

ハロゲン化アルカリ化合物電解質溶液の沈降電圧測定

平川廣満・武石泰亮
(受理 昭和 58 年 5 月 31 日)

MEASUREMENT OF SEDIMENTATION POTENTIAL GENERATED IN SOLUTION OF ALKALI HALIDE COMPOUNDS

Hiromitsu HIRAKAWA and Taisuke TAKEISHI

A sedimentation-potential-generating apparatus has been improved to make precision measurement. In the course of the first discussion, a theoretical analysis of the apparatus made it clear that the mass of the movable parts including a measuring container had to be as little as possible. Therefore, the apparatus was so designed that the measuring container could be smaller, and that the shield in the apparatus could be divided into two parts, a movable shield and a fixed one.

The apparatus was applied to measure sedimentation potential generated in the solutions of twenty alkali halide compounds.

The result showed that there is a certain relation between sedimentation potential and atomic weight.

1. ま え が き

電解質溶液に加速度を加えると内部に沈降電圧が発生することは古くから知られている¹⁾。しかし発生電圧が小さいため、この電圧を正確に測定するにはかなりの困難をとまっていた^{2)~5)}。したがって発生電圧を大きくすること、低雑音で高精度の検出法が試みられてきた。著者らは動電形加振器を使用し、振動容器法による可変周波沈降電圧発生装置を製作して 1/f 雑音と商用周波数の影響をさけるとともに検出増幅器入力回路の S/N を最良にする方法について研究報告を行った。この沈降電圧発生装置では可動部分の質量が小さい程大きな沈降電圧が得られることを明らかにした⁶⁾。また検出増幅回路では入力端子の S/N を最良にするには入力変成器を使用し、一次側に設けたタップを信号源の抵抗変化に応じて最適変成比に選ばねばならないことを明らかにした⁶⁾。しかしこの沈降電圧発生装置は電磁シールドを兼ねたカプセルと測定容器の質量が大きく発生電圧を大きくすることが困難であった。また検出増幅器の入力端子での S/N を最良にする容器の形状寸法について検討されていない。本論文では電磁シールドを固定シールドと可動シールド

に分離し、可動部分の質量を軽減して発生電圧の増大をはかった。また検出増幅器入力端子での S/N を最良にする測定容器の形状寸法の決定について検討を加えている。この改良した装置を使用してハロゲン化アルカリ化合物電解質溶液 20 種類について測定を行い、その結果を比較し検討を加え、各溶液を測定して得られた沈降電圧の値から各々のイオンの沈降係数と原子量との間にある一定の法則が成立つことを明らかにしている。

2. 測定容器の最適設計

信号源抵抗 R 、励磁インダクタンス L 、二次側巻線抵抗 r 、二次側巻線分布容量 C 、増幅器の入力抵抗 r_0 、増幅器の入力等価雑音抵抗 r_a 、 R による等価雑音電圧 ne_1 、 r による等価雑音電圧 e_2 、 r_0 による等価雑音電圧 e_3 、 r_a を発生源とする等価雑音電圧 e_4 、信号源電圧 ne_s 、検出増幅器を A とすれば検出増幅器の入力回路を二次側に変換した等価回路は図 1 になる。図 1 の等価回路において変成器の励磁インダクタンス $L(=2.5 \times 10^4 \text{H})$ と検出増幅器の入力抵抗 $r_0(=3 \text{M}\Omega)$ 以上) は充分大きいので図 1 は L 、

