

ζ-電位測定における顕微鏡電気泳動装置の 特性について

村 田 哲 雄*

A Study on the Characteristics of a Microscopic Electrophoresis Apparatus in Measuring ζ-Potential.

1. は し が き

固体粒子が液体中に懸濁しているとき、イオンの吸着または電離などにより表面電荷を生じ、このため粒子と液体の界面にいわゆるζ-電位が存在することは周知のことである。ζ-電位の測定には電気泳動法、電気浸透法、流動電位法および洗降電位法などいろいろあるが、方法が異なればζ-電位の測定値にもいくらかの差異があるものである。

本実験は各種溶媒中にカーボンブラックを分散させたゾルのζ-電位を顕微鏡電気泳動法によって測定した研究の一部である。この方法はζ-電位の測定法として後に述べるようにいろいろの利点があるため、しばしば用いられているにもかかわらず実施にあたっては若干の注意すべき問題点があり、それらによって測定の精度は大きく左右される。本研究においてもこれらの問題の解決が先決で、従来このような事柄のまとまった記述がほとんど見られない実状であるので、ここにその要点を述べる次第である。

電気泳動法によるζ-電位の測定は、帯電した粒子が電荷の符号にしたがって、電場内を移動することを利用するのであるが、その方法は大別して2種となる。一つは帯電粒子の全体としての集団的移動を観察するものでその代表としてチゼリウスの方法があり、今一つは個々の粒子の移動に着目するもので、われわれの用いた顕微鏡法がこれに属する。

実験に用いたカーボンブラック試料溶液（以下ゾルと略称）の最適濃度は、アンモニア水 100cc 中に 0.005～0.0005g 炭素を分散させたものがよく、これより濃くなると観察がむずかしく、その上セルがゾルのため汚れやすくなる。一方薄いゾルほどセル中に気泡を生じることが少いので 0.001gC/100cc 0.593N NH₃ のものを使用した。なおゾルの製法は大北、大谷、井上らの方法¹⁾にし

たがった。

2. 顕微鏡電気泳動法の特徴

Abramson²⁾によれば顕微鏡法の特徴として、次のように述べている。

- 1) 粒子の周辺に変化を起すことなく安定な状態で観察ができる。
- 2) 粒子の移動速度が直接求められる。
- 3) 顕微鏡を高倍率にして精度を高めることができる。
- 4) 粒子の形や大きさが直接観察できる。
- 5) 分散媒として希薄塩類溶液も使用できる。
- 6) 測定に時間があまりかからない。
- 7) 生物学的物質（バクテリア、菌類、赤血球、酵母など）についても簡単に測定ができる。
- 8) 泳動速度の測定から、電荷量の計算ができる。

粒子が小さく限外顕微鏡を用いる本実験では前記4)は適用できない。電気泳動度の測定には前述のチゼリウスの装置（移動界面法）も有名であるが、研究物質が顕微鏡で見える粒子で、安定なサスペンションをつくれれば顕微鏡法でじゅうぶんである。

3. 電気泳動法の基礎理論

カーボンブラックは球状粒子で点電荷であり、またストークスの法則が適用できるものとする。今、粒子に働く電気的力を溶液からの摩擦抵抗に等しいとおくと次のようになる。

$$QX = 6\pi\eta rv$$

$$\therefore u = v/X = Q/6\pi\eta r \quad (1)$$

ここで Q : 粒子の電荷量, X : 電位勾配, η : 溶液の粘度, r : 粒子の半径, v : 電気泳動速度, u : 電気泳動移動度である。

* 宇部工業高等専門学校工業化学教室

ζ- 電位は+Qの電荷をもった半径rのズリ面と、-Qの電荷をもった半径 r+1/x のイオン雰囲気との間の電位差であるから

$$\begin{aligned} \zeta &= Q/Dr - Q/D(r+1/x) \\ &= Q/Dr(1 + xr) \end{aligned} \quad (2)$$

となる (D: 溶液の誘電率, 1/x: 二重層の厚さ)。ここで Hückel³⁾ は xr が非常に小さい場合は

$$u = \zeta D / 6\pi\eta \quad (3)$$

とした。

また Henry⁴⁾ は xr が1に比し無視できないときは

$$u = \zeta D \cdot f(xr) / 6\pi\eta \quad (4)$$

とすべきであると提案している。f(xr) は1.0~1.5の数値⁵⁾を取り、xr ≤ 0.5ならば f(xr) = 1.0となり Hückel の式となる。

今、カーボンブラックについてこれを検討すると、ゾル中の粒子径は 10⁻⁶~10⁻⁷cm の桁と推定され、また 0.593N アンモニア水について x を計算すれば⁶⁾

