

ガラスより水中へ溶出する種々のイオンの溶出量と 溶出時間および溶出温度との関係式 (第2報)

矢田部俊一*

The Formulas of Amounts of Some Ions Dissolved into Water as a
Function of Dissolving Time and Temperature for Some Kinds of
Glasses (The 2nd Report)

Shun-iche YATATE

Abstract

This paper is further study of previous one. It is assumed that log of dissolving amounts of ions is linear function of log of dissolving time and reciprocal of dissolving temperature and this hypothesis is examined by analysis of variance.

1. 緒言

既報¹⁾において $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ 系ガラスの粉末より水中へ溶出するチタンイオンの量, $\text{SiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5\text{-Na}_2\text{O}$ 系ガラスの粉末より水中へ溶出するバナジウムイオンの量, $\text{B}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5\text{-CaO}$ 系ガラスの粉末より, 水中へ溶出するバナジウムイオンの量および $\text{V}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5\text{-BaO}$ 系ガラスの粉末より水中へ溶出するリン, バナジウムおよびバリウムイオンの量をキレート滴定法により定量し, これら各種イオンの溶出量と溶出時間および溶出温度との関係式(イオン溶出式)を求めたが, 既報¹⁾においては, 溶出量が溶出時間のみの関数と溶出温度のみの関数の積で表わされ, 溶出時間と溶出温度との積の項を含まないとしたが, 本報においてはこのことを分散分析により検定する。

2. イオン溶出式

溶出時間 t/min および溶出温度 T/K において一定量のガラス粉末より溶出したイオンの溶出量 Q/mg より既報¹⁾に述べたように S/mg を求めれば, S はガラスの表面積およびガラス中のイオンの mol に無関係な値である。緒言に述べたようなガラス系より, 溶出するイオンの溶出量より求めた各種イオンの S は, すべて同じ関数型を持ち, ただその中の任意定数のみが異なると仮定する。 S は溶出時間 t および溶出温度 T の関数であるから $S(t \cdot T)$ と書けば, $S(t \cdot T)$ は t のみの関数 $f(t)$ および T のみの関数 $g(T)$ の積でわ

され, t, T の項は含まないものとする。すなわち

$$S(t \cdot T) = g(T) \cdot f(t) \quad (1)$$

で表わされ, そして $f(t)$ は t^m に比例し, $g(T)$ は $e^{-\frac{E}{RT}}$ に比例すると仮定する。ここに R はガス定数, E はイオンが水中へ溶出するために持たなければならない最低のエネルギーすなわち溶出エネルギーである。ゆえに $S(t \cdot T)$ は下の(2)式で示される。

$$S = Ke^{\frac{-E}{RT}} t^m \quad (2)$$

上式の対数を取れば下の(3)式が得られる。

$$\begin{aligned} \log S &= a_0 + b_0 \log t - \frac{E}{RT} \\ &= a_0 + b_0 \log t - \frac{B_0}{T} \end{aligned} \quad (3)$$

上の(3)式より溶出速度は b_0 で定まり, 溶出エネルギーは B_0 で示される。

3. 結果および考察

いま等間隔の測定点 $x_i (x_i - x_{i-1} = h)$ および $y_j (y_j - y_{j-1} = k)$ において測定した値 Z_{ij} の母平均 Z は下の(4)式のように展開できる。

$$\begin{aligned} Z &= b_{00} + b_{10}(x - \bar{x}) + b_{01}(y - \bar{y}) \\ &+ b_{20} \left[(x - \bar{x})^2 - \frac{i^2 - 1}{12} h^2 \right] \\ &+ b_{02} \left[(y - \bar{y})^2 - \frac{j^2 - 1}{12} k^2 \right] + b_{11}(x - \bar{x})(y - \bar{y}) \end{aligned} \quad (4)$$

上式のように展開すれば係数 $b_{10}, b_{01}, b_{20}, b_{02}$ およ

* 工業化学科

び b_{11} が有意であるか否かは分散分析で容易に検定できる. $x = \log t$ とおけば $\log 10, \log 20, \log 40$ および $\log 80$ は等間隔であり, $y = 1/T$ とおけば, $1/303, 1/323, \text{ および } 1/343$ は非常によい近似で等間隔であるから, $z = \log S$ とおけば, $\log S$ は(4)式のごとく展開できる. 既報¹⁾ に示した S の値を各イオンごとに(4)式にしたがいの(5)式のように展開する.