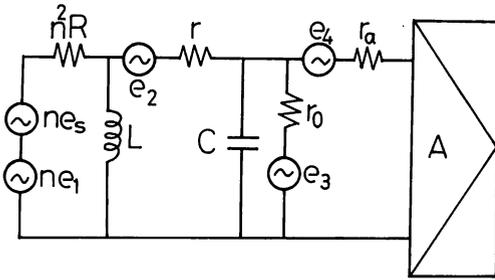


図1 零点検出増幅の雑音等価回路

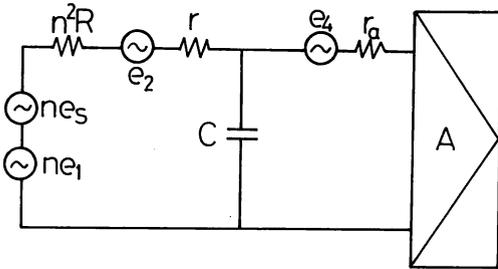


図2 図1のL, r_0 を省略した場合の等価回路

r_0 を省略して図2の等価回路に簡略化できる。図2において最小検出可能レベル (MDL) は次式で与えられる⁶⁾。

$$\overline{e_s^2} = 4kTB \left[R + \frac{r + r_a \omega^2 C^2 (n^2 R^2 + \frac{1}{\omega^2 C^2})}{n^2 + r^2 + 2n^2 R r} \right] \quad (1)$$

この $\overline{e_s^2}$ を最小にする最適変成比 n_0 は次式で与えられる。

$$n_0^2 = \frac{\sqrt{r^2 + \frac{1}{\omega^2 C^2} + \frac{1}{\omega^2 C^2} \cdot \frac{r}{r_a}}}{R} \quad (2)$$

故に最適変成比 n_0 にしたとき $\overline{MDL e_s^2}_{min}$ は式(1), (2)より次式のようになる。

$$\overline{e_s^2}_{min} = 4kTBR \left[1 + \frac{\left[r + r_a \omega^2 C^2 \left(r^2 + \frac{1}{\omega^2 C^2} + \frac{1}{\omega^2 C^2} \cdot \frac{r}{r_a} + \frac{1}{\omega^2 C^2} + r^2 + 2r \sqrt{r^2 + \frac{1}{\omega^2 C^2} + \frac{1}{\omega^2 C^2} \cdot \frac{r}{r_a}} \right) \right]}{\sqrt{r^2 + \frac{1}{\omega^2 C^2} + \frac{1}{\omega^2 C^2} \cdot \frac{r}{r_a}}} \right] \quad (3)$$

式(3)において $r (\approx 20k\Omega)$ と $C (\approx 100pF)$ は検出増幅器の等価入力雑音抵抗で一定だから右辺の [] 内は一定となる。故に MDL をより小さくするためには信号源の雑音レベル $\overline{e_s} (= 4kTBR)$ をできるだけ小

さくすること、すなわち測定容器自身の S/N を最良にすることが望ましい。しかし信号の強さと雑音レベルは加振器の加振力 (1 kg 重) を一定としたとき、ともに測定容器の形状寸法に関係するので測定容器自身の S/N を最良にする測定容器の形状寸法がいかにあるべきかを次に検討する。図3に示す容器において

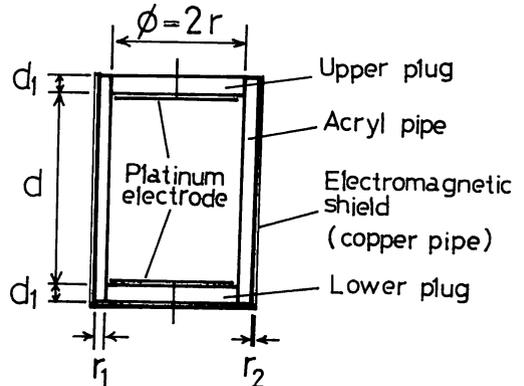


図3 簡略化した測定容器

加振力一定のもとで測定容器自身の S/N を最良にする条件を求める場合次の仮定を行う。

- (1) 白金電極間距離は d に等しいものとする。
- (2) 白金電極の径はアクリルパイプの内径 $2r$ に等しいものとする。
- (3) アクリルパイプの厚み r_1 と電磁シールド円筒鋼板の厚み r_2 は r に比例するものとする。
- (4) アクリルパイプの上栓, 下栓の質量および白金電極の質量は無視できるものとする。

