の法則は次式で表わされる。

$$\left. \begin{aligned} \log r_1 &= \log r_{1(0)} - \alpha \cdot I_2 \\ \log r_2 &= \log r_{2(0)} - \alpha' \cdot I_1 \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

ここで、 r は無限希釈溶液を標準にした活動度係数、 $r_{1(0)}$ と $r_{2(0)}$ はそれぞれ $I_2 = 0$ または $I_1 = 0$ のときの r_1 または r_2 の値、 α と α' は定数である。一般に (8) 式の関係は高濃度まで成立することが広く認められているが、他方 (8) 式が成立しない場合もある。このときは、それぞれのイオン強度について 2 次項を付加することにより実験値とよく合うようになることが認められて

いる。すなわち、

$$\left. \begin{aligned} \log r_1 &= \log r_{1(0)} - \alpha \cdot I_2 - \beta \cdot I_2^2 \\ \log r_2 &= \log r_{2(0)} - \alpha' \cdot I_1 - \beta' \cdot I_1^2 \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

ここで、 β, β' は定数である。

Harned の法則がゲル層中のイオンに対しても適用できるものとすれば、 I を当量分率 N で置きかえ、かつ活動度係数の標準を $N_1 \rightarrow 1$ で $f_1^g \rightarrow 1$ および $N_2 \rightarrow 1$ で $f_2^g \rightarrow 1$ にとることにより、次式がえられる。(8) 式に対応して、

$$\log f_1^g = -\alpha \cdot N_2, \quad \log f_2^g = -\alpha' \cdot N_1 \quad (10)$$

(9) 式に対応して、

$$\log f_1^g = -\alpha \cdot N_2 - \beta \cdot N_2^2, \quad \log f_2^g = -\alpha' \cdot N_1 - \beta' \cdot N_1^2 \quad (11)$$

(10) または (11) 式が、ゲル層中のイオン活動度係数と当量分率の関係を表わす基本式となる。

3 従来の理論との関係

まず、(10) 式と Eisenman が用いた (5) 式との対応性を明かにする。(10) 式で $\alpha = \alpha'$ とすれば、

$$\log f_{M_1^+}^g = -\alpha \cdot N_{M_2^+}, \quad \log f_{M_2^+}^g = -\alpha \cdot N_{M_1^+} \quad (12)$$

(12) 式を (5) 式第 3 項の f^g に代入し、対数をとって整理すれば

$$\ln \frac{K \cdot a_{M_2^+}}{a_{M_1^+}} = \ln \frac{N_{M_2^+}}{N_{M_1^+}} + 2.303 \alpha (N_{M_2^+} - N_{M_1^+}) \quad (13)$$

ここで、 $\ln x \doteq 2(x-1)/(x+1)$ の関係を用いると、

$$\ln \frac{N_{M_2^+}}{N_{M_1^+}} = 2 \cdot \frac{(N_{M_2^+}/N_{M_1^+}) - 1}{(N_{M_2^+}/N_{M_1^+}) + 1} = 2 \cdot (N_{M_2^+} - N_{M_1^+}) \quad (14)$$

(13) 式右辺第 2 項に (14) 式を代入すると、

$$\ln \frac{K \cdot a_{M_2^+}}{a_{M_1^+}} = (1 + 1.15 \alpha) \cdot \ln \frac{N_{M_2^+}}{N_{M_1^+}} = \ln \left(\frac{N_{M_2^+}}{N_{M_1^+}} \right)^{(1+1.15\alpha)} \quad (15)$$

となる。ゆえに、 $1 + 1.15 \alpha = n$ とおけば (15) 式は (5) 式と同じになる。

つぎに、(11) 式と (5) 式の対応性を求める。(11) 式で $\alpha = \alpha', \beta = \beta'$ とすれば、

$$\log f_{M_1^+}^g = -\alpha \cdot N_{M_2^+} - \beta \cdot N_{M_2^+}^2, \quad \log f_{M_2^+}^g = -\alpha \cdot N_{M_1^+} - \beta \cdot N_{M_1^+}^2 \quad (16)$$