$$\begin{aligned} \log S = & a + b(\log t - 1.452) + c \left[(\log t - 1.452)^2 \right. \\ & \left. - \frac{5}{4}(0.3010)^2 \right] - B \left[\frac{1}{T} - 3.1 \times 10^{-3} \right] \\ & + C \left[\left(\frac{1}{T} - 3.1 \times 10^{-3} \right)^2 - \frac{2}{3}(0.2 \times 10^{-3})^2 \right. \\ & \left. + D(\log t - 1.452) \left(\frac{1}{T} - 3.2 \times 10^{-3} \right) \right] \quad (5) \end{aligned}$$

上の(5)式において $\log t$ の 2 次以上の項を無視することができ, $1/T$ の 2 次以上の項が無視でき, さらに $T^{-1} \log t$ の項が無視できれば, (3)式すなわち(2)式が成立する. 以上のことは(5)式の各係数の有意性を分散分析により検定することで容易に確かめられる. このため要因 t および要因 T の効果に対する平方和 $S \cdot S$ を直交分解により下の(6)式のごとく展開する.

$$\begin{aligned} S \cdot S = & S(t_t) + S(t_q) + S(T_t) + S(T_q) \\ & + S(t_t \cdot T_t) \quad (6) \end{aligned}$$

ここに $S(t_t)$ および $S(t_q)$ はそれぞれ効果 t の平方和の 1 次および 2 次の項であり, $S(T_t)$ および $S(T_q)$ は

それぞれ効果 T の平方和の 1 次および 2 次の項であり, $S(t_t \cdot T_t)$ は効果 $t \cdot T$ の平方和の 1 次の項である. (6)式の各項の自由度はそれぞれ 1 であるから, (6)式の各項はそれぞれの効果の平均平方 (不偏分散) に等しい. よってもし $S(t_q)/S(t_t) \leq 0.05$ であれば, $\log t$ の 2 次以上の項を無視することができ, $S(T_q)/S(T_t) \leq 0.05$ であれば $1/T$ の 2 次以上の項を無視することができ, さらに $S(t_t \cdot T_t)/\sqrt{S(t_t) \cdot S(T_t)} \leq 0.05$ であれば $T^{-1} \log t$ の項を無視することができ. そして $\log t$ の 2 次以上の項が無視できれば \log の勾配 b を求め, $1/T$ の 2 次以上の項が無視できれば $1/T$ の勾配 B を求める. b の 95% の信頼区間は Student の t -分布を用いて下の(7)式で示される.

$$\begin{aligned} \bar{b} - \frac{t(\phi = n - 1, 0.05)}{\sqrt{n - 1}} s(b) < b < \bar{b} \\ + \frac{t(\phi = n - 1, 0.05)}{\sqrt{n - 1}} s(b) \quad (7) \end{aligned}$$

ここに \bar{b} は b の標本平均値, $s(b)$ は b の標本標準偏差, $t(\phi = n - 1, 0.05)$ は自由度 $n - 1$ で, $P(|t| > |t_0|) = 0.05$ を満足する t_0 の値である. B の 95% の信頼区間は同様に下の(8)式であたえられる.

$$\begin{aligned} \bar{B} - \frac{t(\phi = n - 1, 0.05)}{\sqrt{n - 1}} s(B) < B < \bar{B} \\ + \frac{t(\phi = n - 1, 0.05)}{\sqrt{n - 1}} s(B) \quad (8) \end{aligned}$$

分散分析表を表-1 に示す.

