

## フミン酸の酸解離特性†

栢山 修 ††      榊原哲朗 ††      井上 泰 ††

ポリアクリル酸および市販フミン酸を用いて酸塩基滴定を行い、この結果に基づいて高分子弱酸の解離を表す式  $K_{app} = [H^+] \alpha / (1 - \alpha) = K_{1/2} \{ (1 - \alpha) / \alpha \} \{ [Na^+] / [Na^+]_s \}$  を導いた。ここで  $\alpha$  は解離度、 $K_{1/2}$  は  $\alpha = 1/2$  のときの解離定数、添字  $s$  は高分子表面の濃度を表している。この式は以下の仮定に基づいて導かれた。(i) 高分子は  $H_N R_N$  で表される多塩基酸で各々の酸性基は  $K_1$  から  $K_N$  の解離定数を持つ。(ii) 各解離サイトのプロトンの結合エネルギーは全て等しい。(iii)  $H_{N-i} R_N^{i-}$  と  $H_{N-j} R_N^{j-}$  の解離定数の比は、各分子が持っているプロトンの数とプロトン受容サイトの数から統計的に決められ、 $K_i / K_j = \{ (N - i + 1) / i \} / \{ (N - j + 1) / j \}$  で表される。(iv) 高分子表面のプロトンの有効濃度  $([H^+]_s)$  は  $[H^+]_s / [H^+] = [Na^+]_s / [Na^+]$  により関係づけられる。 $[Na^+]_s$  は  $[Na^+]_s = [Cl^-]_s + [R^-]_s$  (ここで  $[R^-]_s = \sum_i [H_{N-i} R_N^{i-}]$ ) より求めることができ、イオン強度が高いときは  $[Na^+]_s \approx [Cl^-]_s$  より  $[Na^+]_s \approx [Na^+]$  となり、低いときは  $[Na^+]_s \approx [R^-]_s = C_{R\alpha}$  となる。

Based on the results from potentiometric titrations carried out on polyacrylic acid and some commercially available humic acids, the equation for the proton dissociation of weak polymeric acids is proposed to be  $K_{app} = [H^+] \alpha / (1 - \alpha) = K_{1/2} \{ (1 - \alpha) / \alpha \} \{ [Na^+] / [Na^+]_s \}$ , where  $\alpha$  is the degree of dissociation,  $K_{1/2}$  is the dissociation constant at  $\alpha = 1/2$ , and the brackets with subscript  $s$  denote the concentration at the surface of the polymer. This equation has been derived on the assumptions: (i) Each polymer molecule is a polybasic acid ( $H_N R_N$ ) having different acidic sites with  $K$  values from  $K_1$  to  $K_N$ . (ii) Binding energies of protons on these sites are all equal. (iii) The ratios of the dissociation constants of  $H_{N-i} R_N^{i-}$  and  $H_{N-j} R_N^{j-}$  is expressed by  $K_i / K_j = \{ (N - i + 1) / i \} / \{ (N - j + 1) / j \}$  since the probabilities to release or bind a proton are proportional to the numbers of protons or numbers of available anionic sites on the polymer. (iv) The effective concentration of protons at the surface of the polymer ( $[H^+]_s$ ) is related by  $[H^+]_s / [H^+] = [Na^+]_s / [Na^+]$ , where  $[Na^+]_s$  can be estimated by the relation,  $[Na^+]_s = [Cl^-]_s + [R^-]_s$  (where  $[R^-]_s = \sum_i [H_{N-i} R_N^{i-}]$ ). This leads to  $[Na^+]_s \approx [Cl^-]_s$ , which in turn leads to  $[Na^+]_s \approx [Na^+]$  at high ionic strength and  $[Na^+]_s \approx [R^-]_s = C_{R\alpha}$  at low ionic strength.

## 1. 序論

金属イオンとフミン物質との相互作用を検討する上で重要な基礎となるのは、フミン物質の分子量分布、フミン物質中の官能基の種類、密度、骨格構造等であるが、フミン物質は不均一な混合物であるのでその全てを決定することはできない。金属イオンとフミン物質の相互作用は、一般には、近似的に通常の錯生成反応と等しいと考えて、1個ないし数個の相互作用“定数”を用いて表されているが、フミン物質の不均一性のために、どのような官能基が金属イオンと相互作用するのか、その官能基はどれだけ存在するのか、高分子電解質中の官能基の活量はどのように表すのかといった点については統一した取扱いがなされていない。このため相互作用定数は、フミン物質の質量、プロトンに対する解離官能基濃度 [1-3]、金属イオンに対する錯生成容量 [4-7] など異なる物理量

を用いて定義されており、それぞれの異同優劣については議論が分かれている [8]。この結果、計算される相互作用定数の pH、イオン強度、金属イオン濃度に対する依存性についても多くの相反する議論がある [1, 7-10]。従って、金属イオンとフミン物質との相互作用を検討するにあたっては、フミン物質の酸解離容量や錯生成容量が種々の条件によりどの様に変化するかを定量的に把握することが必須となる。

本検討では、そのうちでも最も基本的と考えられるフミン物質の酸解離特性を定量的に記述する方法を確立するために、市販フミン酸を異なる条件で分別した試料および組成の均一な弱酸性高分子(ポリアクリル酸)を酸塩基滴定し解析した。既存モデルは滴定曲線のある程度記述できるが、イオン強度や高分子物質の諸特性との対応が不明確である。本研究では、静電効果による高分子近傍へのイオンの濃集と、高分子上に多くの酸性官能基があることによる統計的效果を考慮に入れて、弱酸性高分子の酸解離を記述するモデルを検討した。

† Acid Dissociation Characteristics of Humic Acids, by Osamu Tochiyama, Tetsuro Sakakibara and Yasushi Inoue

†† 東北大学工学部原子核工学科 Department of Nuclear Engineering, Faculty of Engineering, Tohoku University