$$\begin{aligned} x &= \sqrt{4\pi e^2 \sum n_i z_i^2 / DkT} \\ &= 1.87 \times 10^6 \text{cm} (25^\circ\text{C}) \end{aligned} \quad (5)$$

e: F/N, D: 78.8(水の値に等しいとおく)

k: R/N, $\sum n_i z_i^2: N \sum c_i z_i^2 / 1000$

$\sum c_i z_i^2$: 溶液のイオンの濃度

となる。したがって xr がいくらになるかはカーボンブラック粒子の径が半明しないと断定できないが、推定から 0.2~2になるものと思われる。0.5以上になれば f(xr) > 1の影響を考えなければならないが、このことは今後の研究課題である。

4. 泳動装置の特性

4.1 装置図および測定方法

実験装置としては三田村理研製の顕微鏡電気泳動装置を使用した。装置の概略を図1および図2に示す。本装置の構成は、泳動部(泳動セル、電通部、電極槽)、セル保持架台および直流電源装置からなっている。泳動セ

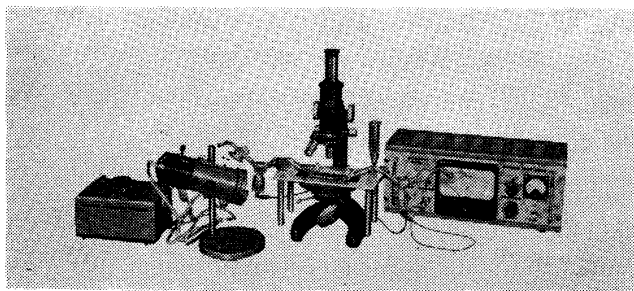
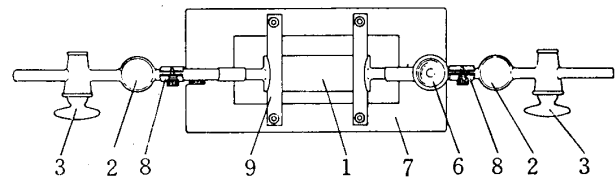
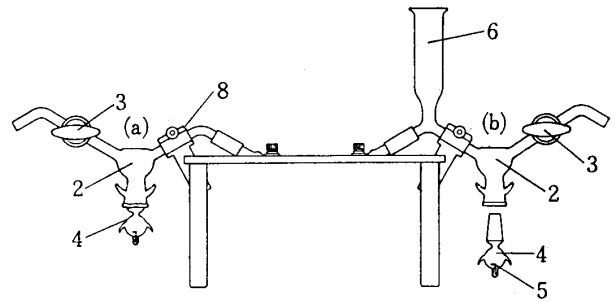


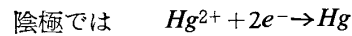
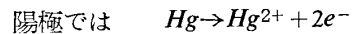
図1 顕微鏡電気泳動装置図



- | | |
|-----------------|-------------|
| 1. 石英泳動セル | 6. 試料ロート |
| 2. 球状結合部 | 7. セル保持架台 |
| 3. 試料交換切替コック | 8. セル保持クリップ |
| 4. 電極槽 | 9. レベルバー |
| 5. 白金電極(0.5mmφ) | (a)(b)電通部 |

図2 泳動装置本体(セル)図

ルは石英ガラス製のブリッグス型で内寸法、巾22.55mm, 深さ0.907mm, 長さ72.00mmである。電極は可逆電極(Hg | Hg(NO₃)₂飽和溶液)を用い、電極液とゾルの間に硝酸カリウム溶液を入れておく。電極反応は次のように考えられる。



測定には電圧202V(67.5V乾電池3個使用)をかけ、上部および下部静止帯で粒子の移動速度を求め平均する。セルにかかる電位勾配(X)は、ゾルの比導電率(κ), 流れる電流(i)およびセルの断面積(S)から X = i/κS で計算される。

なお顕微鏡の倍率は150倍(10×15)で観察した。実際の操作法については、添付の使用説明書を参考にすればよい。

4.2 上部および下部静止帯の位置

泳動セルの深さは前記のように0.907mmであるが、測定時にはこの中へゾルを入れ、上面より顕微鏡で観察するので実際は溶液中で起る屈折のため浅く見える。この屈折率の補正をした深さは0.675mmである。

また、このセルに電流を通じるとカーボンブラック粒子は電気泳動するが、同時に分散媒であるアンモニア溶液も電気浸透を起し、図3のようにセル壁面付近においては粒子と反対の向きに移動する。したがって粒子の電