Table 1 Analysis of variance
SiO₂-TiO₂-Na₂O system

Glass No	S(t _t)	S(t _q)	S(t _q)/S(t _t)	b	S(T _t)	S(T _q)	S(T _q)/S(T _t)	10 ⁻³ B/K	S(t _t ·T _t)	S(t _t ·T _t)/ √{S(t _t)·S(T _t)}
2	0.0096	0.0028	0.0289	0.08	0.0100	0.0000	0.0063	0.18	0.0001	0.0020
3	0.0700	0.0004	0.0055	0.23	0.2519	0.0106	0.0421	0.87	0.0005	0.0037
7	0.0059	0.0001	0.0176	0.07	0.0590	0.0070	0.1187△	0.43	0.0000	0.0000
9	0.0061	0.0007	0.1217△	0.03	0.0006	0.0001	0.2094△	0.04	0.0005	0.2500△
14	0.0038	0.0002	0.0624△	0.05	0.0023	0.0000	0.0056	0.09	0.0000	0.0000

SiO₂-V₂O₅-Na₂O System

Glass No	S(t _l)	S(t _q)	S(t _q)/S(t _l)	b	S(T _l)	S(T _q)	S(T _q)/S(T _l)	10 ⁻³ B/K	S(t _l ·T _l)	S(t _l ·T _l)/ √S(t _l)·S(T _l)
1	0.1913	0.0027	0.0143	0.38	0.5028	0.0351	0.0698△	1.25	0.1307	0.4214△
2	0.8473	0.0001	0.0001	0.79	3.2354	0.0566	0.0175	3.17	0.0296	0.0179
3	0.6769	0.0077	0.0114	0.71	1.7776	0.0249	0.0140	2.36	0.0253	0.0231
4	0.1613	0.0044	0.0271	0.35	0.4495	0.0379	0.0843△	1.19	0.0862	0.3201△
5	0.6365	0.0007	0.0011	0.68	3.4447	0.0038	0.0011	3.26	0.0038	0.0026
6	0.6390	0.0018	0.0028	0.69	1.4558	0.0242	0.0166	2.13	0.0032	0.0033
7	0.377	0.0026	0.0070	0.53	1.8120	0.0384	0.0212	2.38	0.1752	0.1655△
8	0.6188	0.0072	0.0116	0.68	2.6215	0.0204	0.0078	2.86	0.0778	0.1254△
9	0.7007	0.0003	0.0004	0.72	2.9189	0.0393	0.0135	3.02	0.0469	0.0328
10	0.5734	0.0004	0.0007	0.65	0.6580	0.0390	0.6592	1.43	0.0259	0.0422
11	0.6176	0.0579	0.0938△	0.67	0.4315	0.0528	0.1224△	1.16	0.0031	0.0060
12	0.1237	0.0027	0.0216	0.30	0.2695	0.0085	0.0315	0.92	0.0912	0.5014△
13	0.6979	0.0329	0.0472	0.72	2.4603	0.0109	0.0044	2.11	0.2165	0.2379△
14	1.0015	0.0025	0.0025	0.86	3.4075	0.0047	0.0014	3.26	0.0242	0.0121
15	1.0349	0.0197	0.0191	0.87	4.0922	0.0500	0.0122	3.58	0.3394	0.1649△

B₂O₃-V₂O₅-CaO System

Glass No	S(t _l)	S(t _q)	S(t _q)/S(t _l)	b	S(T _l)	S(T _q)	S(T _q)/S(T _l)	10 ⁻³ B/K	S(t _l ·T _l)	S(t _l ·T _l)/ √S(t _l)·S(T _l)
1	0.2991	0.0000	0.0008	0.47	0.9969	0.0758	0.0710△	1.77	0.0002	0.0004
2	0.4195	0.0000	0.0001	0.56	1.3682	0.0178	0.0130	2.07	0.0039	0.0051
3	0.6612	0.0046	0.0070	0.70	1.9162	0.0001	0.0011	2.45	0.0106	0.0094
4	1.2312	0.0552	0.0448	0.95	1.8694	0.0391	0.0209	2.42	0.0033	0.0021
5	0.5824	0.0001	0.0002	0.66	0.6132	0.0000	0.0000	1.38	0.0006	0.0010
6	0.6471	0.0018	0.0027	0.69	0.8625	0.0002	0.0002	1.64	0.0230	0.0307
7	0.5996	0.0008	0.0013	0.66	0.6564	0.0139	0.0212	1.43	0.0017	0.0027
8	0.7466	0.0000	0.0000	0.74	1.0084	0.0047	0.0047	1.78	0.0022	0.0027
9	0.3990	0.0000	0.0009	0.54	0.7413	0.0291	0.0392	1.52	0.0033	0.0061
10	0.3913	0.0022	0.0056	0.54	1.1310	0.0129	0.0114	1.88	0.0005	0.0008
11	0.2818	0.0103	0.0364	0.46	1.1649	0.0344	0.0295	1.91	0.0046	0.0080
12	0.1708	0.0023	0.0137	0.36	0.1528	0.0313	0.2045△	0.69	0.0020	0.0124
13	0.0825	0.0029	0.3460	0.25	0.2434	0.0100	0.0043	0.87	0.0003	0.0021
14	0.0823	0.0012	0.0152	0.24	0.4665	0.0101	0.0216	1.21	0.0080	0.0413
15	0.2205	0.0018	0.0082	6.40	0.4434	0.0378	0.0852	1.18	0.0006	0.0019
16	0.1163	0.0159	0.1367	0.29	0.6130	0.0486	0.0793	1.38	0.0023	0.0086
17	0.5671	0.0066	0.0116	0.65	0.8962	0.0012	0.0014	1.67	0.0012	0.0017
18	0.6318	0.0000	0.0000	0.68	0.4333	0.0714	0.1648△	1.64	0.0001	0.0002
19	0.1656	0.0000	0.0000	0.35	0.1683	0.0166	0.0987△	0.78	0.0052	0.0311
20	0.2854	0.0026	0.0091	0.46	0.1828	0.0075	0.0409	0.76	0.0036	0.0158

