⑪重層法に於ける基礎公式からの外れについて——界面修正法

°兼所員　増山元三郎

重層法は比色計、比濁計のような特殊な器械を用いないで、長さの測定だけの物質の定量ができるので、いろいろの方面に利用され始めているが、この場合いろいろの理由から先きに本誌上で求めた公式が適合しない場合が出て来た。この場合の一つの修正法を報告する。

この外は、寒天の上に重層した液の滲透圧が高い場合、寒天と液面の近傍で、寒天側から水分が液側に移るため、液が薄まつて境界面での濃度が重層した液の濃度Cより低くなるような場合と、境界面が数学的な平面でないために、半月形(meniscus)の下面の中央を原点とするより、も少し液側に偏つた假想面上に原点を採る方がよい場合等々が考えられる。

先きの拡散公式は沈澱の形成や他イオンの影響を考えていないからこのための外れもありうるであらう。

東大物療内科の同僚高橋晄正、佐々木智也の両君が硝酸銀寒天に食塩水を重層した場合及びただの寒天に食塩水を重層した場合、一定時間t後境面からy離れたところで、物質の拡散方向に垂直にΔyの厚さの寒天を取出して食塩濃度uを定量した結果では、

見掛上拡散公式

$$u = C\left[1-\sqrt{\frac{2}{\pi}}\int_0^z e^{-t^2/2}\,dt\right], \quad z \equiv \frac{y}{\sqrt{2\pi D t}}$$

が成立しない。玆にDは Darcy の多孔媒質に対する拡散法則に現れる係数でする。[1)]

検證の方法は[2)]

$$2C \gg u$$

なら、

$$\log C - \log 2u = \frac{y^2}{\pi D t}$$

と変形できることを用い、$\log u$ と y^2 との間に直線関係が成立するか否か、又直線関係が成立するなら、これが座標軸を切る点から求めたCの値が豫め与えたCと一致するか否かである。y^2 の大きいところは底の影響があるから外れるのは当り前としても、y^2 の中位の値でも成立しないとすると、何か先きに述べたような修正が必要なことが分る。

原点を移す方法で修正できるかどうかを知るために、豫め与えたCと測定したuとから

$$1 - u/c$$

従って確率積分の表から z を求め、z と実測した y との間に原点を通る直線関係

$$Z = y \Big/ \sqrt{2\pi D t}$$

が成立しているかどうかを調べてみた。その結果寒天柱の高さをKとすると、$y \ll K/3$ では $K \to \infty$ とした上式で計算した値Zと実測したyとは直線関係がよく成立していることが分った。但し原点は通らないのである。実測結果はyの代りに一定の値$\varepsilon\ (>0)$だけ大きくしたものを代入した場合、上式がよく成立することが明らかとなった。εを界面修正と呼ぼう。豫想通り液側に原点を偏せる結果である。

実際問題では上のような手続きでuを測ることは困難であるから、uを知らないで、εが分るような工夫が欲しい。この問題は結局

$$(y+\varepsilon)^2 = Ax + B \qquad x = \log C$$

で、xとyが実測でき、これからε, A, Bを推定する問題に帰着する。これは，$x+\Delta x$ に対して $y+\Delta y$ が得られたとすると，

$$(y+\Delta y+\varepsilon)^2 = A(x+\Delta x)+B,$$

従って，

$$\Delta y(\Delta y+2y)+2\varepsilon\Delta y = A\Delta x$$

故に $\Delta y \neq 0$ として

$$(\Delta y+2y)+2\varepsilon = A\ (\Delta x/\Delta y)$$

又は

$$(y_1+y_2)+2\varepsilon=A\left(\frac{x_2-x_1}{y_2-y_1}\right)$$

即ち実測のできる（$\Delta x/\Delta y$）と（$\Delta y+2y$）の間に直線関係に成立することを利用すればよいことが分る。なお先のペニシリン定量の場合は ε は無視できる位小さいのでこのような修正は考えなかった。

1) M. Muskat : The flow of homogeneous fluids through porous media. 1937, Chap. II

2) 増山：本誌, 3 (1947), 48