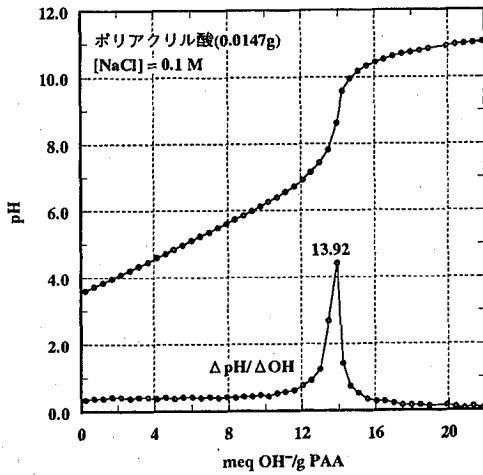


図1 ポリアクリル酸の微分滴定曲線

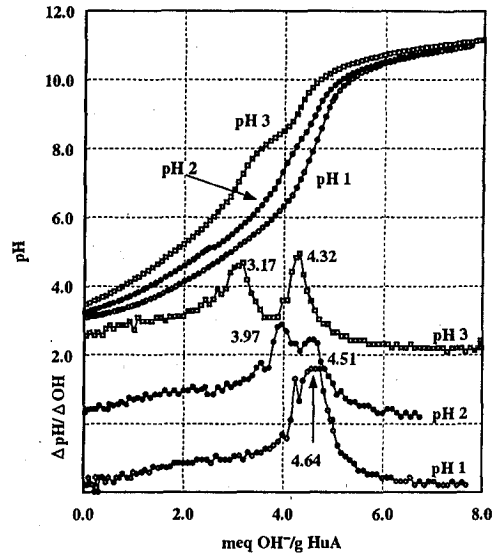


図2 和光フミン酸各フラクションの微分滴定曲線

## 2. 実験

### 2.1 フミン酸の分画

市販フミン酸(和光純薬製)を過剰の0.1mol/l NaOHを加え半日間攪拌して溶解した後、濾過(フィルター孔径0.45 $\mu$ m)により得られた濾液を濃塩酸によりpHをそれぞれ1、2、3とし、沈澱を待った後上澄みを取り除き、ADVANTEC製UHP-76K形限外濾過器と同社製ウルトラフィルターUK-10(分画分子量10000)を用いて限外濾過し、得られた沈澱を凍結乾燥してフミン酸試料を得た。また、比較のためにポリアクリル酸[-CH<sub>2</sub>-CH(COOH)-]<sub>n</sub>(Aldrich Chemical Company製、平均分子量450000)についても同様の酸塩基滴定を行った。

### 2.2 酸塩基滴定

フミン酸試料約0.05gまたはポリアクリル酸約0.015gを精秤し、0.1mol/l NaCl 60mlと0.1mol/l NaOH 10mlとの混合溶液に溶かした後、0.1mol/l HClと0.1mol/l NaClとを含む溶液で滴定した。滴定およびpH測定は、東亜電波工業製オートタイトレータABT-1(本体)、AUT-1(ビュレット)およびガラス電極を使用し、窒素ガスを通気しマグネチックスターラーで攪拌しながら行った。使用する0.1mol/l NaOHは、使用の度に示差滴定により、その濃度および含まれる炭酸量(およそ5 $\times 10^{-4}$  ~ 1 $\times 10^{-3}$  mol/l)を求めた。

## 3. 結果

### 3.1 微分曲線による酸解離容量の決定

図1にポリアクリル酸、図2にpH 1、2、3で得たフミン酸試料の滴定曲線を示す。滴定に用いられるNaOH中には微量の炭酸がNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>の形で含まれるのを避けることができないので、滴定時のプロトン収支は、

$$[H^+] + C_b = [R^-]_s + [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [OH^-] \quad (1)$$

で表されると考えて、示差滴定によるNaOH中の炭酸濃度とH<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>の酸解離定数[11]を用いてC<sub>b</sub> - ([HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>] + 2[CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>])を計算して添加アルカリ量を補正した。ここで[R<sup>-</sup>]<sub>s</sub>はプロトンの収支に関係しているフミン酸中の解離基の濃度であり、C<sub>b</sub>は差し引き加えられた強塩基の、滴定溶液中の濃度を表している。

滴定曲線はいずれの場合も、通常の低分子弱酸の緩衝領域におけるpHの変化の仕方は異なり、官能基の解離が進行する酸性側で、なだらかにpHが変化している。一般に、滴定曲線の終点は、終点近傍でpHが急激に変化することより求められるが、得られた滴定曲線は高分子に特有のなだらかな変化を示しており、目視による終点の判定は容易ではないので、滴定曲線の勾配を $\Delta pH/\Delta OH$ (OHは加えるアルカリ量)として計算し、こ

れが極大値を示す点を求めた。この結果をそれぞれの滴定曲線について図1、2の下部に示す。

図1のポリアクリル酸の場合には、微分値(勾配)は滴定進行時にはほぼ一定で、終点近傍でのみ変化している。終点は理論値(13.9 meq/g)に近い値を示しており、この結果より、ポリアクリル酸のような均質な弱酸性高分子については、この方法により終点を明確に求めることができると思われる。

一方、図2のフミン酸については、微分曲線は各pHで得られたフラクションごとに違いを見せている。より低いpHで得られるフミン酸ほど酸性の基が多く含まれている(単位質量あたりの官能基密度が高い)ことから、酸性側で解離しやすい基を多く含む化合物が、処理pHが高くなるにつれて失われていることが明らかである。また、pH 2やpH 3で得られた試料については、微分曲線は2つの極大値を示しており、異なる解離性を有する官能基成分があることを示唆している。当然、pH 1で得られた試料にもこの成分が含まれているはずであるが、主成分の量が大きくみかけのピークが重なるためこの成分による終点が現れていないと考えられる。またフミン酸試料の微分値は、いずれも滴定の進行と共に徐々に変化しており、ポリアクリル酸の場合とは異なっている。これはおそらくフミン酸の解離基の不均一性に起因するのではないと思われる。これらの結果からわかるように、フミン酸のような不均質な試料については、滴定曲線と微分曲線から、成分を分離して各々の容量を定量することは極めて難しいと考えられる。すなわち、フミン酸試料では各成分が高分子電解質であるため各成分に対する滴定曲線はなだらかな変化を示すと考えられ、それらの合成された曲線から各々の寄与を判定することは困難である。図2に示されたそれぞれの微分曲線は一応の極大値を示してはいるものの、それらの位置が単一成分によるものであるのか、混合物による寄与の結果生じた見かけ上のものであるのかは判定できない。

#### 4. 考察

##### 4.1 既存モデルによる解離平衡の解析

一般に、フミン物質あるいはより構造の明確な弱酸性高分子電解質の滴定の結果に対して、通常の低分子一塩基酸におけるのと全く同じ形の質量作用の法則すなわち

$$K_{app} = \frac{[H^+][R^-]}{[HR]} \quad (2)$$

を適用して見かけの解離定数  $K_{app}$  を計算すると、 $K_{app}$  の値は一定とはならず、解離度 ( $\alpha$ ) の増加とともに減少する(図4)。これは、各官能基の解離が他の官能基の酸解離性に影響を与えるためと考えられ、この効果を考慮するモデルがいくつかある。

Katchalsky[12]は、弱酸性高分子の酸解離は、上の質量作用式を次のように拡張した式により記述できることを指摘した。

$$K_{1/2} = [H^+](\frac{[R^-]}{[HR]})^n \quad (3)$$

$$pH = pK_{1/2} + n \log \frac{\alpha}{1-\alpha} \quad (4)$$

または

$$pK_{app} = pK_{1/2} + (n-1) \log \frac{\alpha}{1-\alpha} \quad (5)$$

ここで  $n$  はイオン強度や高分子骨格の性質などに依存して決まる定数 ( $n \geq 1$ ) で、高分子骨格に保持されている官能基同士の相互作用を表すと考えられている。