この場合電解質溶液の白金電極間電気抵抗 R は次式で与えられる。

$$R = \rho \frac{d}{A} \quad (4)$$

ただし $A = \pi r^2$, ρ : 電解質溶液の抵抗率

測定容器を動電形加振器で振動させたとき発生する沈降電圧は次式で与えられる。

$$e_s = Ead \quad (5)$$

ただし E : 沈降係数, a : 加振器の加速度
一方動電形加振器の可動部分の質量を m , 加振器の加振力を f とすれば加速度 a は次式で与えられる⁶⁾。

$$a = \frac{f}{m} \quad (6)$$

測定容器に電解質溶液を封入して円筒鋼板でシールドしたときの全質量 m は次のようになる。

$$\text{電解質溶液の質量: } \pi r^2 d \sigma_1$$

ただし σ_1 は電解質溶液の比重

アクリルパイプの質量： $\pi r^2 d \sigma_2$

ただし σ_2 は比例係数

電磁シールド円筒銅板の質量： $\pi r^2 d \sigma_3$

ただし σ_3 は比例係数

故に可動部分の質量 m は

$$m = \pi r^2 d \sigma_1 + \pi r^2 d \sigma_2 + \pi r^2 d \sigma_3 = A d \sigma \quad (7)$$

ただし $\sigma_0 = \sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3$

式(5)~(7)から

$$e_s = E \frac{fd}{m} = E \frac{fd}{A d \sigma} = G \frac{1}{A} \quad (8)$$

ただし $G = \frac{E f}{\sigma_0}$

このとき測定容器自身の S/N は式(4), (8)から次のようになる。

$$S/N = \frac{\frac{e_s^2}{e_n^2}}{\frac{(G \cdot \frac{1}{A})^2}{4kTB\rho}} = \frac{(G \cdot \frac{1}{A})^2}{4kTB\rho \frac{d}{A}} = H \frac{1}{m} \quad (9)$$

ただし $H = \frac{\sigma_0}{4kTB\rho}$

式(9)から測定容器自身の S/N を最良にするには前述の仮定のもとでは測定容器の直径・長さに関係なく質量が小さい程よいことがわかる。

3. 沈降電圧発生装置の改良

前述の結果から変成器付検出増幅器の MDL をより小さくするには測定容器自身の S/N を最良にすればよいこと、このためには測定容器の軽量化を行えばよいことが明らかとなった。しかし測定容器を含む可動部分の軽量化にあたって容器の形状寸法をどこまでも小さくするには測定容器を繰返し使用するに耐える強度と製作の困難および取扱いの面から制約をうける。この点を考慮して図 4 に示す測定容器を製作した。図 4 において測定容器は外径 20 mm 長さ 65 mm のアクリルパイプを使用し白金電極を距離 32 mm で対置させている。上栓に取付けた電極を同軸コネクタに接続し、下栓に取付けた電極は真ちゅう円板を通して接地している。このアクリルパイプの上栓と下栓の基部に O リングを装着し、電解質溶液のものを防止している。また上栓に径 1 mm 程度の穴をあけ内部に発生する気泡が電極に付着するのを防ぐとともに、パイプに電解質溶液を封入して上栓をしめつける際、管内に圧力が

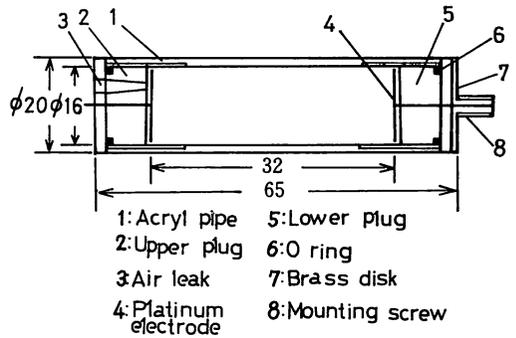


図 4 測定容器

上昇してパイプが破損しないようにしている。以上のように大きな沈降電圧を得るため測定容器を含む可動部分の軽量化を行い、図 5 に示す沈降電圧発生装置を製作した。従来の沈降電圧発生装置は静電および電磁シールドをかねたアルミ製カプセルに測定容器を収納して振動させる方式であるから、可動部分の質量が 260 g になりこれが発生沈降電圧を大きくできない原因となっていた。図 5 ではカプセル部を固定シールド 2 と可動シールド 3 に分離して可動部分の軽量化を行った。図 5 に示すように測定容器 4 を $\phi 21$ mm