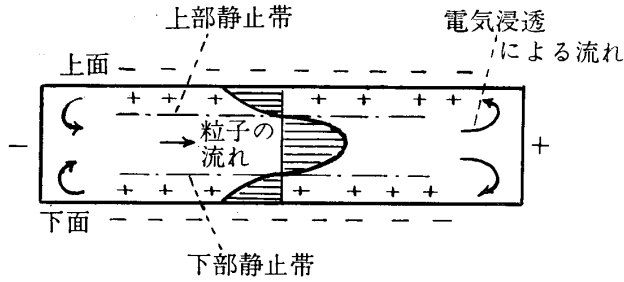


図3 セル中の粒子，溶液の流れの状態

気泳動速度は溶液の電気浸透速度を代数和した見かけの速度になり，ほんとうの泳動速度が測定できない。しかしセルは密閉容器であるから溶液の電気浸透は端で環流し2つの流れの境界面では電気浸透速度がゼロになると考えられ，この位置を静止帯といい，上部と下部にあるので，それぞれ上部静止帯，下部静止帯と名付けている。この位置で粒子の電気泳動速度を測定しなければならない。

駒形⁷⁾によれば図4のセル断面において $l=a/b$ とすれば，静止帯の位置は中心より

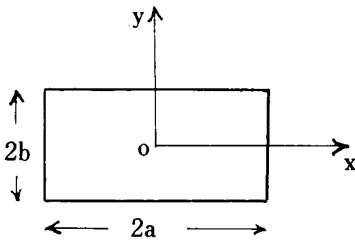


図4 セルの断面

$$y = \pm b \sqrt{(1 + 96/\pi^4 l)/3} \quad (6)$$

にある。この式は流体力学的に誘導された理論式であ

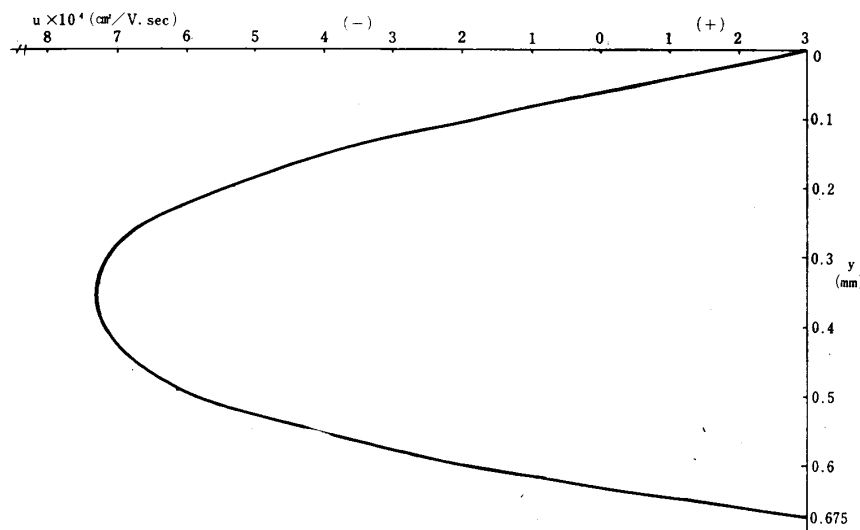


図5 u-y のグラフ (30°C)

る。実験に用いたセルは $a=22.55/2$, $b=0.675/2$ で，水の屈折率を考えた見かけの深度，すなわち上部および下部静止帯をセル上面からの位置で計算すると

- 上部静止帯 0.140mm
- 下部静止帯 0.535mm

となる。しかし実際にこの両静止帯で粒子の電気泳動移動度を測定したところ異なった値が得られた。そこでセル上面から各位置 (深さ y) における移動度 (u) を求め $u-y$ の関係をグラフに描くと図5のようになった。この図からわかるようにグラフは放物線の形ではあるが，水の屈折率による深度変化を考えた中心位置 $y=0.338$ の直線に対称ではなく，そのため理論的に計算した静止帯とは上部，下部とも少し異なってきたのである。 u の値に +, - の符号がついているのは粒子の移動方向を示すもので，電流と同方向が+である。

山口⁸⁾ や Abramson⁹⁾ によると

$$u = u_e + V_0$$

u_e : 粒子の真の電気泳動度 (一定)

V_0 : y の深さにおける溶液の電気浸透的移動度であるから， u の平均値を \bar{u} とすれば

$$\bar{u} = \frac{1}{2b} \int_0^{2b} u \, dy = u_e + \frac{1}{2b} \int_0^{2b} V_0 \, dy$$