B₂O₃-TiO₂-BaO system

Glass No	S(t _l)	S(t _q)	S(t _q)/S(t _l)	b	S(T _l)	S(T _q)	S(T _q)/S(T _l)	10 ⁻³ B/K	S(t _l ·T _l)	$\frac{S(t_e \cdot T_l)}{\sqrt{S(t_l) \cdot S(T_l)}}$
1	0.0113	0.0000	0.0014	0.09	0.3824	0.0000	0.0000	1.09	0.0005	0.0442
2	0.2535	0.0034	0.0134	0.43	1.0062	0.0893	0.0887△	1.77	0.0005	0.0020
5	0.2350	0.0016	0.0069	0.42	0.9384	0.0132	0.0540	1.71	0.0032	0.0136
7	0.0618	0.0005	0.0081	0.21	0.6045	0.0009	0.0014	1.37	0.0021	0.0340
8	0.3189	0.0019	0.0060	0.48	0.0267	0.0008	0.0290	0.50	0.0020	0.0749△
9	0.2182	0.0013	0.0059	0.40	0.5691	0.0083	0.0146	1.33	0.0028	0.0128
10	0.0080	0.0003	0.0030	0.08	0.1948	0.0021	0.0106	0.78	0.0001	0.0130
11	0.1156	0.0007	0.0059	0.29	1.3913	0.0000	0.0000	2.09	0.0044	0.0881
15	0.0413	0.0024	0.0001	0.17	0.9171	0.0020	0.0022	1.69	0.0002	0.0048
16	0.1080	0.0001	0.0012	0.28	0.4741	0.0021	0.0044	1.22	0.0040	0.0370
17	0.1499	0.0003	0.0020	0.33	1.2728	0.0098	0.0077	1.99	0.0030	0.0200
18	0.0354	0.0000	0.0008	0.16	0.2232	0.0002	0.0011	0.84	0.0000	0.0000
19	0.0144	0.0009	0.0061	0.10	0.1844	0.0000	0.0001	0.76	0.0014	0.0972△
23	0.0711	0.0003	0.0047	0.23	0.2555	0.0045	0.0178	0.89	0.0130	0.1808△
24	0.1885	0.0008	0.0043	0.37	1.0069	0.0172	0.0171	1.77	0.0010	0.0058
27	0.0011	0.0000	0.0009	0.03	0.1051	0.0002	0.0016	0.18	0.0000	0.0000
36	0.0407	0.0002	0.0053	0.17	0.3232	0.0012	0.0036	1.00	0.0000	0.0000
37	0.0421	0.0000	0.0006	0.18	0.2819	0.0037	0.0258	0.94	0.0060	0.0380
39	0.1828	0.0009	0.0050	0.37	0.7850	0.0004	0.0006	1.57	0.0000	0.0000
40	0.1006	0.0007	0.0062	0.27	1.0788	0.0460	0.0427	1.84	0.0371	0.3688△
42	0.2744	0.0000	0.0001	0.45	0.9405	0.0008	0.0009	1.71	0.0023	0.0045
44	0.0550	0.0000	0.0003	0.20	0.2761	0.0000	0.0001	1.94	0.0002	0.0016
47	0.0832	0.0006	0.0072	0.24	0.7596	0.0001	0.0002	1.54	0.0025	0.0099
48	0.0486	0.0000	0.0001	0.19	0.7722	0.0092	0.0120	1.55	0.0065	0.0336
50	0.1027	0.0028	0.0273	0.27	0.5774	0.0019	0.0040	1.22	0.0031	0.0310
51	0.0210	0.0000	0.0009	0.12	0.2329	0.0069	0.0295	0.85	0.0016	0.0229
52	0.0226	0.0008	0.0358	0.13	0.1533	0.0003	0.0020	0.69	0.0019	0.0324
55	0.0849	0.0005	0.0061	0.25	0.4913	0.0000	0.0000	1.23	0.0001	0.0005