(5) 式第 3 項の f^g に (16) 式を代入し、対数をとって整理すれば、

$$\ln \frac{K \cdot a_{M_2^+}}{a_{M_1^+}} = \ln \frac{N_{M_2^+}}{N_{M_1^+}} + 2.303 \alpha (N_{M_2^+} - N_{M_1^+}) + 2.303 \beta (N_{M_2^+}^2 - N_{M_1^+}^2) \quad (17)$$

となる。一方、 $N_{M_1^+} + N_{M_2^+} = 1$ に着目すれば、 $N_{M_2^+}^2 - N_{M_1^+}^2 = (N_{M_2^+} - N_{M_1^+}) \cdot (N_{M_2^+} + N_{M_1^+}) = N_{M_2^+} - N_{M_1^+}$ なるゆえ、(17) 式は

$$\ln \frac{K \cdot a_{M_2^+}}{a_{M_1^+}} = \ln \frac{N_{M_2^+}}{N_{M_1^+}} + 2.303 (\alpha + \beta) (N_{M_2^+} - N_{M_1^+}) \quad (18)$$

となる。(18) 式は (13) 式と同じ形なるゆえ、(14), (15) 式の導出と同様にした、結局 (11) 式は (5) 式と同じ形に変換される。

つぎに、Lengyel らの (6) 式との対応性について検討する。

(6) 式に $k = K/f_{M^+}^g$ を代入して対数をとって整理すれば、

$$\ln f_{M^+}^g = \ln K + \lambda \cdot \ln (\alpha_0 \cdot N_{M^+} + \beta_0) \quad (19)$$

となる。定義より $N_{M^+} = 1$ のとき $f_{M^+}^g = 1$ なるゆえ、(19) 式より $\ln K = -\lambda \cdot \ln (\alpha_0 + \beta_0)$ となる。ゆえに、(19) 式より、

$$\begin{aligned} \ln f_{M^+}^g &= -\lambda \cdot \ln (\alpha_0 + \beta_0) + \lambda \cdot \ln [\alpha_0 (1 - N_{H^+}) + \beta_0] \\ &= \lambda \cdot \ln \left[1 - \frac{\alpha_0}{\alpha_0 + \beta_0} \cdot N_{H^+} \right] \quad (20) \end{aligned}$$

7) E. A. Guggenheim, "Mixtures", Oxford at the Clarendon Press. (1952) p. 34.

8) H. S. Harned, J. Phys. Chem., 63, 1299 (1959).

9) H. S. Harned, B. B. Owen, "The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions", Reinhold Publ. Corp., New York (1958) p. 600, p. 616.

(20)式に $\ln(1-x) \div -x - x^2/2 - \dots$ の関係を用いると,

$$\log f_{H^+}^{\infty} = -\frac{\lambda \cdot \alpha_0}{2.303(\alpha_0 + \beta_0)} \cdot N_{H^+} - \frac{\lambda \cdot \alpha_0^2}{4.606(\alpha_0 + \beta_0)^2} \cdot N_{H^+}^2 \quad (21)$$

(21) 式で右辺第1項のみとれば(10)式と同じ形になり, 第2項までとれば(11)式と同じ形になる。

つぎに, Garrels らの(7)式は, (11)式で $\alpha = \alpha' = 0$ とおいたものと等価である。

なお, 坂井ら¹⁰⁾はイオン交換体について, イオン間の相互エネルギーを考慮して $\log k = \log [N_{M_2^+} \cdot a_{M_1^+} / N_{M_1^+} \cdot a_{M_2^+}]$ が $N_{M_1^+}$ または $N_{M_2^+}$ に比例することを理論的に導いているが, これは(18)式と一致する。