一方、いわゆる静電効果モデル[13, 14]では、バルク溶液中のプロトンが高分子上の解離基の電荷によって静電的に引きつけられると考えて、解離を次のように記述している。

$$[H^+]_s = [H^+] \exp\left(-\frac{F\psi_0}{RT}\right) \quad (6)$$

$$K_{int} = \frac{[H^+]_s[R^-]}{[HR]} \quad (7)$$

$$K_{app} = K_{int} \exp\left(\frac{F\psi_0}{RT}\right) \quad (8)$$

高分子上の静電場は電荷密度に比例し、これは高分子の解離度に比例するので、結局、式(8)は次のように書ける。

$$pK_{app} = pK_{int} + m\alpha \quad (9)$$

すなわち高分子電解質では、解離が進行すると高分子上の負の電荷が高くなり、プロトンバルク溶液に運ぶの

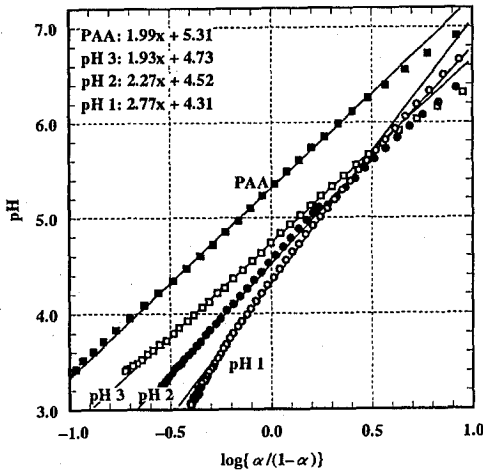


図3 ポリアクリル酸およびフミン酸の解離の拡張質量作用式によるプロット

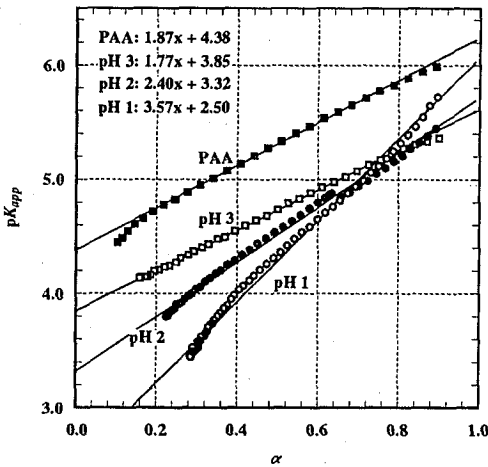


図4 ポリアクリル酸およびフミン酸の解離の静電効果モデルによるプロット

により大きい仕事を必要とするようになる。この結果解離度が大きくなると、見かけの解離定数  $K_{app}$  は小さくなる。勾配  $m$  は高分子あたりにある酸性解離基の数およびイオン強度により決まる値であり、 $pK_{int}$  は解離度ゼロ (高分子の持つ負電荷ゼロ) への外挿により得られる固有の解離定数と解釈される。

図3、4はそれぞれ、ポリアクリル酸およびフミン酸の滴定曲線を、拡張質量作用式モデルおよび静電効果モデルにより解析したものである。解離度  $\alpha$  は滴定の微分曲線

から得られた酸容量を用いて求めた。これらの結果を見る限り、いずれのモデルも滴定結果に十分適合している。これは、 $0.2 < \alpha < 0.8$  では  $\log\{\alpha/(1-\alpha)\} \simeq 2(\alpha-0.5)$  の近似が成立するためで、式(5)と式(9)の比較から分かるように、この近似が成立する限り、一方のモデルがあてはまる場合には他方のモデルもあてはまることとなっている。 $\alpha$  が0または1に近い場合には、この近似は成立しないが、滴定曲線からわかるようにこのような条件下のデータには他の影響が混在してくるため、いずれのモデルがより妥当であるかをそれらのデータから判断することは難しい。また、フミン酸のように不均一な物質の場合には、当然  $\alpha$  が0または1に近いところでは、他の官能基による影響が無視できなくなる。すなわち、これら二つのモデルは、 $\alpha$  が0または1に近くない条件下での解離平衡をある程度記述することはできるが、このことはモデルの根底にある仮定または考え方の正当性を保証するものではない。

#### 4.2 弱酸性高分子の酸解離のモデル化

以上の考察から明らかのように、既存のモデルはいずれも弱酸性高分子やフミン酸の解離をある程度は記述できるが、高分子上の電荷の影響とフミン物質の官能基の不均一性の影響が混在する場合には、それぞれの影響の評価は不明瞭となる。また高分子上の電荷によるいわゆる高分子電解質効果と高分子の伸張収縮による効果が、明確な形で分離してモデル化されていないため、イオン強度の影響をうまく評価予測できていない。さらにどのモデルにも共通していえる問題点として、高分子上のプロトンや解離官能基の活量をバルク溶液中にある単イオンとしての活量に等しいと考えているという欠点がある。これらは高分子上への電荷の濃集という効果とは別に評価すべき問題である筈である。そこで我々は、これまでのモデルの長所欠点を考慮し、均一な弱酸性高分子について以下のようなモデルを考えた。

このモデルでは、

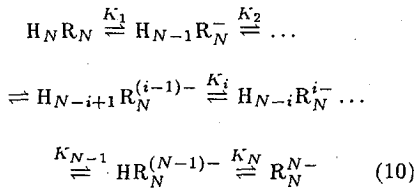
1. 高分子近傍でのイオンの濃度分布は、高分子の密集電荷 (および疎水性その他の性質) の影響のためバルク溶液とは異なっている。
2. 弱酸性高分子の酸解離は、高分子近傍へ分布したプロトンと多塩基酸である高分子との間に起こる平衡である。

と考え、官能基の酸性度 (酸解離定数の値) の分布は、高分子上に密集する電荷の効果とは切り離して、分子内のプロトン供与サイトおよびプロトン受容サイトの統計的

分布により取り扱う。

#### 4.2.1 酸性基の解離定数の分布

まず、高分子の電荷の影響はここでは考えず、弱酸性高分子は  $N$  個の解離可能プロトンを持つ均質な多塩基酸  $H_N R_N$  ( $N$  量体) であるとする。これまでのモデルは全てこれを  $N$  個の一塩基酸  $HR$  の集まりと考えていたため、高分子ドメインの狭い領域への電荷の濃集効果と一個の巨大分子上に官能基が固定されている効果を明確に区別していなかった。この高分子の弱酸としての逐次解離は、出入りするプロトンを省略して書くと次のようになる (各酸性基が固有の  $K_i$  を持つと考える)。