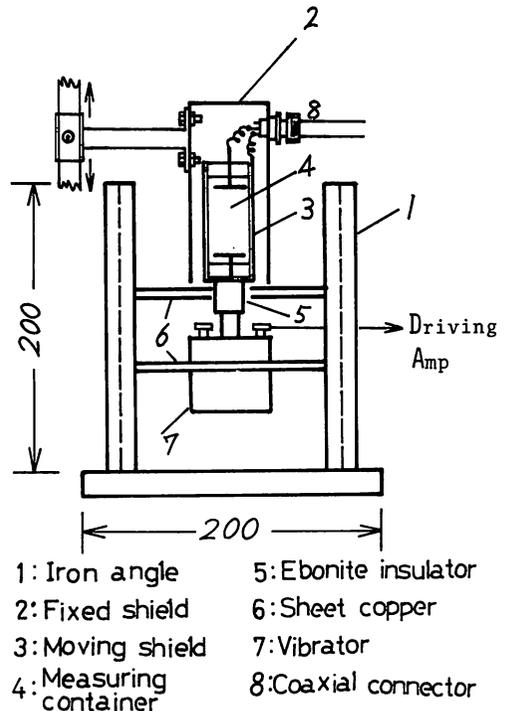


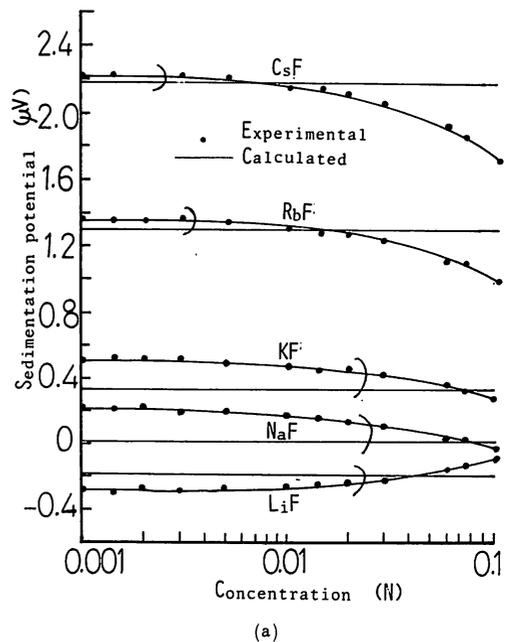
図 5 沈降電圧発生装置

×80 mm厚み 0.2 mmの円筒銅板3(可動シールド)に収納し、これをエポナイト棒5で絶縁し、加振器7に取付けている。さらにこれをφ40 mm×110 mm厚み0.4 mmの円筒銅板2(固定シールド)で囲み二重にシールドを行っている。またこの固定シールドには検出増幅器の同軸コネクタ8を取付けている。測定容器の電極と同軸コネクタの接続はリガメント線を使用し、可動部分の振動が直接コネクタへ伝わらないようにしている。また加振器の駆動電源や地磁気の影響をさけるため、固定シールド2と可動シールド3および測定容器の真ちゅう円板が完全に接地されるよう注意し、リガメント線もできるだけ短かくしている。以上のように電磁シールドを固定シールドと可動シールドに分離したことにより加振器の可動部分の質量は58 gに大幅に軽減でき、加振器の振幅を0.15 mm ($p-p$)より0.56 mm ($p-p$)に向上することができた。この結果、発生沈降電圧を大きくして精度の高い測定が可能となった。