以上のように, Harned の法則の修正式は従来報告された経験式ないし理論式と一応の対応性をもつことが明かになった。

4 アルカリ誤差への適用

(10) または (11) 式をアルカリ誤差の式(2)に代入しても, 未知数が多いためなんらかの仮定をおかないかぎりアルカリ誤差を計算することができない。そこで, ここでは Lengyel らの仮定を用いて, すなわち $f_{H^+}^{\infty} = 1$ としてナトリウムイオンに基くアルカリ誤差を計算してみよう。水素イオンの活動度係数を一次近似で一定とする考えはかなり大膽な仮定であるが, 最近 Lengyel ら¹¹⁾はアイソトープ ^{24}Na を用いて求めた N_{Na^+} の実験値と(22)式から計算した N_{Na^+} 値とがよく合うことを認め, これらの仮定の正しさを主張している。Lengyel らの仮定を用いると, (2)式より

$$\Delta pH = -\log N_{H^+} \quad (22)$$

$$= \log \left[1 + k \cdot \frac{a_{Na^+}}{a_{H^+}} \right] \quad (23)$$

ここで,

$$k = \frac{K}{f_{Na^+}^{\infty}} = \frac{a_{H^+} \cdot (1 - N_{H^+})}{a_{Na^+} \cdot N_{H^+}} \quad (24)$$

(10), (11) 式より,

$$\log f_{Na^+}^{\infty} = -\alpha \cdot N_{H^+} \quad (25)$$

$$\log f_{Na^+}^{\infty} = -\alpha \cdot N_{H^+} - \beta \cdot N_{H^+}^2 \quad (26)$$

ゆえに, (24), (25) 式より,

$$\log k = \log K + \alpha \cdot N_{H^+} \quad (27)$$

あるいは(24), (26)式より

$$\log k = \log K + \alpha \cdot N_{H^+} + \beta \cdot N_{H^+}^2 \quad (28)$$

となる。アルカリ誤差 ΔpH の測定値より(23)式に基いて k が求められる。一方, N_{H^+} は(22)式より計算できる。したがって, (27), (28)式の $\log k$ 対 N_{H^+} の関係を検証することができるはずである。

MacInnes-Dole ガラス (組成は mol% で $21.4 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 6.4 \text{ CaO} \cdot 72.2 \text{ SiO}_2$)¹²⁾ についての Lengyel ら⁴⁾ および Nikolsky ら¹³⁾ の測定 ΔpH 値, Lengyel D_s ガラス (組成は $24 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 7 \text{ B}_2\text{O}_3 \cdot 69 \text{ SiO}_2$)¹⁴⁾ および Lengyel D_a ガラス (組成は $11 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 11 \text{ B}_2\text{O}_3$

$\cdot 3 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 75 \text{ SiO}_2$)¹⁴⁾ についての Lengyel ら⁴⁾ の測定 ΔpH 値, 著者らの試作 Ta-7 ガラス (組成は $28 \text{ Li}_2\text{O} \cdot 3 \text{ BaO} \cdot 7 \text{ Ta}_2\text{O}_5 \cdot 62 \text{ SiO}_2$) についての測定値を用いて, (27) または (28) 式を実験検証すると図 1~4 のようになった (N_{H^+} が大きい部分のデータは, 直線を引く上にあまり考慮する必要はない。その理由は, N_{H^+} が大きい付近におけるバラツキはアルカリ誤差の絶対値からみると小さいためである)。これらの図で, ナトリウムイオンの活動度は Lengyel らが用いた値, すなわち 1 mol/l で 0.66, 0.1 mol/l で 7.8×10^{-2} , 0.01 mol/l で 9.0×10^{-3} , 0.001 mol/l で 9.7×10^{-4} とした。

また, 25°C において Dole¹⁵⁾ は MacInnes-Dole ガラスについての自らの測定値に基いてアルカリ誤差対 pH の曲線を描き, この曲線から各 pH におけるアルカリ誤差を求めているが, この結

図 1 MacInnes-Dole ガラス (20°C)

○: 1 mol/l Na^+ , ●: 0.1 mol/l Na^+ , ×: 0.01 mol/l Na^+

図 2 D_s ガラス (20°C)

○: 1 mol/l Na^+ , ●: 0.1 mol/l Na^+ , ×: 0.01 mol/l Na^+

図 3 D_a ガラス (20°C)

○: 1 mol/l Na^+ , ●: 0.1 mol/l Na^+ , ×: 0.01 mol/l Na^+ , △: 0.001 mol/l Na^+

10) 坂井 渡, 清山哲郎, 永松政俊, 電化, 20, 21 (1952).