ここでそれぞれの酸解離定数  $K_i$  は、右向きの反応速度  $k_i$  と左向きの反応速度  $k'_i$  の比に等しいと考えると、

$$K_i = \frac{[H^+]_s [H_{N-i} R_N^{i-}]_s}{[H_{N-i+1} R_N^{(i-1)-}]_s} = \frac{k_i}{k'_i} \quad (11)$$

[ ]<sub>s</sub> は高分子近傍における有効濃度を考えていることを意味している。この領域における有効濃度 (活量) とバルク溶液中のそれぞれの化学種の濃度との関係については次項で考える。さらに式 (10) の逐次解離において、プロトンの結合エネルギーは全て等しいと仮定すると、 $H_{N-i+1} R_N^{(i-1)-}$  の解離反応は統計的には  $(N-i+1)$  個のうちどのプロトンが解離してもよく、 $H_N R_N$  では  $N$  個のうちどのプロトンが解離してもよいので、 $k_1$  と  $k_i$  の反応速度の比は

$$\frac{k_1}{k_i} = \frac{N}{N-i+1} \quad (12)$$

となる。同様に結合反応では、相手となる解離サイトの数を考慮して、

$$\frac{k'_1}{k'_i} = \frac{1}{i} \quad (13)$$

となる。従って両者の解離定数の比は、

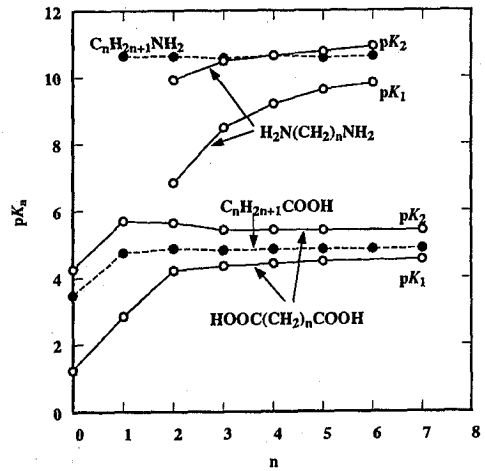


図5 ジカルボン酸およびジアミンの  $pK$  値の変化

$$\frac{K_i}{K_1} = \frac{k_i/k'_i}{k_1/k'_1} = \frac{N-i+1}{N \cdot i} \quad (14)$$

となる。ここで

$$\prod_{i=1}^N K_i = \left(\frac{K_1}{N}\right)^N \prod_{i=1}^N \frac{N-i+1}{i} = \left(\frac{K_1}{N}\right)^N \quad (15)$$

であるので

$$K_{1/2} = \left(\prod_{i=1}^N K_i\right)^{1/N} \quad (\text{幾何平均}) \quad (16)$$

とおくと  $K_1 = N K_{1/2}$  となり、

$$K_i = \frac{N-i+1}{i} K_{1/2} \quad (17)$$

として、逐次酸解離定数  $K_i$  の値をその平均値によって表すことができる。

すなわち解離官能基が全て等価で、互いに特別な相互作用がないような  $N$  塩基酸の  $K_1$  と  $K_N$  は

$$\frac{K_1}{K_N} = \frac{N \cdot K_{1/2}}{(K_{1/2}/N)} = N^2 \quad (18)$$

より  $pK_N - pK_1 = 2 \log N$  だけ開きがあると予測される。このような考察は、低分子量の多塩基酸について古くからなされており [15-17]、実際にジカルボン酸、ジアミンについて  $pK_1$  と  $pK_2$  をプロットすると図5の

ようになる。2つの解離基が近接すると、それらの間の反発や分子内での共鳴や水素結合の寄与などにより酸解離定数の開き  $\Delta pK$  は予想される  $2 \log 2 = 0.6$  よりはるかに大きい。解離基の間の炭素の数  $n$  の数が大きくなると  $\Delta pK$  は次第に小さくなり、0.6 に近づく傾向にある。実際の解離においては、分子内の電荷反発、共鳴、水素結合、分子各フラグメントのファンデルワールス引力、親水性疎水性の変化などあるいはこれらにより引き起こされるコンホメーションの変化等が反応のエンタルピーおよびエントロピーに寄与すると考えられる。

いま弱酸性高分子の酸解離定数の比が、純粋にこのような統計的因子により表されると考えると、 $N$  が非常に大きい場合には  $K_i$  は連続的に分布しているとみなして式(17)を酸解離性官能基全体に対する解離度  $\alpha$  に関係づけることができる。すなわち

$$\alpha \equiv i/N \quad (19)$$

とすると、逐次解離定数  $K_i$  は酸性基全体に対する解離度が  $\alpha$  のときの弱酸性高分子の解離定数に相当すると考えることができる。

$$K_i \equiv K(\alpha) = \frac{[H^+]_s \alpha}{1 - \alpha} \quad (20)$$

すなわち弱酸性高分子全体としての解離定数は、解離度  $\alpha$  とともに変化する関数として

$$K(\alpha) = \frac{1 - \alpha}{\alpha} K_{1/2} \quad (21)$$

または

$$pK(\alpha) = pK_{1/2} + \log \frac{\alpha}{1 - \alpha} \quad (22)$$

と表すことができる。ここで酸性基全体に対する解離度  $\alpha$  は

$$\alpha = \frac{\sum i [H_{N-i} R_N^{i-}]_s}{N \sum [H_{N-i} R_N^{i-}]_s} = \frac{\sum i [H_{N-i} R_N^{i-}]}{N \sum [H_{N-i} R_N^{i-}]} = \frac{[R^-]}{C_R} \quad (23)$$

で定義される ( $\Sigma$  は  $i=0 \sim N$  の和)。 $[R^-]$  および  $C_R$  は、 $N$  塩基酸である高分子を  $N$  個の一塩基酸と仮定して、これがバルク溶液に均一に希釈されているとして計

算される仮定の解離および全官能基の濃度である。すなわち

$$[R^-] = \sum_{i=0}^N i [H_{N-i} R_N^{i-}] \quad (24)$$

$$[HR] = \sum_{i=0}^N (N-i) [H_{N-i} R_N^{i-}] \quad (25)$$

$$C_R = N \sum_{i=0}^N [H_{N-i} R_N^{i-}] \quad (26)$$

である。

$K_{1/2} = (\prod K_i)^{1/N}$  は弱酸性官能基全体について決まる定数で、上記の関係より  $\alpha = 0.5$  のときの解離定数にあたる事が分かる。従って、式(20)、(21)より

$$K_\alpha = \frac{[H^+]_s \alpha}{1 - \alpha} = \frac{1 - \alpha}{\alpha} K_{1/2} \quad (27)$$