$2b$: セルの厚さ

となる。装置全体は閉じているから，電気浸透で動く溶液はもどってくるはずで，したがって溶液の実際の流れはゼロである。すなわち

$$\frac{1}{2b} \int_0^{2b} V_0 \, dy = 0$$

$$\therefore \bar{u} = u_e = \frac{1}{2b} \int_0^{2b} u \, dy \quad (7)$$

よってセルの種々の深さ (y) で u を測定し，グラフ上または(7)式を積分して \bar{u} を計算すれば u_e が求まる。図5のグラフよりこれを求め， $u = u_e$ の位置を静止帯とすれば，上面より

- 上部静止帯 0.155mm
- 下部静止帯 0.533mm

となり，理論値と少し異なっている。今後はこの実測値の静止帯で測定を行なうことにした。なおこの放物線の実験式を求めると $u = 79.6y^2 - 57.4y + 2.98$ となる。

4・3 泳動速度に対する光源の影響

セルにゾルを入れたまま限外顕微鏡で観察すると、両静止帯とも粒子が一定方向へ動いている。もちろんブラウン運動は考えられるが、それよりもはるかに大きい動きをしている。24時間後に観察しても同じ現象で、しかも両静止帯の運動方向は逆で、ちょうど対流が起っているようである。また1時間光を照射したまま放置しても動きの速さに変りはなく、0.01gC/100cc NH₃ soln 以上の濃度では、この粒子の動きが更に速くなっている。この原因について、次のようにいろいろと検討してみたのである。

1) 電極液とゾル間の液間起電力の影響

電極液とゾル間に KNO₃ 溶液を使用しているのですが問題は無いと思われるが、念のためポテンショメータで測定したが起電力はゼロであった。

2) セルの傾きの影響

セルは水準器を使用して水平にセットするので、まちがいは無いと思われる。またこの影響であれば一定時間後には平衡に達し粒子の動きはやむはずであるが、永久に動き続けている。傾きを相当変えれば少しは速さ変わる。

3) ゾルの蒸発による熱拡散の影響

装置で開いているところは試料注入口(試料ロート)のみで、ここをゴム栓で閉じてみた。少しは違うようであるがたいした効果はなかった。

4) 漏れの影響

装置に漏れがあれば液の流動を生じ当然、粒子の動きが起る。これは装置の不完全ということで、あってはならないことであるが実際に電極のすり合わせ部と、白金電極の封入箇所では微少な漏れが起っていた。その量は0.05cc/hで、これから漏れによる流動速度を計算すると約 7×10^{-5} cm/secで、電流 1 mA を通じたときの泳動速度の約 3% に相当する。粒子の動きはこの値よりも更に大きいので、漏れも一因をなしてはいるが、他に影響の大きい原因があるものと考えられる。なお、この漏れはすり合わせ部には良質のグリースを、白金電極の封入箇所には外部からアラルダイト接着剤を塗布して防止した。新しい装置を用いる場合には漏れの有無をじゅうぶん試験する必要がある。

5) 熱の影響

最後に光源の熱によるのではないかと考え、カーディオイド集光器の上部に銅-コンスタンタン熱電対を置き指針検流計で調べたところ、わずかながら指針の振れを認め、熱の影響であることが判明した。熱の影響を少なくする方法についての詳しい実験は後に述べるがこの影響は、粒子の移動方向が一定であることから、電流方向を逆にして測定を行ない平均すれば相殺されるはずである。

5. 泳動速度測定の際の諸条件

5・1 光源の熱による影響

4・3で述べたように上部および下部静止帯における粒子の移動は、電圧調整器でランプ(6-8V, 5A, TB-1)の光量(すなわち電圧)を増し明るくすると動きが激しく、暗くすればゆるやかになる。カーボンブラックは黒体で熱を吸収しやすいからその作用は顕著である。また粒子の動きが一定方向をとることから吸収した熱は水に与えられ、上下方向にわずかに温度勾配を生じ、これが静止帯を乱すのではないかと考えられる。この熱の影響は光源を直接のままよりも、青色フィルター(熱線カット用)を通して用いれば小さくなる。