11) B. Lengyel, B. Csákvári, J. Tópercz, *Acta Chim. Hung.*, 45, 177 (1965); 50, 119 (1966).

12) D. A. MacInnes, M. Dole, *J. Amer. Chem. Soc.*, 52, 29 (1930).

13) B. P. Nikolsky, T. A. Tolmatscheva, *J. Phys. Chem., U.S.S.R.*, 10, 504, 513 (1937).

14) B. Lengyel, E. Blum, *Trans. Faraday Soc.*, 30, 461 (1934).

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

図 4 Ta-7 ガラス (30°C)

○: 1 mol/l Na⁺, ●: 0.1 mol/l Na⁺

図 5 MacInnes-Dole ガラス (25°C)

○: 1 mol/l Na⁺, ●: 1 mol/l Li⁺, ×: 1 mol/l K⁺

果を用いると図5のようになった(この場合、酢酸塩溶液を用いているので、ナトリウムイオン、リチウムイオン、カリウムイオンの活動度をそれぞれ 0.76, 0.69, 0.78 とした)。

図1および図3~5からわかるように、D₈ガラスを除いてすべて(27)式の関係が満足された。D₈ガラスのときには(27)式の関係が成立しなかったため、(28)式を適用した。この場合 α, β の値はつぎのようにして求めた。まず ΔpH のきわめて大きな範囲をとり扱うものとすれば、(23)式より $1 \ll k \cdot a_{Na^+}/a_{H^+}$ なるゆえ(ΔpH が大きくなると $N_{H^+} \rightarrow 0$, $f_{Na^+}^{\infty} \rightarrow 1$ になるため、 $k \rightarrow K$ となる)。

$$\Delta pH = \log K + \log a_{Na^+} + pH \quad (29)$$

となる。(29)式より $\log K$ が求められる(図5の場合を除き、(27)式の $\log K$ もこのようにして求めた)。ゆえに、(28)式を変形し、

$$\frac{\log k - \log K}{N_{H^+}} = \alpha + \beta \cdot N_{H^+} \quad (30)$$

したがって、 $(\log k - \log K)/N_{H^+}$ 対 N_{H^+} の直線関係より α, β が求められる。D₈ガラスについての結果を図2に示す。 N_{H^+} が小さくなると、(30)式左辺の計算値に N_{H^+} の誤差が大きくひびくので、図2では $N_{H^+} > 0.1$ のデータを用いた。

以上の結果を要約すると、各ガラスについて(27)、(28)式に対応して次式が成立した。

MacInnes-Dole ガラス (20°C):

$$\log k = -11.699 + 1.55 N_{H^+}$$

D₈ ガラス (20°C):

$$\log k = -6.560 + 3.24 N_{H^+} + 2.54 N_{H^+}^2$$

D₈ ガラス (20°C): $\log k = -0.010 + 0.355 N_{H^+}$

Ta-7 ガラス (30°C): $\log k = -10.187 + 1.38 N_{H^+}$

MacInnes-Dole ガラス (25°C): 1 mol/l Na⁺ のとき
 $\log k = -11.050 + 1.25 N_{H^+}$, 1 mol/l Li⁺ のとき

(31)

$$\left. \begin{aligned} \log k &= -11.630 + 0.750 N_{H^+}, \quad 1 \text{ mol/l K}^+ \text{ のとき} \\ \log k &= -16.280 + 5.82 N_{H^+} \end{aligned} \right\}$$