であるから

$$K_{1/2} = [H^+]_s \left( \frac{\alpha}{1 - \alpha} \right)^2 \quad (28)$$

となり、拡張質量作用式で  $n=2$  とした式が得られる。すなわちこのモデルによれば、拡張質量作用式は、逐次解離定数の比が分子内の解離可能プロトンと受け入れ可能サイトの統計分布のみにより決まるときに  $n=2$  として成立する式であり、高分子上への電荷の濃集(高分子電解質の静電効果)とは無関係である事が分かる。また、 $K_{1/2}$  の式が見かけ上通常の化学反応  $HR \rightleftharpoons H^+ + R^-$  に対する平衡定数となっておらず  $\alpha/(1-\alpha)$  に余分のべき乗がつけ加えられているのは、解離度  $\alpha$  における逐次定数  $K_\alpha$  の  $K_{1/2}$  に対する依存関係を組み込んでいるためであることもわかる。 $n$  の2からのずれを与える原因としては(高分子電解質の静電効果以外に)次のようなものが考えられる。

#### 1. 解離基の近接相互作用

酸解離性官能基が近接していればこれらの関係は理想的な状況からのずれを与えると予測されるが、本実験で検討したポリアクリル酸では、 $HOOC-(CH_2)_n COOH$  の解離基の間の炭素の数  $n$  が3であるので近接相互作用は無視できると考えられ

る。また、フミン酸やフルボ酸では  $\approx 5$  meq/g であるので、 $\approx 10$  meq/g-C と考えると 8~9 個の炭素あたり 1 個の解離基があることになり、解離基が均一に分布しているとすれば近接相互作用は無視できる。また近接相互作用のあるような官能基の対があるときには、これは孤立した -COOH とは異なる基と考えればよいことになる。

## 2. コンホメーション変化またはゲル形成効果

上記の考察では、高分子中の全ての酸性官能基が逐次解離において常に関与すると考えた。一方、高分子が、非解離基の含まれる部分を水素結合やファンデルワールス結合によりコイル化して不浸透性の疎水性ゲルを形成すると、これらの解離基は外部溶液からはアクセスできなくなる。この場合には、酸性基の解離は不浸透性ゲルの外側から起こり、解離と共に外側の分子鎖が開放されて内側の非解離基が現れてくる。この効果の最も極端な場合には、逐次解離ではいつも一定量の非解離基が関与することになり、式 (17) における逐次解離定数の酸性官能奇数に対する比例性が失われる。また解離が進み分子鎖の伸張が進むと、両端の解離基の距離は大きくなり各々が自由度をまして別の分子であるかのように振る舞うようになる。この場合にもある解離度のときのプロトンのやりとりに関与する酸性官能基は全酸性官能基のうちの一部となる可能性がある。こうした効果は、互いの逐次解離定数の値の違いを小さくするように働き、 $n$  の値を 1 に近くすると考えられる。

### 4.2.2 高分子上の電荷による静電効果

このモデルでは、拡張質量作用式の  $\{\alpha/(1-\alpha)\}^n$  の  $n$  は静電効果によるものではなく高分子上の酸解離に関与するサイトの統計によると考えている。従って高分子に解離電荷が密集することにより起こる影響は全く別個に考える必要がある。Marinsky[18] はゲル相への二相分配を考え、Morel ら [19] はゲル固体球表面の電位分布を考えることにより、イオン強度の影響を評価するのにある程度成功している。このことより、高分子近傍における高分子の電荷および分布イオンの関係を記述すればイオン強度の影響との関係が明らかにできると考えられる。

本モデルでは、高分子上の酸性官能基の解離平衡 (10) は、高分子の近傍 (表面) へ分布したプロトンと高分子の間に起こる平衡であると考えている。一方、反応に関与

するそれぞれの高分子  $H_{N-i}R_N^{i-}$  は単量体  $R^-$  と比べて高い電荷を持っているため、この近傍における電荷を持つイオンの分布はバルク溶液におけるものとは異なったものとなっていると考えられる。従って式 (11) における  $[H^+]_s$  は、高分子近傍における実効濃度 (活量と関係づけられる濃度) を考える必要がある。この領域におけるイオンの分布は次のような電荷中和により表されると考えられる。

$$[Na^+]_s + [H^+]_s = [X^-]_s + [R^-]_s + [OH^-]_s \quad (29)$$

$[ ]_s$  は高分子の近傍における各イオンの濃度を表しており、 $NaX$  はイオン強度を支配する大量の塩を代表している。また  $[R^-]_s$  は  $[R^-]$  を高分子近傍における有効濃度に換算した濃度である。

$$[R^-]_s = \sum_{i=0}^N i[H_{N-i}R_N^{i-}]_s \quad (30)$$

式 (29) は、高分子の近傍 (表面付近) のイオンの分布の様子を示すもので、 $[ ]_s$  は必ずしもここで特定の相を形成して電荷中和が制約条件となっていることを示すものではない。高分子がバルク溶液とは物理的に異なる性質を持つ何らかの相を形成すれば、式 (29) の成立は当然であるが、特定の相を形成しないときでも、高分子が解離により過剰の負電荷を持てば、ほんの小さな電荷の分離も非常に大きな電位を形成するので、可能な限り対イオンが高分子近傍に分布してその電荷を打ち消す筈であり、反応に関係のある高分子の近傍でもこのような状況が成立しているだろうというのがこの式の意味である。

このような高分子近傍の領域では、高分子上の電荷の密集による影響が無視できないので、この領域の有効電位を  $\psi_s$  とすると、この領域へのイオンの分布は Poisson-Boltzmann 分布により次のように記述される。

$$[M^{z+}]_s = [M^{z+}] \exp\left(-\frac{zF\psi_s}{RT}\right) \quad (31)$$

従って、次のような関係が成立する。

$$K_{ex1} = \frac{[H^+]_s[Na^+]_s}{[H^+][Na^+]_s} \quad (32)$$

$$K_{ex2} = \frac{[OH^-]_s[X^-]_s}{[OH^-]_s[X^-]} \quad (33)$$

高分子がバルク溶液とははっきりと性質の異なるゲル相を形成する場合はイオンの選択係数  $K_{ex1}$  や  $K_{ex2}$  を 1 ではない値として扱う必要があるが、これらのイオンの分布が高分子近傍領域の電位とイオンの電荷のみによってのみ決まるとすれば、 $K_{ex1} = K_{ex2} = 1$  となる。

いま  $K_{ex1} = K_{ex2} = 1$  として、

$$\frac{[H^+]_s}{[H^+]} = \frac{[Na^+]_s}{[Na^+]} = \frac{[OH^-]_s}{[OH^-]} = \frac{[X^-]_s}{[X^-]} \quad (34)$$