4. 測定結果

前述の改良した沈降電圧発生装置を使用して20種類のハロゲン化アルカリ化合物電解質溶液を振動させたときに得られた沈降電圧の測定結果を図6(a)~(d)に示す。この場合ハロゲン化アルカリ化合物電解質溶液の濃度を0.1 Nから始め、無限希釈溶液に近い状態まで測定を繰返し、沈降電圧の集束値(以降沈降電圧という)を求めた。すなわち図6(a)は陰イオン F^- を固定し、陽イオンを Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ および Cs^+ へと組合せをかえて得られた測定結果である。陰イオンを固定しているので F^- (≒19 g)の原子量より大きい値をもつ陽イオン Na^+ (≒23 g), K^+ (≒39 g), Rb^+ (≒85.5 g)および Cs^+ (≒133 g)との化合物 NaF , KF , RbF , CsF の溶液で正の電圧を発生し、小さい陽イオン Li^+ (≒6.9 g)の化合物 LiF だけは負の電圧(発生電圧の位相が駆動電源より 180° 遅れる場合を負の電圧と規定する)を発生している。また陽イオンと陰イオンの原子量の差が大きい化合物ほど大きな沈降電圧が得られることが示されている。これらの測定値が0.1 N付近で小さいのは濃度の高いところでは電気泳動効果や緩和効果⁷⁾のため沈降電圧の値が小さくなったと考えられる。濃度が低くなるにしたがって沈降電圧は集束値に近づくことがわかる。この傾向は以下に述べる図6(b)~(d)についても

同じである。図6(b)は陰イオン Cl^- , (c)は陰イオン Br^- , (d)は陰イオン I^- をそれぞれ固定し図6(a)と同様陽イオンを Li^+ から Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ へと組合せをかえて得られたハロゲン化アルカリ化合物電解質溶液の沈降電圧の測定結果である。図6(b)では陰イオン Cl^- の原子量は約35.5 gだから原子量がこれより大きい値をもつ陽イオンとの化合物 KCl , $RbCl$, $CsCl$ の溶液で正の電圧を発生し、小さい陽イオン Li^+ と Na^+ の化合物 $LiCl$, $NaCl$ の場合は負の電圧を発生する。しかし $NaCl$ は測定値では正の電圧を発生している。これは $NaCl$ の発生電圧が $-0.04 \mu V$ と計算値では非常に小さいので検出回路から発生する雑音電圧(約 $0.1 \mu V$)の影響で正確な測定が出来なかったことが予想される。このことについては後でも検討を加える。図6(c)では陰イオン Br^- の原子量は約80 gだからこれより大きい値をもつ陽イオンとの化合物 $RbBr$, $CsBr$ の溶液では正の電圧を発生し、小さい陽イオンとの化合物 KBr , $NaBr$, $LiBr$ の場合は負の電圧を発生している。図6(d)は陰イオン I^- の原子量は約127 gだからこれより原子量の大きい Cs^+ との化合物 CsI だけが正の電圧を発生し、小さい陽イオンとの化合物 LiI , NaI , KI および RbI は負の電圧を発生している。