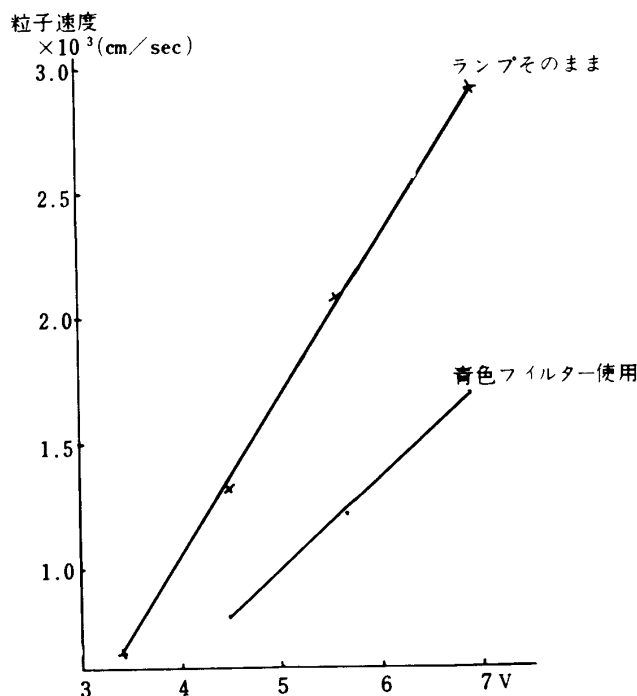


図6 電圧—粒子速度のグラフ

図6は電圧(光量)—速度(粒子の動き)の関係をグラフで表わしたものである(室温 22~23°C)。このグラフからも青色フィルターを使用し、電圧をなるべく小さくすればよいことがわかる。しかしフィルター使用の場合、4.5V以下では視野が暗く全然観察ができないし、5Vでもかなり見えにくいので5.5Vで測定することにし

た。これでも粒子の動きをゼロにすることはできず、ただおそくしただけである。更にフィルターの濃色を用いればよいが、濃色になるほど観察がむずかしくなる。また温度が低くなれば、粒子の動きも小さくなってき、15°C以下ではほとんどゼロになる。

この測定は上部静止帯で行なったものであるが、下部静止帯についても同様に考えられる。

5・2 電流の大きさの影響

いま d を粒子の移動距離、 t を d に要した時間とすれば $u = \kappa dS/ti = \kappa Sv/i$ となり、一定温度 (27°C) では κ も一定であるから $u' = d/ti = v/i$ と考えてよく、 $u' - i$ の関係を求めると図7のように $1/i$ 軸に少し傾斜をした直線が得られ、 i が小さく、すなわち $1/i$ が大きいほど u' は大きくなった。参考までに $v - i$ の関係グラフは、図7の点線のような直線となり、 i が増せば v も増すことがわかる。 i の値にかかわらず u' は一定で $1/i$ 軸に平行な直線となるはずであるが、事実はこのような結果が得られた。

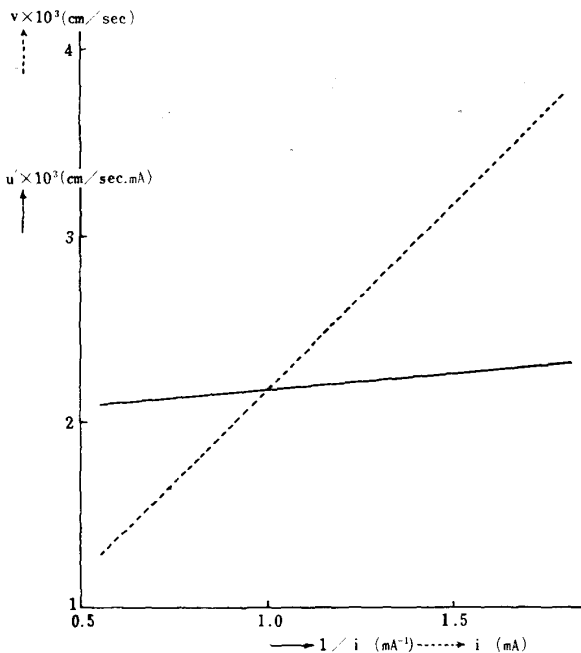


図7 $u' - 1/i$ および $v - i$ のグラフ

一般に電流が増せば分極も増大するが、今の場合、問題はセル端子間の電位差ではなく、セル内の電位勾配すなわち電流値であるから分極は直接関係しないことになる。また電流の増大は発熱の原因になりセル内部の温度上昇を来し、そのためゾルの κ および η が変化するが、(1)式すなわち $u = v/X = Q/6\pi\eta r$ に、 $X = i/\kappa S$ 、 $v = d/t$ を代入すれば $\kappa dS/ti = Q/6\pi\eta r$ となるから $u' = d/ti$

$= Q/6\pi\eta r \kappa S$ が得られ、 u' は $1/\kappa\eta$ に比例してくる。ところで希薄電解質溶液では、温度が変化しても $\kappa\eta =$ 一定であるから、電流によるわずかな温度上昇が u' に与える影響はきわめて小さいものと思われる。このように考えると結局 i の影響は、泳動する粒子の速度が大きくなってくると、なにか装置に固有の流体力学的なエネルギー損失が増加してくることによるのであろう。そしてその程度は装置によって異なってくるものと推察される。