が成立するとし、バルク溶液がたいていの場合そうであるようにある程度の塩を含んでいれば、

$$[Na^+] \gg [H^+], \quad [X^-] \gg [OH^-] \quad (35)$$

が成立する。従って式 (29) は

$$[Na^+]_s = [X^-]_s + [R^-]_s \quad (36)$$

と簡単化され、式 (11) あるいは式 (28) に現れる高分子近傍の有効濃度  $[H^+]_s$  は、バルク溶液中の  $[H^+]$  と次のように関係づけられる。

$$[H^+]_s = \frac{[Na^+]_s}{[Na^+]} [H^+] \quad (37)$$

式 (34)、(36) を  $[Na^+] \approx [X^-]$  という条件の下で  $[Na^+]_s/[Na^+]$  について解くと、

$$\frac{[Na^+]_s}{[Na^+]} = \frac{1}{2} \left( \sqrt{X^2 + 4} + X \right) \quad (38)$$

$$X = \frac{[R^-]_s}{[Na^+]} \quad (39)$$

が得られる。すなわち  $[Na^+]_s/[Na^+]$  は  $[R^-]_s/[Na^+]$  の関数となっており、 $[R^-]_s \gg [Na^+]$  のとき

$$\frac{[Na^+]_s}{[Na^+]} = \frac{[R^-]_s}{[Na^+]} \quad (40)$$

$[R^-]_s \ll [Na^+]$  のとき

$$\frac{[Na^+]_s}{[Na^+]} = 1 \quad (41)$$

となる。

従って、 $[R^-]_s$  について知ることができれば、高分子上の電荷による静電効果を、外部溶液のイオン強度の関

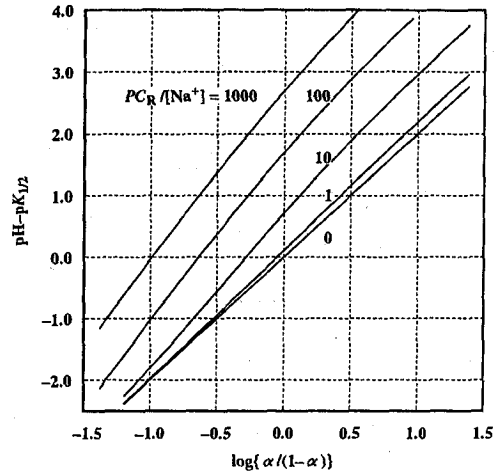


図 6 モデルによる  $pH - pK_{1/2}$  の  $\log\{\alpha/(1-\alpha)\}$  に対する変化

数として見積もることができる。ここで、 $[R^-]_s$  と  $[R^-]$  の比

$$P = \frac{[R^-]_s}{[R^-]} \quad (42)$$

は、溶液全体の体積と、溶液全体のうち高分子の酸解離反応の起こっている高分子近傍の領域の体積との比となっており、高分子の親水性、疎水性や伸張または凝集の程度その他によって決まると考えられるパラメータである。

### 4.3 モデルによる予測

以上をまとめてかくと、弱酸性高分子の酸解離平衡は次のように表される。

$$K_{1/2} = [H] \left( \frac{\alpha}{1-\alpha} \right)^n \frac{[Na^+]_s}{[Na^+]} \quad (43)$$

あるいは

$$pH = pK_{1/2} + n \log \frac{\alpha}{1-\alpha} + \log \frac{[Na^+]_s}{[Na^+]} \quad (44)$$

ここで  $1 \leq n \leq 2$  であり、 $[Na^+]_s/[Na^+]$  は次式で表される。

$$\frac{[Na^+]_s}{[Na^+]} = \frac{1}{2} \left( \sqrt{X^2 + 4} + X \right) \quad (45)$$



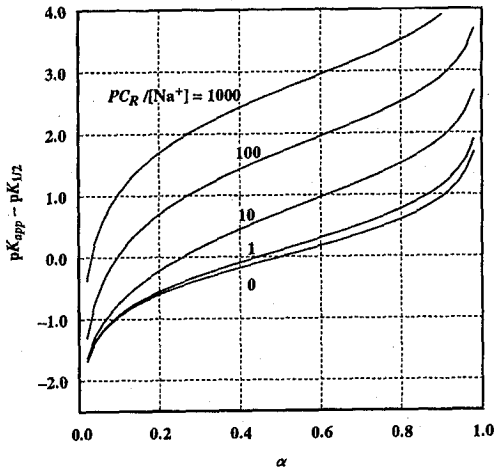


図7 モデルによる  $pK_{app}$  の  $\alpha$  に対する変化

$$X = \frac{[R^-]_s}{[Na^+]} = \frac{P[R^-]}{[Na^+]} = \frac{PC_R \alpha}{[Na^+]} \quad (46)$$

高分子上の全ての官能基が常に酸解離反応に関与する場合には、 $n$  は2となるが、高分子が疎水性ゲルをつくるなどの効果があるとこの次数は2より小さくなる。また、 $P$  の値も高分子の溶液中の物理的状態に従って変化する可能性のあるパラメータである。

このモデルに基づいて  $n=2$  の場合について、いくつかの  $PC_R/[Na^+]$  において、 $pH - pK_{1/2} \sim \log\{\alpha/(1-\alpha)\}$  の関数として描くと図6のようになる。縦軸の  $pH - pK_{1/2}$  は観測される  $pH$  を平行移動した値であり、 $PC_R/[Na^+]$  の値はバルク溶液のイオン強度の影響を相対的に表している。また同様にして、 $pK_{app} = pH - \log\{\alpha/(1-\alpha)\}$  の  $\alpha$  に対する依存性を求めると、図7のようになる。図6は拡張質量作用モデルによる整理の仕方をしており、図7は静電効果モデルによる整理の仕方をしてい。これらの図を見ると、それぞれのモデル妥当性について議論が分かれてきた原因がよくわかる。  $0.2 \leq \alpha \leq 0.8$  すなわち  $-0.6 \leq \log\{\alpha/(1-\alpha)\} \leq 0.6$  の範囲ではどちらの形式のプロットもほぼ直線に近い形となっているが、完全な直線ではなく勾配も明確な値を与えない。またこれらの範囲外の  $\alpha$  に対しては酸解離容量の誤差や試料の不均一性の誤差が大きくなるためいずれの場合も曲線の形について明確な議論はできない。また本モデルの予測では、イオン強度が高くなるほど高分子上の密集