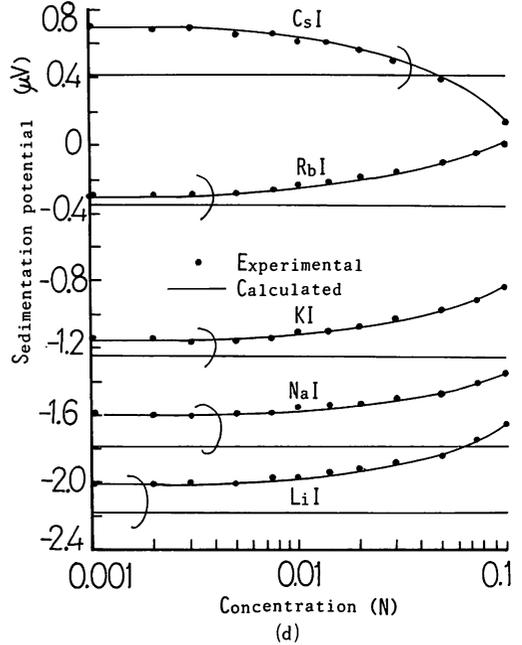
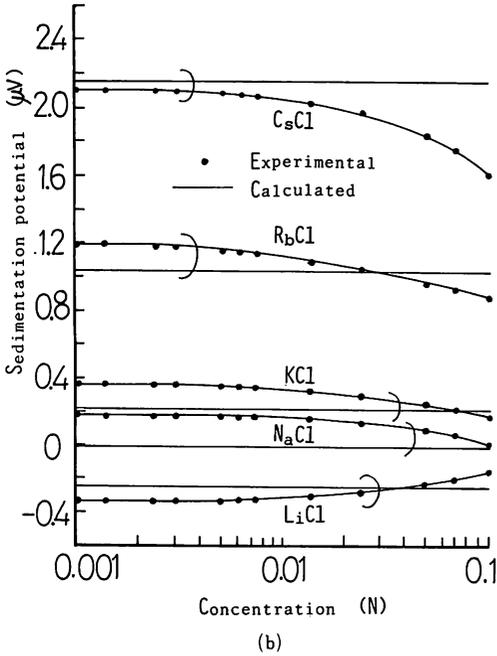
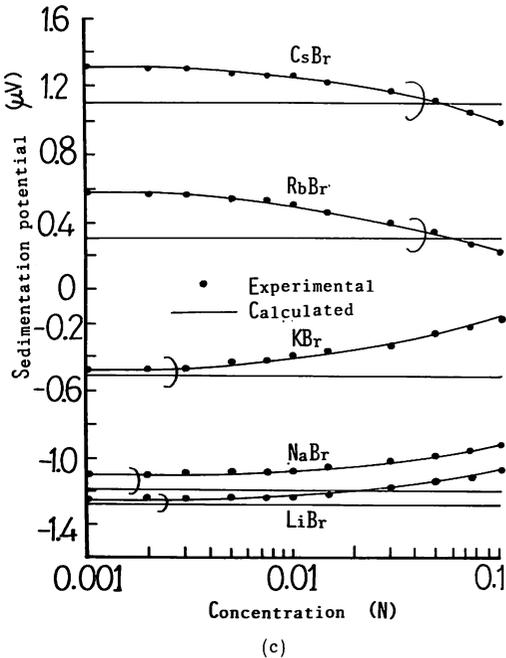


図6 ハロゲン化アルカリ化合物の濃度による沈降電圧の変化 (a) フッ化物, (b) 塩化物, (c) 臭化物, (d) ヨウ化物.



5. 考 察

前述のようにハロゲン化アルカリ化合物電解質溶液の濃度を無限希釈に近い状態にしたとき発生する沈降電圧は一定値に集束する。図6(a)~(d)に示す値からこの沈降電圧の集束値を求め、各原子量と沈降電圧の関係を示すと図7のようになる。すなわち図7①~④は陰イオンを固定した場合、⑤~⑨は陽イオンを固定した場合の各原子量に対する沈降電圧の変化を示している。この結果、測定した20種類のハロゲン化アルカリ化合物電解質溶液の沈降電圧は①~⑨の直線上を変化し、①~④の直線は互に平行で、傾きは一定になることがわかる。また⑤~⑨の直線も互に平行で傾きは一定となる。このように沈降電圧の変化は直線になり、一定の傾きをもつことがわかったので①~⑨の直線の傾きについて検討を加える。一般にs種のイオンからなる電解質溶液の沈降係数Eは次式で与えられる⁵⁾。