ここで、(31)式のように k と N_{H^+} の関係が明かになれば、つぎのようにしてアルカリ誤差を計算することができる。すなわち、各 pH について(24)式と(31)式の連立方程式を k, N_{H^+} について解けば N_{H^+} が求められるため、(22)式よりアルカリ誤差が計算できるはずである。しかし、実際には式の形からわかるように、(24)、(31)式を解析的に簡単に解くことができない^{*2}。そのため、ここでは各 pH について(24)式および(31)式に基づく k 対 N_{H^+} 曲線を描き、両曲線の交点から N_{H^+} を求めた。なお N_{H^+} がきわめて小さくなると(すなわちアルカリ誤差がきわめて大きくなると)、(25)、(26)式または(31)式より $\log k$ は一定値($=\log K$)になる。これは $N_{Na^+} \rightarrow 1$, $f_{Na^+}^{\infty} \rightarrow 1$ になるためで、このとき(29)式が成立する。そのため本計算においては、 $N_{H^+} < 0.001$ の範囲では(29)式からアルカリ誤差を計算した。

以上の方法で計算したアルカリ誤差を表1~5に示す。表1~5からわかるように、アルカリ誤差の測定値と計算値との差は大部分 ± 0.01 pH 以内、大きくみても2, 3の例外を除いて ± 0.02 pH 以内であり、普通の pH 測定の精度からみても驚くべきよい一致性を示しているといえる。

なお、Lengyel ら¹¹⁾は MacInnes-Dole ガラスについて、(22)式に基いて計算した N_{Na^+} 値とアイソトープ Na²⁴を用いて測定

表 1 MacInnes-Dole ガラス (20°C)

pH	測 定 値		計 算 値		
	ΔpH	$N_{H^+}^{*1}$	N_{H^+}	ΔpH	Δ^{*2}
1 mol/l Na ⁺⁺³					
9.55	0.06	0.871	0.897	0.05	+0.01
10.05	0.11	0.776	0.797	0.10	+0.01
10.59	0.19	0.646	0.653	0.19	0.00
11.10	0.29	0.513	0.501	0.30	-0.01
11.67	0.47	0.339	0.332	0.48	-0.01
12.07	0.65	0.224	0.224	0.65	0.00
12.35	0.81	0.155	0.160	0.80	+0.01
13.30	1.49	0.032 ₄	0.032 ₇	1.49	0.00
13.71	1.85	0.014 ₁	0.014 ₁	1.85	0.00
0.1 mol/l Na ⁺⁺³					
10.04	0.03	0.935	0.951	0.02	+0.01
10.90	0.10	0.794	0.815	0.09	+0.01
11.26	0.14	0.725	0.725	0.14	0.00
11.55	0.19	0.645	0.645	0.19	0.00
11.86	0.26	0.550	0.552	0.26	0.00
12.26	0.37	0.427	0.431	0.37	0.00
12.83	0.58	0.263	0.266	0.58	0.00
0.01 mol/l Na ⁺⁺³					
11.51	0.06	0.871	0.881	0.05	+0.01
11.91	0.11	0.776	0.798	0.10	+0.01
1 mol/l Na ⁺⁺⁴					
10.40	0.14	0.723	0.708	0.15	-0.01
11.20	0.32	0.479	0.469	0.33	-0.01
11.64	0.45	0.355	0.340	0.47	-0.02
12.00	0.62	0.240	0.242	0.62	0.00
12.81	1.09	0.081 ₃	0.081 ₁	1.09	0.00
13.08	1.33	0.046 ₈	0.049 ₂	1.31	+0.02
13.28	1.47	0.033 ₉	0.034 ₀	1.47	0.00
13.61	1.76	0.017 ₇	0.017 ₃	1.76	0.00
14.00	2.14	0.007 ₃	0.007 ₃	2.14	0.00

*1 測定 ΔpH からの計算値。

*2 測定 ΔpH 値-計算 ΔpH 値。

*3 文献 4) のデータ。

*4 文献 13) のデータ。

*2 (24) 式に(25)式の $f_{Na^+}^{\infty}$ および(22)式の N_{H^+} を代入して整理すれば、つぎの理論式がえられる。

$$\Delta pH + \log(1 - 10^{-\Delta pH}) - \alpha \cdot 10^{-\Delta pH} = \log K \cdot a_{Na^+} + pH$$