本装置の i の限界は 0.560~1.800mA で、この両限界値の i では求めた u' に 10% の偏差があり、また u' の値を他の試料と比較するためにも一定電流値で測定する必要がある。そのために、この両限界値のほぼ中央値であり、また数値的にも簡単な 1 mA を基準にした。なお、 $u' - i$ の関係式は

$$u' = 0.000175/i + 0.00200 \quad (8)$$

となる (u' : cm/sec.mA, i : mA 単位)。

この測定は上部静止帯で行なったものであるが、下部静止帯でも同様の結果が得られた。

5・3 温度の影響

5・2 で述べたように、温度が変化しても同一ゾルに対しては $\kappa\eta =$ 一定となり、温度の影響は一応無視できるが、今少し詳細に i に対する影響を検討してみる。

$\zeta = 6\pi\eta u/D$ 、 $u = \kappa Sv/i$ の関係から $\zeta = 6\pi S \kappa\eta v/iD$ であるから $i = 1$ mA とすれば、 ζ は $\kappa\eta v/D$ に比例する。各温度 (θ °C) におけるこの測定数値を表1に示す (v : cm/sec, η : poise 単位)。なお D は各温度における水の誘電率の値¹⁰⁾をそのまま用いた。

表 1

θ	$v \times 10^3$ ($i = 1$ mA)	$\kappa\eta \times 10^6$	$\kappa\eta \times 10^7/D$	$\kappa\eta v \times 10^{10}/D$
30.0	2.23	8.080	1.063	2.370
24.5	2.17	8.365	1.070	2.322
20.7	2.10	8.671	1.088	2.285
17.0	2.02	9.043	1.114	2.250

表1から

- 1) $\kappa\eta$ は大体一定といえるが、17.0~30.0°Cの間では10%前後の偏差がある。
- 2) しかし、これを D で除した値は5%の偏差で $\kappa\eta$ よりも精度はよい。
- 3) $i = 1$ mA で測定すれば v は一定のはずであるが、事実は温度が低くなるにつれて小さくなっている。

4) ζ に比例する数値は $\kappa\eta\nu/D$ で、これはこの温度範囲においては一定とみてよい。したがって ζ -電位は温度に関せず一定であるといえるが、厳密に論ずる場合には無視できない。N. Ray ら¹¹⁾は ζ -電位の測定を室温 (16~30°C) で行ない、 κ , η は 25°C の値を用いて計算しているが、表 1 の結果からもこのことは妥当である。

次に $\kappa\eta\nu/D$ と θ° の関係をグラフで表わせれば直線になり、その実験式は

$$\kappa\eta\nu/D = 0.009187\theta + 2.095$$

となる。これは同時に ζ と θ の関係を表わしている。この式から ζ -電位に $\pm 1.5\%$ の誤差を認めるとすれば、対応する温度変化はいくらになるかを計算してみよう。各温度における $u' - 1/i$ の関係は (8) 式に平行な直線であると仮定する。

ζ は $\kappa\eta\nu/D$ に比例するので、上式から

$$d(\kappa\eta\nu/D) = 0.009187 d\theta$$

$\kappa\eta\nu/D$ の最小値 2.250 を基準に取れば

$$d\theta = \pm 2.250 \times 0.015 / 0.009187 = \pm 3.68 (^\circ\text{C})$$

したがって 室温 (基準) $\pm 3.6^\circ\text{C}$ で測定をすればよいことがわかる。もちろん κ , η , D は ν の測定と同じ温度の値を用いなければいけない。

更に κ , η , D について室温 (基準) θ° の値を用いた場合、 ζ -電位の誤差を $\pm 1.5\%$ に収めるためには、 ν の測定においてどれほどの温度範囲が許されるかを考えてみる。

表 1 から ν と θ の関係はやはり直線になり

$$\nu = 0.01648\theta + 1.750$$

が得られるから

$$d\nu = 0.01648 d\theta$$

ここで ν の最小値 2.02 を基準に取れば

$$d\theta = \pm 2.02 \times 0.015 / 0.01648 = \pm 1.84 (^\circ\text{C})$$

したがって $\theta \pm 1.8^\circ\text{C}$ の温度範囲で ν の測定を行なえば、 κ , η , D の値は $\theta^\circ\text{C}$ のものを用いてよいことになる。

5・4 移動距離の測定

粒子の移動距離の測定には、ステージマイクロメータで補正したオキュラマイクロメータ (10×15倍では 1 目盛=0.010mm, 100目盛ある) を使用する。粒子によっては一定電流値でも速さが少し異なる場合があり、そのバラツキを見るために、上部静止帯で表 2 のように 3 種の目盛間の距離 (0.200mm) を移動した時間をそれぞれ 50 回測定し、 R (範囲) および σ (標準偏差) を計算してみた。