5—(a) 40VO_{2.5}-(60-x)PO_{2.5}-xBaO system and (b) 60VO_{2.5}-(40-y)PO_{2.5}-yBaO system

	S(t _l)	S(t _q)	S(t _q)/S(t _l)	b	S(T _l)	S(T _q)	S(T _q)/S(T _l)	10 ⁻³ B/K	S(t _l ·T _l)	$\frac{S(t_l \cdot T_l)}{\sqrt{S(t_l) \cdot S(T_l)}}$
P	x									
0	0.2265	0.0001	0.0005	0.29	1.0538	0.0292	0.0277	1.62	0.0001	0.0002
5	0.6319	0.0048	0.0075	0.48	0.3540	0.0104	0.0296	0.94	0.0005	0.0011
15	0.1256	0.0005	0.0041	0.22	0.2195	0.0012	0.0055	0.74	0.0036	0.0021
25	0.5554	0.0310	0.0588△	0.45	0.1785	0.0037	0.0207	0.67	0.0402	0.1157△
y										
0	0.9995	0.0383	0.0384	0.61	0.1106	0.0000	0.0000	0.53	0.0118	0.0355
5	0.8709	0.0005	0.0006	0.57	0.6368	0.0110	0.0172	1.26	0.0113	0.0152
15	0.5451	0.0475	0.0970△	0.45	0.1249	0.0009	0.0069	0.56	0.0021	0.0080
25	0.2593	0.0023	0.0090	0.31	0.2303	0.0042	0.0184	0.76	0.0013	0.0053
35	0.1505	0.0009	0.0060	0.24	0.2634	0.0056	0.0214	0.81	0.0406	0.2039△
V	x									
0	1.1559	0.0009	0.0007	0.65	1.7266	0.0002	0.0001	2.08	0.0369	0.0261
5	0.3047	0.0481	0.1579△	0.33	0.4830	0.1367	0.2829△	1.10	0.0027	0.0070
15	0.6657	0.0018	0.0028	0.50	0.7481	0.0154	0.0205	1.37	0.0002	0.0003
25	0.3995	0.0001	0.0003	0.38	0.9569	0.0040	0.0042	1.55	0.0045	0.0073
35	0.0050	0.0184	0.3695	0.04	0.2706	0.0483	0.1785△	2.82	0.0000	0.0000