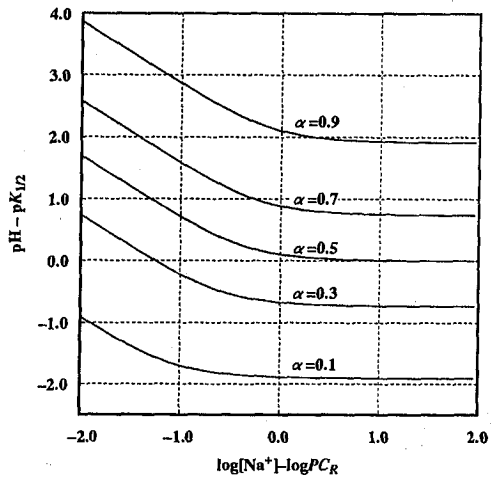


図8  $pH - pK_{app}$  のイオン強度に対する変化

電荷の影響は小さくなり、見かけの解離定数  $K_{app}$  は大きくなり  $n$  は理想的な場合は2に近づく。この関係を観測される  $pH$  とバルク溶液のイオン強度の関係として表すと図8のようになる。図8で横軸はバルク溶液のイオン強度または塩濃度を平行移動させた値であり、縦軸は各々の  $\alpha$  において観測される  $pH$  を平行移動させた値である。例えば  $\alpha = 0.5$  のときの縦軸の値は、拡張質量作用モデルで解析したときの見かけの  $pK_{1/2}$  にあたる。これらから分かるように、イオン強度が高くなるほど、式(36)の電荷中和は、 $[Na^+]_s \approx [X^-]_s \gg [R^-]_s$  に近づき、見かけの解離定数  $K_{app}$  のイオン強度に対する依存性は小さくなる。どの程度塩濃度が高くなればイオン強度の影響が飽和に達するかは、高分子の電荷密度と高分子の近傍に分布し得る塩の濃度との関係で決まる筈であるので、解離度  $\alpha$  が小さいほど低い塩濃度でイオン強度の影響が飽和に達する。但し実際には、高分子の近傍の様子は様々な因子に左右されるので、高分子の電荷密度の他にも、高分子の親水性、疎水性、分子鎖の柔軟さ等もこれに関係してくると考えられ、疎水性の強いゲル等の場合にはイオン強度の影響が飽和する条件は得にくいと思われる。

Katchalsky[12,13] は、ポリメタクリル酸およびポリマレイン酸について、Marinsky[18] はフルボ酸について種々のイオン強度での滴定結果を報告している。報告では滴定結果は  $\log\{\alpha/(1-\alpha)\}$  に対する  $pH$ 、 $\alpha$  に対する  $pK_{app}$  のプロットの形で与えら

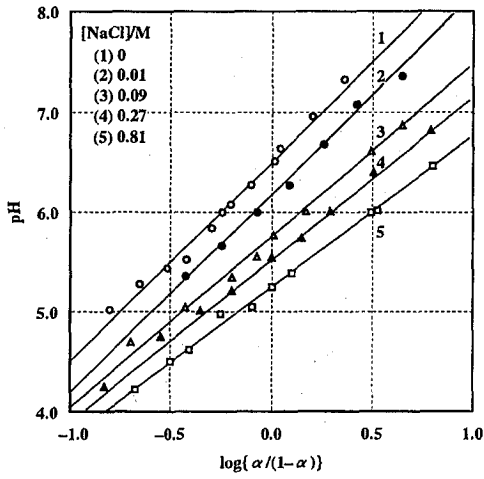


図9  $\log\{\alpha/(1-\alpha)\}$  に対する pH の変化 (ポリメタクリル酸 [12])

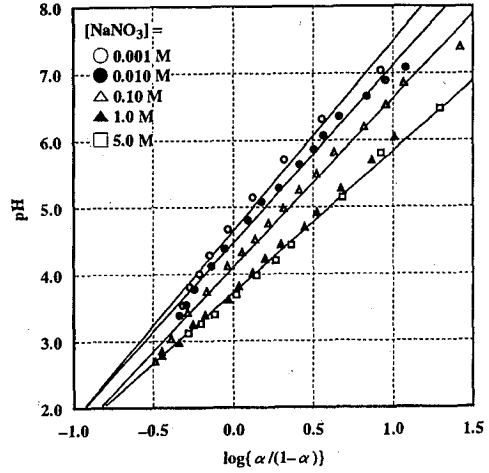


図11  $\log\{\alpha/(1-\alpha)\}$  に対する pH の変化 (フルボ酸 [18])

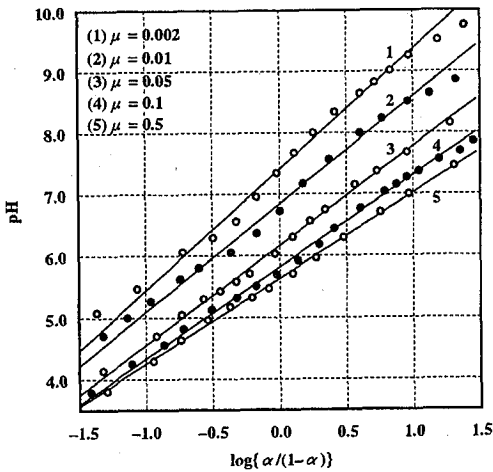


図10  $\log\{\alpha/(1-\alpha)\}$  に対する pH の変化 (ポリマレイン酸 [13])

れているが、これを  $\log\{\alpha/(1-\alpha)\}$  に対する pH のプロットの形に整理したのが図9、10、11であり、図中の実線は各データを直線で近似した結果である。どの場合も、データが示す曲線の形状、イオン強度の増加による pH の減少および勾配の減少は、本モデルの予測に良く一致している。フルボ酸についてはイオン強度の高い条件で飽和が見られており、フルボ酸の平均分子量が小さ

くその親水性が高いこととよく一致しているように思われる。イオン強度の高い条件での限界勾配は、フルボ酸では2に近いが、ポリメタクリル酸やポリマレイン酸では2より小さな値となっており、コンホメーション変化あるいはゲル形成効果があるものと思われる。また、イオン強度の影響はイオン強度の増加とともに小さくなるのがモデルより予測されるが、イオン強度の小さい場合にはこの予想からの離反も見られるものの全体としてはこの予測に一致した変化が見られている。

一方いくつかのモデルでは、フミン物質中の解離基の特性に何の仮定もおかず、異なる解離基を持つ複数の酸や配位子が単量体として分布していると考えて、その分布を問題とするアプローチをとっており、多くの場合その分布は Gauss 分布により表されたとしている [10, 20-22]。ここで提案しているモデルでは酸性官能基の解離定数を  $\alpha$  の関数として記述しているが、解離基の分布モデルではある  $pK_{app}$  の値をとる酸性官能基の個数を記述する。従って、本モデルによる関係式から  $d\alpha/dpK_{app}$  を求めれば分布モデルとの比較が可能となる。

イオン強度の影響のない極限 ( $[Na^+]_0 = [Na^+]$ ) で  $n = 2$  の場合は、

$$K_{app} = K_{\alpha} = K_{1/2} \frac{1-\alpha}{\alpha} \quad (47)$$

であるので、これより

$$\frac{d\alpha}{dpK_{app}} = \frac{\ln(10)X}{(1+X)^2} \quad (48)$$

$$X = \frac{K_{app}}{K_{1/2}} = 10^{-\Delta pK} \quad (49)$$

$$\Delta pK = pK_{app} - pK_{1/2} \quad (50)$$

が得られる。一方、イオン強度の影響が最も高くなる極限 ( $[Na^+]_s = [R^-]_s$ ) で  $n = 2$  の場合は、

$$K_{app} = K_{1/2} \frac{1 - \alpha [Na^+]_s}{\alpha [Na^+]_s} = \frac{K'_{1/2} (1 - \alpha)}{2 \alpha^2} \quad (51)$$