$d=0.200\text{mm}$ としたのは、1mA の電流で $t=5\sim 15$ 秒になるための条件であり、 t の値がこれより大きくなるとブラウン運動による影響が入ってき、また反対に小さければ、時間の測定誤差が大きくなってくる。5~15 秒間では、ストップウォッチを使用し 0.05 秒単位で測定すればよい。

表 2

	① 40~60 目盛間	② 30~70 目盛間	③ 0~100 目盛間 (フル スケール)
R	1.00(秒)	1.40	1.75
σ	0.234	0.296	0.383
0.200mm 移動 の平均時間(秒)	5.98	6.00	6.09

確率論によれば、すべての測定値は 3σ 内に入るものとされているが、この結果も大体そうになっている。また σ 内に入る割合は 68.26% であり、いまこの範囲で考えてみると、範囲外は ① の目盛間の測定では 13 点 (26%) で、② の目盛間では 18 点 (36%) あり、③ の目盛間では 23 点 (46%) もある。しかし 0.200mm 間を移動した 50 回の平均時間は各区间とも、ほとんど変わりなく、最高最低が 2% 以内で一致している。このことは数多く (少なくとも 50 回以上) 測定した場合にいえることであって、10 回程度の測定ではこれ以上の誤差が入るものと思われる。

以上のことから 40~60 目盛間で、粒子の移動距離を測定すればよいことがわかる。また前記の各データから分布曲線を描いてみたが、正規分布曲線にはならなかった。この測定結果は下部静止帯についても同様である。

6. 測定結果の取り扱い

6・1 移動速度の計算

4・3 や 5・1 で述べたようにカーボンブラック粒子は光源の熱効果によって一定方向に移動しているので、その補正をするためには電流方向を逆にして測定し平均値を求めればよいが、この点について今少し詳しく考えてみよう。粒子の見かけの移動速度を図 8 のように ν , ν' とすると、これは電場による粒子の真の移動速度 a_1 , a_2 と熱による粒子の移動速度 c との合成とみることができ、

a_1 : 電流方向の粒子速度 (真の速度)

a_2 : " (電流方向を逆にしたときの a_1)

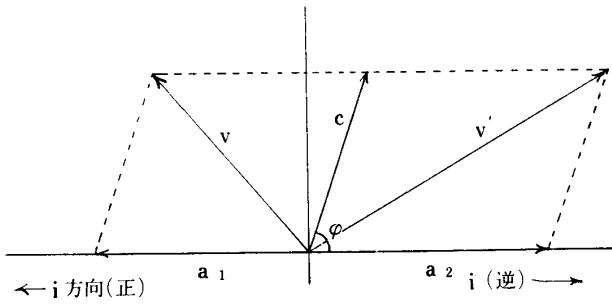


図8 粒子の移動方向と速度図

c: 電流ゼロ時における粒子速度

φ: c と a₂ とのなす角

v: 見かけの粒子速度 (測定値)

v': " (電流方向を逆にしたときの v)

実測によると c, φ は一定で, また v > c であるから

$$a_2 = -c \cos \varphi + \sqrt{c^2 \cos^2 \varphi + (v'^2 - c^2)}$$

$$a_1 = c \cos \varphi + \sqrt{c^2 \cos^2 \varphi + (v^2 - c^2)}$$

となる. また $\bar{a} = (a_1 + a_2)/2$ であるから (理論的には $a_1 = a_2$ である)

$$\begin{aligned} \bar{a} &= (\sqrt{v'^2 - c^2 \sin^2 \varphi} + \sqrt{v^2 - c^2 \sin^2 \varphi})/2 \\ &= \{v' \sqrt{1 - (c \sin \varphi / v')^2} \\ &\quad + v \sqrt{1 - (c \sin \varphi / v)^2}\} / 2 \end{aligned}$$

ところで, この式に c, φ, v, v' の 25.5°C における実測値を代入してみると $(c \sin \varphi / v')^2$, $(c \sin \varphi / v)^2$ は 0.03 位になり, 1 に比し著しく小さいから

$$\bar{a} = (v + v')/2 - c^2 \sin^2 \varphi \{ (v + v') / (v v') \} / 4$$

\bar{a} と $(v + v')/2$ が 3% 以内で等しくなるためには

$$v v' \geq c^2 \sin^2 \varphi / 0.06$$

が成り立てばよい. 実測値によれば

$$v v' = 4.3 \times 10^{-4} > 2.9 \times 10^{-4} = c^2 \sin^2 \varphi / 0.06$$

であるから, 電流方向を逆にして測定した見かけの移動速度 (v, v') の平均値を求めれば, 粒子の真の移動速度になると考えてよい.