	$S(t_i)$	$S(t_q)$	$S(t_q)/S(t_i)$	b	$S(T_i)$	$S(T_q)$	$S(T_q)/S(T_i)$	$10^{-3}B/K$	$S(t_i \cdot T_i)$	$S^{(t_i \cdot T_i)} / \sqrt{S(t_i) \cdot S(T_i)}$
y										
0	0.4925	0.0113	0.0231	0.43	0.4435	0.0087	0.0196	1.05	0.0356	0.0762△
5	2.6928	0.0013	0.0005	1.00	1.8713	0.0883	0.0472	2.16	0.1855	0.0826△
15	2.6634	0.0007	0.0002	0.99	2.5402	0.1015	0.0400	2.52	0.0026	0.0024
25	0.6875	0.0096	0.0140	0.50	1.6639	0.0052	0.0031	2.04	0.2468	0.2308△
33	0.0111	0.0382	3.4115△	0.06	0.0262	0.0092	0.3497△	0.26	0.0416	0.4386△
x										
15	1.0501	0.0260	0.0248	0.62	0.2491	0.0168	0.0676△	0.79	0.0000	0.0000
25	1.1342	0.0356	0.0314	0.65	0.4641	0.0023	0.0050	1.08	0.0018	0.0025
35	0.6409	0.0397	0.0620△	0.49	0.0543	0.0025	0.0461	0.37	0.0444	0.2380△
y										
15	3.4754	0.0832	0.0527△	1.13	0.7379	0.1137	0.1569△	1.36	0.1275	0.0796△
25	0.2132	0.3367	2.1579△	0.28	0.8842	0.0055	0.0062	1.49	0.0076	0.0175
35	0.4164	0.0162	0.0389	0.39	0.2299	0.0139	0.0602△	0.76	0.0043	0.0139△

△ : $S(t_q)/S(t_i) > 0.05$, $S(t_q)/S(T_i) > 0.05$, $S(t_i \cdot T_i) / \sqrt{S(t_i)S(T_i)} > 0.05$

また \bar{b} , $s(b)$, \bar{B} , $s(B)$, b および B の 95% 信頼区間の値を表 2 に示す。

Table 2 Sample mean value of b and B , sample standard deviation of b and B and 95% confidence interval of b and B

	Ion	System	\bar{b}	$s(b)$	$10^{-3}\bar{B}/K$	$10^{-3}s(B)/K$
1	Ti	(1) $SiO_2-TiO_2-Na_2O$	0.13	0.073	0.38	0.348
2	V	(2) $SiO_2-V_2O_5-Na_2O$	0.64	0.175	2.44	0.816
3	V	(3) $B_2O_3-V_2O_5-CaO$	0.53	0.181	1.60	0.470
4	Ti	(4) $B_2O_3-TiO_2-BaO$	0.25	0.120	1.27	0.485
5	P	(5)(a) $40VO_{2.5}-(60-x)PO_{2.5-x}BaO$	0.53	0.110	0.99	0.376
6		(5)(b) $60VO_{2.5}-(40-y)PO_{2.5-y}BaO$	0.43	0.160	0.78	0.262
7	V	(5)(a) $40VO_{2.5}-(60-x)PO_{2.5-x}BaO$	0.39	0.225	1.67	0.301
8		(5)(b) $60VO_{2.5}-(40-y)PO_{2.5-y}BaO$	0.73	0.266	1.94	0.545
9	Ba	(5)(a) $40VO_{2.5}-(60-x)PO_{2.5-x}BaO$	0.59	0.069	0.75	0.291
10		(5)(b) $60VO_{2.5}-(40-y)PO_{2.5-y}BaO$				
11	Ca	(3) $B_2O_3-V_2O_5-CaO$	0.49	0.169	1.51	0.685
12	Ba	(4) $B_2O_3-TiO_2-BaO$	0.60	0.096	1.81	0.320
			Confidence interval of b		confidence interval of $10^{-3}B/K$	
2	V	$SiO_2-V_2O_5-Na_2O$	0.53~0.75		1.90~2.98	
3	V	$B_2O_3-V_2O_5-CaO$	0.48~0.58		1.34~1.86	
4	Ti	$B_2O_3-TiO_2-BaO$	0.20~0.30		1.07~1.47	
11	Ca	$B_2O_3-V_2O_5-CaO$	0.41~0.57		1.1~1.90	
12	Ba	$B_2O_3-TiO_2-BaO$	0.56~0.64		1.68~1.93	

3.1 $SiO_2-TiO_2-Na_2O$ 系

表 1-(1)よりわかるように, $S(t_i \cdot T_i) / \sqrt{S(t_i) \cdot S(T_i)} > 0.05$ であるのは 5 例のうち 1 例であるから, $S(T_i) = g(T)f(t)$ の仮説が成立する. そして $S(t_i)/S(t_i) > 0.05$ であるのは 5 例のうち 2 例であるから, $\log S(T_i)$