となる。 $K'_{1/2}/2$  の係数は  $\alpha = 1/2$  のとき  $K_{app} = K'_{1/2}$  となるように選んである。これより

$$\frac{d\alpha}{dpK_{app}} = \frac{4X + 1 - \sqrt{1+8X}}{4X\sqrt{1+8X}} \times \ln(10) \quad (52)$$

$$X = \frac{K_{app}}{K'_{1/2}} = 10^{-\Delta pK} \quad (53)$$

$$\Delta pK = pK_{app} - pK'_{1/2} \quad (54)$$

が得られる。

図 12 はこの結果を描いたものである。イオン強度が高くその影響のない極限における酸性官能基数の分布は、Gauss 分布に非常に近い形をしており、イオン強度が低くなりその影響が加わると、 $pK_{app}$  は大きくなり、分布は低  $pK_{app}$  側に裾を引くようになる。この予測は弱酸性高分子に対して、Gauss 分布を仮定する様々な分布モデルが有効であることと良く一致しており、かつイオン強度の影響についても Gauss 分布モデルでは明確に示すことのできない形状の変化を予測できる点で有力であると考えられる。

4.4 結論

以上、本モデルによれば、均一な弱酸性高分子の酸解離挙動は、二つのパラメータ  $n$  および  $P$  を用いて記述される。未知の値  $n$  および  $P$  に関する情報は、原理的には、イオン強度を様々に変化させて検討を行うことに

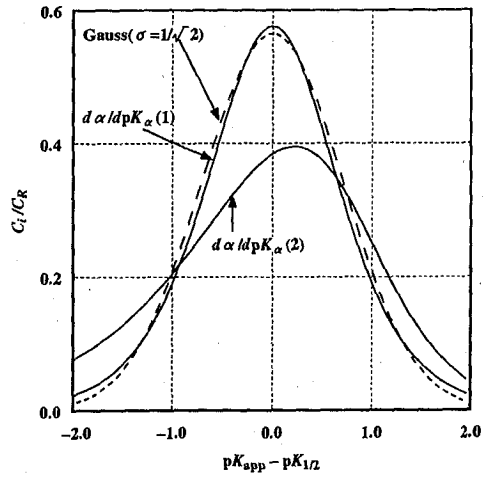


図 12  $pK_{app}$  の値を持つ酸性官能基数の分布、イオン強度：(1) 高 (2) 低；破線：ガウス分布  $\sigma = 1/\sqrt{2}$

よりある程度知ることができ、高分子の重合度や親水性疎水性、柔軟性などと関連させることができると考えられる。一方、天然のフミン物質についてはこの他に不均一性の問題が加わり、酸性官能基はただ 1 種類とは限らない。すなわち解離官能基の仮想総濃度は

$$[R^-] = \sum C_i \alpha_i \quad (55)$$

のように、異なる  $pK_{1/2}$  を持つような一連の官能基  $C_i$  の寄与を足し合わせたものとなる。この場合には注目している官能基群の解離度は

$$[R^-] = \sum C_j + C_i \alpha_i \quad (56)$$

( $C_j$  は既に解離している官能基群を表している) の形で  $[R^-]$  と関係づけられるので、 $\alpha_i$  と  $[Na^+]_s/[Na^+]$  の関係は、式 (45)、(46) の関係とは違ってくる。このように、弱酸性高分子の解離を記述する式中の  $[Na^+]_s/[Na^+]$  は  $\alpha$  を複雑な形で含むこととなるので、与えられた  $C_i$  と pH(およびイオン強度) から  $[R^-]$  を計算するのは容易ではない。すなわち自然界の不均一フミン物質に適用するには、本モデルによる弱酸性高分子の酸解離平衡式は、

1. 式中の  $n$  および  $P$  が未知であり、求めるには困難が多い。
2. 酸解離平衡式は、pH から  $\alpha$  を計算するには数学

的に単純な形となっていない。  
 という困難を含んでいる。自然界のフミン物質の酸解離を記述するためには、このような点を十分考慮に入れて、本モデルを更に発展させる必要があるものと考えらる。

## 5. 参考文献

- [1] Choppin, G. R.: *Radiochim. Acta*, **44/45**, 23 (1988).
- [2] Choppin, G. R.: *ibid.*, **58/59**, 23 (1992).
- [3] Minai, Y. et al.: *ibid.*, **56**, 195 (1992)
- [4] Moulin, V. et al.: *ibid.*, **58/59**, 121 (1992).
- [5] Kim, J. I. et al.: *ibid.*, **52/53**, 49 (1991).
- [6] Kim, J. I.: *ibid.*, **52/53**, 71 (1991).
- [7] Kim, J. I. and Sekine, T.: *ibid.*, **55**, 187 (1991).
- [8] Moulin, V. et al.: *ibid.*, **58/59**, 179 (1992).
- [9] Buffle, J.: *Complexation Reactions in Aquatic Systems: An Analytical Approach*, Ellis Horwood, New York (1990).
- [10] Buffle, J. and Altmann, R. S.: Interpretation of Metal Complexation by Heterogeneous Complexants, in: *Aquatic Surface Chemistry* (Stumm, W. ed.), p351-383, John Wiley & Sons, New York (1987).
- [11] Martell, A. E. and Smith, R. M.: *Critical Stability Constants*, Plenum Press, New York (1976).
- [12] Katchalsky, A. and Spitnik, P.: *J. Polymer Sci.*, **2**, 432 (1947).
- [13] Katchalsky, A. et al.: *ibid.*, **13**, 69 (1954).
- [14] Katchalsky, A. and Michaeli, I.: *ibid.*, **23**, 683 (1957).
- [15] Maxwell, W. R. and Partinbfon, J. R.: *Trans. Faraday Soc.*, **33**, 670 (1938).
- [16] Benson, S. W.: *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 5151 (1958).
- [17] 大滝仁志 他: “溶液反応の化学,” 学会出版センター, 東京 (1977).
- [18] Marinsky, J. A.: A Two-Phase Model for the Interpretation of Proton and Metal Interaction with Charged Polyelectrolyte Gels and Their Linear Analogs, in: *Aquatic Surface Chemistry* (Stumm, W. ed.), p49-81, John Wiley & Sons, New York (1987).
- [19] Bartschat, B. et al.: *Environ. Sci. Technol.*, **26**, 284 (1992).
- [20] Perdue, E. M. et al.: *Geochim. Cosmochim.*

*Acta*, **48**, 1257 (1984).

[21] Gamble, D. S.: *Can. J. Chem.*, **48**, 2662 (1970).

[22] Dzombak, D. A. et al.: *Environ. Sci. Technol.*, **20**, 669 (1986).