

アミノ酸水溶液の pH 値は等電点の値に等しくなるか?

哲猫

2010 年 10 月 13 日

グリシンやアラニンなどの α -アミノ酸の等電点は、 α -アミノ酸水溶液の pH に、ほぼ等しくなる。しかし、等電点では、アミノ酸陽イオン (H_2A^+ と記すことにする) とアミノ陰イオン (A^- と記すことにする) の濃度が等しくなっているのであるから、アミノ酸だけを水に溶かした場合、水溶液に於ける電荷均衡を考えると、 $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$ が成り立たなければならないので、pH 7 となる筈である。しかし、アミノ酸については、酸性の強さが $-\text{COOH} > -\text{NH}_3^+$ であるから、アミノ酸水溶液の pH は 7 よりも小さくなる筈である。従って、アミノ酸水溶液は、等電点になっていないということになる。では、アミノ酸水溶液と等電点でのアミノ酸水溶液 (酸が僅かに添加されている筈) との pH 値に、どれだけの差があるのであろうか。

この差を調べる前に、アミノ酸水溶液と等電点でのアミノ酸水溶液 (酸が僅かに添加されている筈) との電荷均衡を考えておくことにする。アミノ酸水溶液では、電荷均衡式は

$$[\text{H}_2\text{A}^+] + [\text{H}^+] = [\text{A}^-] + [\text{OH}^-] \quad (1)$$

となり、水溶液は弱酸性であるから、 $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$ であるので、 $[\text{H}_2\text{A}^+] < [\text{A}^-]$ となっているので、アミノ酸水溶液そのままでは等電点にはなっていないことになる。水溶液を等電点とする為には、例えば水溶液に塩酸を加えれば良い。塩酸を加えると、 $[\text{H}_2\text{A}^+]$ が大きくなり、 $[\text{A}^-]$ が小さくなるので、 $[\text{H}_2\text{A}^+] = [\text{A}^-]$ にすることができる。この場合、水溶液の電荷均衡式は

$$[\text{H}_2\text{A}^+] + [\text{H}^+] = [\text{A}^-] + [\text{OH}^-] + [\text{Cl}^-] \quad (2)$$

となるので、 $[\text{H}_2\text{A}^+] = [\text{A}^-]$ となっても、 $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$ であらねばならないということはない。 $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{Cl}^-]$ であればよいのである。

グリシンについて、等電点となる水溶液の pH を先ず求めておきたい。グリシンの電離定数は、 $K_1 = 3.98 \times 10^{-3}$ mol/L、 $K_2 = 1.58 \times 10^{-10}$ mol/L である。ここで、グリシン双性イオンを HA で書くことにすると、

$$\frac{[\text{H}^+][\text{HA}]}{[\text{H}_2\text{A}^+]} = K_1 \quad (3)$$

$$\frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = K_2 \quad (4)$$

である。(3)・(4) 式より

$$\frac{[\text{H}^+]^2[\text{A}^-]}{[\text{H}_2\text{A}^+]} = K_1 K_2$$

が得られ、等電点では $[\text{H}_2\text{A}^+] = [\text{A}^-]$ であるから、 $[\text{H}^+]^2 = K_1 K_2$ となるから、

$$[\text{H}^+]^2 = 3.98 \times 1.58 \times 10^{-13} \text{ (mol/L)}^2$$

となり、 $[\text{H}^+] = 7.93 \times 10^{-7}$ mol/L となるから、pH=6.10 が得られる。

次に、 c mol/L のグリシン水溶液水溶液の pH を求めることにする。先ず、厳密に求める手続きを考えることにしたい。グリシンを水に溶かすと、水溶液中でグリシンは陽イオン・双性イオン・陰イオンの形で存在するが

$$c = [\text{H}_2\text{A}^+] + [\text{HA}] + [\text{A}^-] \quad (5)$$

が成り立つ。ここで、(3) 式より、 $[H_2A^+] = \frac{[H^+][HA]}{K_1}$ であり、(4) 式より、 $[A^-] = \frac{[HA]K_2}{[H^+]}$ であるから、これらの関係式を (5) 式に代入すると

$$c = \left(\frac{[H^+]}{K_1} + 1 + \frac{K_2}{[H^+]} \right) [HA] = \frac{[H^+]^2 + K_1[H^+] + K_1K_2}{K_1[H^+]} \times [HA]$$

よって

$$[HA] = \frac{cK_1[H^+]}{[H^+]^2 + K_1[H^+] + K_1K_2}$$

が得られる。従って、

$$[H_2A^+] = \frac{c[H^+]^2}{[H^+]^2 + K_1[H^+] + K_1K_2}$$

$$[A^-] = \frac{cK_1K_2}{[H^+]^2 + K_1[H^+] + K_1K_2}$$

となる。これらを (1) 式に代入すると

$$\frac{c[H^+]^2}{[H^+]^2 + K_1[H^+] + K_1K_2} + [H^+] = \frac{cK_1K_2}{[H^+]^2 + K_1[H^+] + K_1K_2} + \frac{K_w}{[H^+]}$$

となる。これらを展開すると、 $[H^+]$ に関する 4 次方程式

$$[H^+]^4 + (c + K_1)[H^+]^3 + (K_1K_2 - K_w)[H^+]^2 - K_1(cK_2 + K_w)[H^+] - K_1K_2K_w = 0 \quad (6)$$

が得られる。(6) 式を解くと、任意の濃度のグリシン水溶液中の $[H^+]$ が計算できることになる。これより、次の手続きに示すように、数式処理ソフト Maple を使って計算すると

```
> k1:=3.98e-3;
> k2:=1.58e-10;
> kw:=1.0e-14;
> c:=0.1;
> -log[10](fsolve(x^4+(c+k1)*x^3+(k1*k2-kw)*x^2-k1*(c*k2+kw)*x-k1*k2*kw=0,x,0..1));
```

濃度 (mol/L)	pH
1.0	6.10
0.10	6.11
0.0010	6.17
0.00010	6.43

となる。以上より、グリシン水溶液では、濃度が一定以上であれば、その pH は等電点に於ける値とほぼ等しくなるが、そうでなければグリシン水溶液そのままでは、等電点にはならないことが分かる。

尚、グリシン水溶液の濃度が一定以上であれば、水溶液中でのグリシンの存在形は殆ど HA であるとして良いので、 $c=[HA]$ となる。従って、(3) 式より、 $[H_2A^+]=\frac{c[H^+]}{K_1}$ で、(4) 式より、 $[A^-]=\frac{cK_2}{[H^+]}$ となる。よって、電荷均衡の (1) 式より

$$\frac{c[H^+]}{K_1} + [H^+] = \frac{cK_2}{[H^+]} + [OH^-]$$

となるが、 c に比べて、 $[H^+]$ や $[OH^-]$ は十分小さいとできるので、

$$\frac{c[H^+]}{K_1} = \frac{cK_2}{[H^+]}$$

と近似でき、 $[H^+]^2=K_1K_2$ となるので、一定以上の濃度のグリシン水溶液の pH は等電点の値にほぼ等しくなるのである。