と $\log t$ との間に 1 次関係が成立するとは認めがたい. この 2 例を除いた b の標本平均値は 0.13, 標本標準偏差は 0.078 である. さらに $S(T_q)/S(T_i) > 0.05$ であるのは 5 例のうち 2 例であるから, $\log S(T_i)$ と $1/T$ とは 1 次関係にあるとは見なしがたい. これらの

2例を除いたBの標本平均値は $0.38 \times 10^3/K$, 標本標準偏差は $0.348 \times 10^3/K$ である。これらのbおよびBは本研究において対象としたガラス中最も小さいものである。

3.2 SiO₂-V₂O₅-Na₂O系

表1-(2)からわかるように, $S(t_i \cdot T_i) / \sqrt{S(t_i) \cdot S(T_i)} > 0.05$ であるのは15例中6例であるが, あらう近似で $S_V = g(T) \cdot f(t)$ なる仮説が成立する。そして $S(t_q) / S(T_i) > 0.05$ であるのは, 15例中1例のみであるから, $\log S_V$ と $\log t$ との間には1次関係が成立し, この1例をのぞいたbの標本平均値は0.64, 標本標準偏差は0.175で, bの95%の信頼区間は0.53~0.75で大略一定値0.64をとるとみなすことができる。また $S(T_q) / S(T_i) > 0.05$ であるのは15例中3例で, $\log S_V$ と $1/T$ との間に1次関係が成立し, この3例をのぞいたBの標本平均値は $2.44 \times 10^3/K$, 標本標準偏差は $0.816 \times 10^3/K$ で, Bの95%の信頼区間は $(1.90 \sim 2.98) \times 10^3/K$ である。これらのbおよびBは本研究において対象としたガラス中最も大きいものである。

3.3 B₂O₃-V₂O₅-CaO系

表1-(3)よりわかるように, $S(t_i \cdot T_i) / \sqrt{S(t_i) \cdot S(T_i)} > 0.05$ である例は1つもなく $S_V = g(T) \cdot f(t)$ なる仮説が成立する。また $S(t_q) / S(t_i) > 0.05$ なる例も1つもないから, $\log S_V$ と $\log t$ との間に1次関係が成立する。そしてbの標本平均値は0.53, 標本標準偏差は0.181で, bの95%の信頼区間は0.48~0.58で, bの値として一定値0.5と見なすことができる。この値は既報²⁾ のアルカリ 溶出式の値と一致する。さらに $S(T_q) / S(T_i) > 0.05$ なる例は20例中4例で, 近似的に $\log S_V$ は $1/T$ と1次関係にある。そしてこの4例を除いたBの標本平均値は $1.60 \times 10^3/K$, 標本標準偏差は $0.470 \times 10^3/K$ で, 95%の信頼区間は $(1.34 \sim 1.86) \times 10^3/K$ である。

3.4 B₂O₃-TiO₂-BaO系

表1-(4)からわかるように, $S(t_i \cdot T_i) / \sqrt{S(t_i) \cdot S(T_i)} > 0.05$ であるのは28例中4例で, $S_{Ti} = g(T) \cdot f(t)$ なる仮説が成立する。また $S(t_q) / S(t_i) > 0.65$ なる例は1つもなく, $\log S_{Ti}$ と $\log t$ との間に1次関係が成立する。そしてbの標本平均値は0.25, 標本標準偏差は0.120, 95%の信頼区間として0.20~0.30が得られ, bの値として0.25をとると見なすことができる。さらに $S(T_q) / S(T_i) > 0.05$ なる例は28例中1例のみで, $\log S_{Ti}$ と $1/T$ との間に1次関係が成立し, この1例を除いたBの標本平均値は $1.27 \times 10^3/K$, 標本標準偏差は $0.485 \times 10^3/K$ で, 95%の信頼区間として (