この実験は上部静止帯において一定電流値 (1 mA) で測定したものであるが, 下部静止帯についても同じことがいえる.

6.2 \bar{u} (u の平均値) の求め方

電流 i を一定にし, 粒子が一定距離 d を移動するのに要する時間 t を測定して \bar{u} を求める計算方法について考えてみる.

各測定値を $(t_1, u_1), (t_2, u_2), \dots, (t_n, u_n)$ とすれば表 3 のようになる.

表 3

	測定回数	測定時間	移動度
i, d一定	1 回目	t ₁	u ₁
	2 回目	t ₂	u ₂
	⋮	⋮	⋮
	n 回目	t _n	u _n

測定の結果として

$$\bar{u} = \Sigma u_j / n = K \Sigma (1/t_j) / n$$

$$j = 1, 2, \dots, n \quad K = \kappa d S / i$$

一回ごとに u_j を算出して平均値 \bar{u} を求めることは繁雑であるので, t_j の平均値 $\Sigma t_j / n$ そのままを用いて移動度の値 \bar{u}' を計算し, \bar{u} と 3% 以内で一致すればこの方が計算が簡単になる. すなわち $\bar{u}' = n \kappa / \Sigma t_j$ であるから

$$\bar{u}' / \bar{u} = n^2 / \Sigma t_j \Sigma (1/t_j) = 1 \pm 0.03$$

になるかどうかを検討すればよい.

実験データからランダムに選定した測定値 (上部, 下部静止帯とも) を上式で計算してみると, 64 組のデータから \bar{u}' / \bar{u} が 0.97~1.03 外の数値が 8 組あった. すなわち 8 回のうち, 1 回はその値が大きく, または小さくてくることになる. したがって移動度の値は手数でも一つ一つのデータから計算し, それを平均しなければいけない.

7. 結 び

以上のことから本電気泳動装置の取り扱いについて, 装置の特性と, じゅうぶんな活用をするための条件を明らかにした. これからわかるように ε-電位の測定には, 温度および測定電流値の影響が比較的大きく入ってき, 結局 3% 程度の誤差を認めることはやむを得ないのである. そして精度よく本装置を使用するには次の条件で測定を行なうことが必要である.

- 1) 上部および下部静止帯は実測値の位置 (上面より 0.155, 0.553 mm) で実験.
- 2) 測定温度 (17~30°C 間) は
 - (a) 室温 (基準) ±3.6°C で, この場合 κ, η, D とともに v の測定と同温度の値を用いる.
 - (b) 室温 (基準) ±1.8°C では, v の測定をこの温度範囲で行ない, κ, η, D の値は基準室温の値を用いる.

- 3) 光源のランプには青色フィルターを使用, またランプ電圧5.5V程度.
- 4) 測定電流は一定値1mAで実験.
- 5) 移動距離の測定は, オキュラマイクロメーターの40~60目盛間がよく, また測定時間も5~15秒になることが望ましい.
- 6) 移動度の計算は, 手数でもデータ一つ一つから u_j を求め, 最後にそれらを平均すればよい.
- 7) 同一静止帯において, 光源の熱作用による誤差を少なくするために, 電流の方向を逆にして10回づつ測定をすることが必要で, 更に両静止帯で測定した結果を平均すればよい.

終りに, 本研究に対しいろいろご指導を賜った山口大学工学部教授今川博先生に深謝いたします.

参 考 文 献

- 1) 大北熊一, 大谷寛, 井上一雄: 日本ゴム協会誌, **30**, 169 (1957).
- 2) H. A. Abramson: *Electrokinetic Phenomena and Their Application to Biology and Medicine*, p69 (1934).
- 3) 北原文雄, 青木幸一郎訳: コロイドと界面の化学, p127 (1967) (広川書店).
- 4) 北原文雄, 青木幸一郎訳: 同上, p129.
- 5) 上田静男, 渡辺昌: 実験化学講座7 (界面化学), p352 (1967) (丸善).
- 6) 亀山直人: 電気化学の理論及応用上巻I, p220 (1965) (丸善).
- 7) 駒形作次: 日本化学会誌, **53**, 342 (1932).
- 8) 山口与平: 基礎電気化学, p277 (1959) (裳華房).
- 9) H. A. Abramson: 同上, p71.
- 10) *International Critical Tables of Numerical Data, Physics, Chemistry and Technology*, vol 6, p78 (1929).
- 11) Leonard N. Ray and A. Witt Hutchison: *Journal of Physical & Colloid Chemistry*, **55**, 1336 (1951).

(昭和43年2月28日受理)