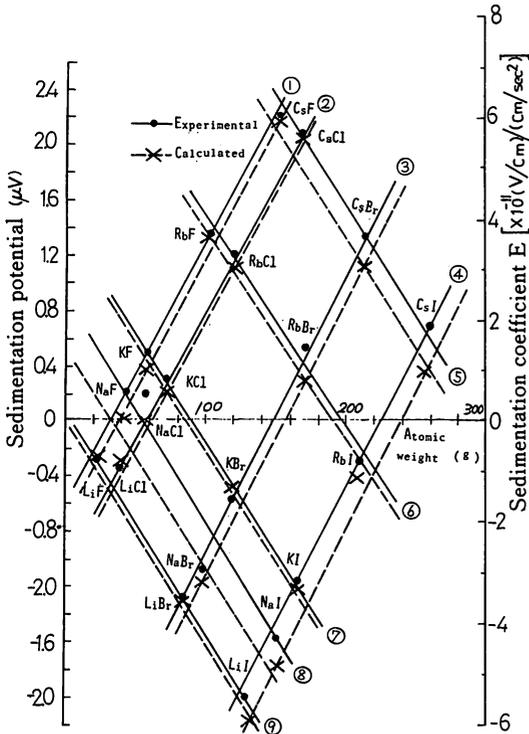


図7 ハロゲン化アルカリ化合物電解質溶液の原子量に対する沈降電圧と沈降係数の関係

$$E = \frac{\sum_{i=1}^s n_i m_i (1 - \bar{v}_i \rho) \mu_i Z_i e}{\sum_{i=1}^s n_i (Z_i e)^2 \mu_i} \quad \text{---(10)}$$

ただし i 番目のイオンについて

- n_i : イオンの単位体積中の数
- m_i : 分子量 (kg)
- \bar{v}_i : 部分比容 (m^3/kg)
- Z_i : イオンの価数
- ρ : 溶液の密度 (kg/m^3)
- μ_i : イオンの易動度 [$(\text{m}/\text{sec})/(\text{Volt}/\text{m})$]

式(10)から

$$T_i = \frac{n_i \mu_i Z_i e}{\sum_{i=1}^s n_i \mu_i Z_i e} \text{ とおけば}$$

T_i は i 番目のイオンが運ぶ電流の割合で輸率 T_i であるから次式のように表わすことができる。

$$E = \frac{1}{10^7 F} \sum_{i=1}^s T_i (m_i - \bar{V}_i \rho) \quad \text{---(11)}$$

ただし F : ファラデーの電気化学当量 (96500 Coulomb)

\bar{V}_i : イオン容 (cc/M)

式(11)を二種のハロゲン化アルカリ化合物電解質溶液に限定すると次のようになる。

$$E = \left[\frac{\Lambda_+ (m_+ - \bar{V}_+ \rho)}{\Lambda_+ + \Lambda_-} - \frac{\Lambda_- (m_- - \bar{V}_- \rho)}{\Lambda_+ + \Lambda_-} \right] \cdot \frac{1}{10^7 F} \quad \text{---(12)}$$

ただし $T_{\pm} = \frac{\Lambda_{\pm}}{\Lambda_+ + \Lambda_-}$ (複合同順)

Λ_+ : 陽イオンの当量電導度

Λ_- : 陰イオンの

m_+ : 陽イオンの原子量

m_- : 陰イオンの

\bar{V}_+ : 陽イオンのモル容積

\bar{V}_- : 陰イオンの

式(12)を陰イオンを固定した場合と陽イオンを固定した場合に分けて考える。

(1) 陰イオンを固定した場合

この場合陽イオンの原子量に対する Λ_+ と \bar{V}_+ の変化は非常に小さく特に原子量が 40 g ~ 300 g の範囲ではほぼ一定と考えてよいので式(12)から近似的に次式が成立する。

$$\frac{dE}{dm_+} = \frac{\Lambda_+}{\Lambda_+ + \Lambda_-} \cdot \frac{1}{10^7 F} \quad \text{---(13)}$$

(2) 陽イオンを固定した場合

陰イオンの原子量に対する Λ_- と \bar{V}_- の変化も上記同様小さくほぼ一定と考えられるので式(12)から次式が成立する。

$$\frac{dE}{dm_-} = \frac{\Lambda_-}{\Lambda_+ + \Lambda_-} \cdot \frac{1}{10^7 F} \quad \text{---(14)}$$