$1.07 \sim 1.47) \times 10^3/K$ が得られる。

3.5 40VO_{2.5}-(60-x)PO_{2.5}-xBaO系および 60VO_{2.5}-(40-y)PO_{2.5}-yBaO系

以後40VO_{2.5}-(60-x)PO_{2.5}-xBaO系ガラスを40V系, 60VO_{2.5}-(40-y)PO_{2.5}-yBaO系ガラスを60V系と略記する。

a) 40V系および60V系よりのリンイオン溶出に対して $S(t_i \cdot T_i) / \sqrt{S(t_i) \cdot S(T_i)} > 0.05$ であるのは前者で4例中1例, 後者では5例中1例であるから, $S_p = g(T) \cdot f(t)$ なる仮説は成立する。そして $S(t_q) / S(t_i) > 0.05$ であるのは前者においては1例で, 後者においても1例であるから, $\log S_p$ と $\log t$ とは1次関係にあり, 1次関係にあるものよりbの標本平均値として前者は0.33, 後者は0.43, 標本標準偏差として前者は0.110, 後者は0.160を得る。さらに $S(T_q) / S(T_i) > 0.05$ であるのは1例もないから $\log S_p$ と $1/T$ とは1次関係にあり, Bの標本平均値として前者は $0.99 \times 10^3/K$, 後者は $0.78 \times 10^3/K$, 標本標準偏差として前者は $0.376 \times 10^3/K$, 後者は $0.262 \times 10^3/K$ を得る。

b) 40V系および60V系よりのバナジウムイオンの溶出に対して, $S(t_i \cdot T_i) / \sqrt{S(t_i) \cdot S(T_i)} > 0.05$ であるのは40V系においては1例もなく, $S_V = g(T) \cdot f(t)$ なる仮説が成立するが, 60V系に対しては5例中4例で $S_V = g(T) \cdot f(t)$ なる仮説は成立しない。また40V系に対して $S(t_q) / S(t_i) > 0.05$ であるのは5例中1例で $\log S_V$ と $\log t$ とは1次関係にあり, この1例を除いたbの標本平均値は0.39, 標本標準偏差は0.225である。また $S(T_q) / S(T_i) > 0.05$ であるのは5例中2例で, $\log S_V$ と $1/T$ とは近似的に1次関係にあり, この2例を除いたBの標本平均値は $1.67 \times 10^3/K$, 標本標準偏差は $0.301 \times 10^3/K$ である。60V系に対しては $S(t_q) > 0.05$ であるのは5例中1例で, $\log S_V$ と $\log t$ との間には1次関係が成立し, この1例を除いたbの標本平均値は0.73, 標本標準偏差は0.266である。さらに $S(t_q) / S(t_i) > 0.05$ であるのは5例中1例で, $\log S_V$ と $1/T$ とは1次関係にあり, Bの標本平均値は $1.94 \times 10^3/K$, 標本標準偏差は $0.545 \times 10^3/K$ である。

c) 40V系および60V系よりのバリウムイオンの溶出に対して, $S(t_i \cdot T_i) / \sqrt{S(t_i) \cdot S(T_i)} > 0.05$ であるのは6例中2例で, $S_{Ba} = g(T) \cdot f(t)$ なる仮説が成立する, そして40V系ガラスに対して $S(t_q) / S(t_i) > 0.05$ であるのは3例中1例で, $\log S_{Ba}$ と $\log t$ との間には近似的に1次関係があると見なす。さらに $S(T_q) / S(T_i)$

>0.05 であるのは3例中1例で近似的に $\log S_{Ba}$ と $1/T$ とは1次関係にある。また60V系に対しては $S(t_q)/S(T_i) > 0.05$, $S(T_q)/S(T_i) > 0.05$ であるのは3例中2例で, $\log S_{Ba}$ は $\log t$ および $1/T$ と1次関係にあるとはいいがたい。40V系および60V系においては, リンイオンの溶出に対しては, (2)式が成立するが, バナジウムおよびバリウムイオンに対しては(2)式は近似的に成立するか, あるいは, まったく成立しない。

4. 結 言

緒言に述べたような種々のガラスより水中へ溶出する各種のイオンをキレート滴定により定量し, 下記の

結論を得た。

- 1) イオンの溶出量より求めた S は $g(T) \cdot f(t)$ なる形に書くことができ, $t \cdot T$ なる項は含まない。
- 2) 溶出温度一定の時 $\log S$ は $\log t$ と1次関係にある。
- 3) 溶出時間一定の時 $\log S$ と $1/T$ とは1次関係にある。
- 4) $S = Ke^{-\frac{E}{RT}} t^m$ なる溶出式が成立する。

参 考 文 献

- 1) 矢田部俊一, 窯協80, 479 (1972)
- 2) Ibid, 80, 442 (1972)

(昭和47年12月11日受理)