表 2 D_s ガラス (20°C)

pH	測定値		計算値		
	ΔpH	N_{H^+}	N_{H^+}	ΔpH	Δ
1 mol/ Na ⁺					
1.56	0.10	0.794	0.835	0.08	+0.02
2.80	0.16	0.692	0.708	0.15	+0.01
3.61	0.21	0.617	0.612	0.21	0.00
4.66	0.33	0.468	0.473	0.33	0.00
5.56	0.44	0.363	0.351	0.45	-0.01
8.04	1.46	0.034 ₇	0.035 ₈	1.45	+0.01
9.80	3.10	0.000 ₈	0.000	3.06	+0.04
11.10	4.37	0.000	0.000	4.36	+0.01
12.00	5.26	0.000	0.000	5.26	0.00
13.80	7.06	0.000	0.000	7.06	0.00
0.1 mol/l Na ⁺					
1.08	0.05	0.891	0.943	0.03	+0.02
3.58	0.14	0.725	0.726	0.14	0.00
5.78	0.34	0.457	0.452	0.34	0.00
8.11	0.91	0.123	0.120	0.92	-0.01
10.25	2.63	0.002 ₃	0.002 ₄	2.62	+0.01
12.80	5.15	0.000	0.000	5.13	+0.02
0.01 mol/l Na ⁺					
1.70	0.05	0.891	0.963	0.02	+0.03
3.90	0.11	0.776	0.788	0.10	+0.01
4.86	0.16	0.692	0.685	0.16	0.00
6.17	0.27	0.537	0.524	0.28	-0.01
8.45	0.71	0.195	0.200	0.70	+0.01
9.25	1.03	0.093 ₃	0.095 ₆	1.02	+0.01
11.03	2.50	0.003 ₂	0.003 ₁	2.51	-0.01

表 3 D_a ガラス (20°C)

pH	測定値		計算値		
	ΔpH	N_{H^+}	N_{H^+}	ΔpH	Δ
1 mol/ Na ⁺					
0.95	0.89	0.129	0.133	0.88	+0.01
1.88	1.71	0.019 ₅	0.019 ₇	1.71	0.00
3.62	3.42	0.000	0.000	3.43	-0.01
4.67	4.47	0.000	0.000	4.48	-0.01
8.09	7.90	0.000	0.000	7.90	0.00
0.1 mol/l Na ⁺					
0.31	0.11	0.776	0.774	0.11	0.00
0.93	0.32	0.479	0.505	0.30	+0.02
1.35	0.51	0.309	0.311	0.51	0.00
4.66	3.53	0.000	0.000	3.54	-0.01
8.30	7.17	0.000	0.000	7.18	-0.01
0.01 mol/ Na ⁺					
0.82	0.05	0.891	0.891	0.05	0.00
1.20	0.10	0.794	0.790	0.10	0.00
1.61	0.20	0.631	0.626	0.20	0.00
1.92	0.32	0.479	0.480	0.32	0.00
2.21	0.46	0.347	0.346	0.46	0.00
2.70	0.77	0.170	0.166	0.78	-0.01
3.09	1.10	0.079 ₄	0.079 ₇	1.10	0.00
4.86	2.82	0.001 ₅	0.001 ₅	2.82	0.00
6.27	4.21	0.000	0.000	4.21	0.00
8.73	6.67	0.000	0.000	6.67	0.00
10.00	7.94	0.000	0.000	7.94	0.00
11.40	9.34	0.000	0.000	9.34	0.00
0.001 mol/l Na ⁺					
1.70	0.04	0.912	0.909	0.04	0.00
2.24	0.12	0.759	0.764	0.12	0.00
2.47	0.17	0.676	0.673	0.17	0.00
3.53	0.68	0.209	0.208	0.68	0.00
5.07	2.06	0.008 ₇	0.008 ₈	2.06	0.00
8.33	5.31	0.000	0.000	5.31	0.00
10.02	7.00	0.000	0.000	7.00	0.00