式(13), (14)より原子量に対する沈降係数の変化は近似的に輸率をファラデー定数で割った値となる。式(13), (14)に各イオンの値⁷⁾を代入して求めてみると次のようになる。

$$\frac{dE}{dm_+} = 0.40 \sim 0.50 / 10^7 F \quad \text{---(15)}$$

$$\frac{dE}{dm_-} = 0.45 \sim 0.56 / 10^7 F$$

一方図7の直線から求めた傾きは

①~④の直線では

$$\frac{dE}{dm_+} = 0.52 / 10^7 F \quad \text{---(16)}$$

$$\frac{dE}{dm_-} = 0.47 / 10^7 F$$

式(15)と式(16)を比較してみるとほぼ各値は一致している。この結果図7の①～⑨の直線が示す傾きは

①～④では正イオンの輸率

⑤～⑨では負イオンの輸率

にそれぞれ比例しているとみなすことができる。このように図7の直線の傾きはほぼ輸率に等しいことが明らかになったが、この他に直線から次のようなこともわかる。実験値のうち $\pm 0.2\mu\text{V}$ 前後の比較的小さな沈降電圧を発生する化合物では検出増幅器の雑音の影響でばらつきが目立つが、沈降電圧が直線上を変化することから実験値を修正して正しい値を推測することも可能となる。例えば NaCl は実験値が②と⑧の直線上に存在しないが、②と⑧の直線から発生電圧はほぼ $-0.02\mu\text{V}$ と求められる。この値は計算値と一致している。

6. むすび

検出回路を含んだ沈降電圧測定装置の測定精度の向上を試み、理論検討の結果沈降電圧発生装置の可動部分の質量をできるだけ軽くすることが必要であることを明らかにした。これにもとづき測定容器を小型化するとともに、可動部分の電磁シールドを固定シールドと可動シールドに分離して可動部分全体の軽量化をはかった。これにより発生沈降電圧測定装置の S/N を飛躍的に向上することができた。この沈降電圧発生装置を使用して20種類のハロゲン化アルカリ化合物電解質溶液の沈降電圧を測定した。この結果、沈降電圧と原子量との間には比例関係が成立し、原子量に対する沈降電圧の変化する割合は輸率にほぼ等しいことを明らかにした。今回の測定で原子量 (26 g ~ 60 g) の

小さい化合物では発生電圧がほぼ雑音電圧に等しく、十分正確な測定値が得られなかったので今後沈降電圧発生装置および検出回路をさらに改良してこれらの沈降電圧を正確に測定できるようにしたい。またハロゲン化アルカリ化合物以外の1-1価化合物、1-2価および2-2価化合物等について測定を行い、電解質化合物全体について沈降電圧と原子量との間の関係を明らかにしたい。

文 献

- 1) T. Des Coudress : Ann. Phys. 49 (1893) 284, 55 (1895), 57 (1896) 232.
- 2) R. C. Tolman : Proc. Amer. Acad. 46 (1910) 109, J. Amer. Chem. Soc. 33 (1911).
- 3) Z. Miduno, T. Saita and Y. Matsukura : "Sedimentation potential measurement by oscillating cell method", Ann. Report of the Res. Group on Biophys. in Japan 4 (1964) 31.
- 4) Zana and E. Yeager : "Ultrasonic vibration potentials and their use in the determination of ionic partial molal volumes", J. Phys. Chem. p. 527 (1966).
- 5) Z. Miduno, T. Saita and Y. Matsukura : "Equivalent circuit representation of the sedimentation potential", Ann. Report of the Res. Group on Biophys. in Japan p. 47 (1965).
- 6) 武石, 平川 : "沈降電位測定法", 信学論(c), 55c, 11, p. 580 (昭和 47-11)
- 7) 藤代, 和田, 玉虫 : "溶液の性質", 現代物理化学講座 8, p. 61 (1968).