表 4 T_a-7 ガラス (30°C)

pH	測定値		計算値		
	ΔpH	N_{H^+}	N_{H^+}	ΔpH	Δ
1 mol/l Na ⁺					
8.46	0.05	0.891	0.845	0.07	-0.02
8.77	0.11	0.776	0.773	0.11	0.00
9.22	0.20	0.631	0.646	0.19	+0.01
9.37	0.22	0.603	0.597	0.22	0.00
9.78	0.33	0.468	0.468	0.33	0.00
10.10	0.44	0.363	0.366	0.44	0.00
10.49	0.58	0.263	0.252	0.60	-0.02
11.11	0.96	0.110	0.112	0.95	+0.01
11.81	1.51	0.031	0.031 ₆	1.50	+0.01
12.98	2.62	0.002 ₄	0.002 ₄	2.62	0.00
13.25	2.89	0.001 ₃	0.001 ₃	2.89	0.00
0.1 mol/l Na ⁺					
8.91	0.02	0.955	0.928	0.03	-0.01
9.57	0.10	0.794	0.805	0.09	+0.01
9.92	0.15	0.708	0.712	0.15	0.00
10.12	0.20	0.631	0.652	0.19	+0.01
10.51	0.28	0.525	0.530	0.28	0.00
10.76	0.35	0.447	0.451	0.35	0.00
11.22	0.51	0.309	0.308	0.51	0.00

表 5 MacInnes-Dole ガラス (25°C)

pH	測定値		計算値		
	ΔpH	N_{H^+}	N_{H^+}	ΔpH	Δ
1 mol/l Na ⁺					
9.50	0.08	0.832	0.817	0.09	-0.01
10.00	0.17	0.682	0.678	0.17	0.00
10.50	0.29	0.513	0.515	0.29	0.00
11.00	0.46	0.347	0.350	0.46	0.00
11.50	0.71	0.195	0.205	0.69	+0.02
12.00	1.00	0.100	0.100	1.00	0.00
1 mol/l Li ⁺					
10.00	0.02	0.955	0.926	0.03	-0.01
10.50	0.08	0.832	0.824	0.08	0.00
11.00	0.18	0.661	0.662	0.18	0.00
11.50	0.34	0.457	0.466	0.33	+0.01
12.00	0.56	0.275	0.276	0.56	0.00
1 mol/l K ⁺					
10.00	0.03	0.933	0.918	0.04	-0.01
10.50	0.06	0.871	0.870	0.06	0.00
11.00	0.09	0.813	0.815	0.09	0.00
11.50	0.12	0.759	0.756	0.12	0.00
12.00	0.16	0.692	0.693	0.16	0.00
12.50	0.20	0.631	0.628	0.20	0.00
13.00	0.25	0.562	0.563	0.25	0.00

表 6 N_{Na^+} の測定値と計算値の比較
(MacInnes-Dole ガラス, 20°C, 1 mol/l Na⁺)

pH	N_{Na^+}		
	²⁴ Na による測定値 ¹¹⁾	Lengyel らの計算 ¹¹⁾	本計算
10.40	0.30	0.277	0.292
11.20	0.53	0.521	0.531
11.65	0.69	0.645	0.660
12.00	0.73	0.760	0.758
12.80	0.91	0.918	0.919
14.0	1.0	0.994	0.993

以上のように, Lengyel らの仮定と Harned の法則を組合せた式は, 少なくともガラス電極の電位挙動あるいはアルカリ誤差を全範囲にわたって簡単かつ定量的に表現しうるということが明らかになった。とくに, $\log f_{\text{Na}^+}$ と N_{H^+} の間に一次関係が成立する場合には, 電位特性を K と α の 2 因子のみで完全に表現しうるといふ利点がある。

した N_{Na^+} 値とを比較し, 表 6 のように比較的よい一致性をえている。しかし, 表 6 に示すように, 本計算に基づく N_{Na^+} 値は Lengyel らの計算による値よりも若干実測値に近いようである。