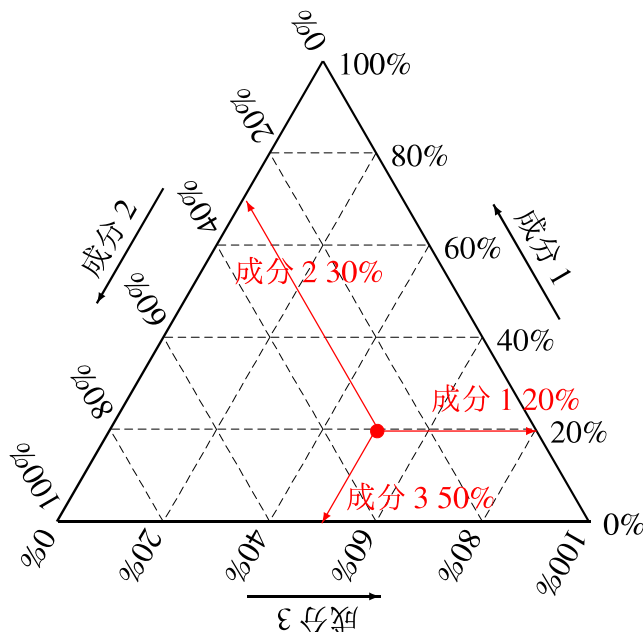


物理化学 2(2YP 前期) 2020 年度第 8 回 分配平衡, 界面化学

学籍番号		氏 名	
------	--	-----	--

三成分系相図 #分配平衡

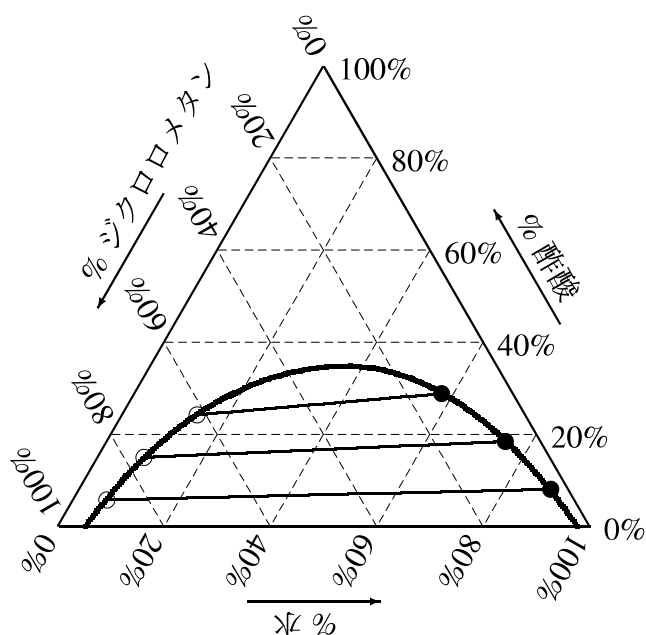


三成分系の相図を表示するとき、各成分の比率を a, b, c と表すと、 $a + b + c = 1$ の関係があるので、2次元のグラフで表すことができる。

Ternary Phase Diagram では、左図のように正三角形について底辺からの垂線方向の高さを百分率で表せばすべての組成を表示できる。

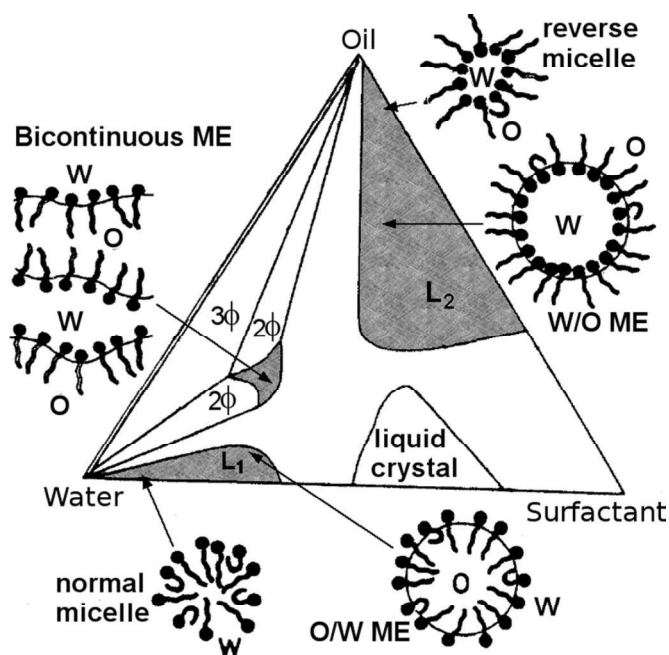
例えば、成分 1 が 20%、成分 2 が 30%、成分 3 が 50% 含まれる点は図の赤点に状態をプロットする。

水相と油相に疎水性医薬品を加えたときに、どのような配合で二相に分離するかを読み取ることができる。



水に酢酸とジクロロメタンを加えると、酢酸 38% 以上の濃度には任意の比率で混和して一相になるが、これ未満では水相とジクロロメタン相に分離する。

二相領域で境界を結ぶ線分はタイラインであり、左側の白丸がジクロロメタン相、右側の黒丸が水相の組成を表す。



成分 1 が油 (Oil)、成分 2 が水 (Water)、成分 3 が水溶性の界面活性剤 (Surfactant) の三成分相図。L₁ 相は水中に油を含んだミセルが分散したエマルジョン、L₂ 相は油中に水を含んだ逆ミセルが分散したエマルジョン、油 20%、水 60%、界面活性剤 20% 付近で微細な層状混合系を形成する。

D.P. Acharya; P.G. Hartley; *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **2012**, 17:274-280.

8 #分配平衡

8.1 非解離性薬物の#分配平衡

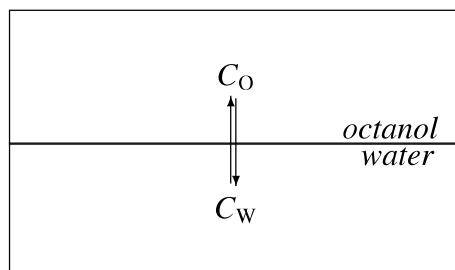
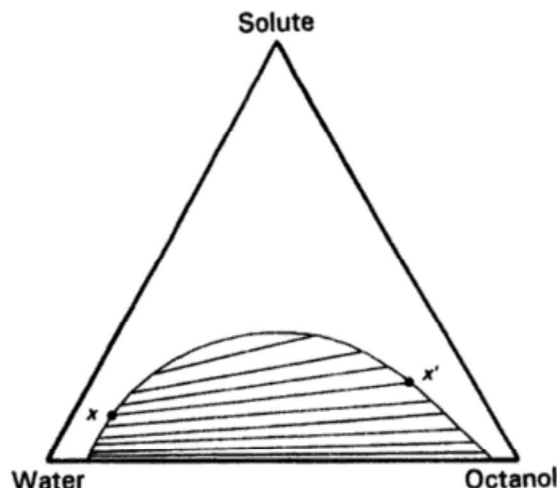
互いに交じり合わない液相が接するとき、その両相に溶け込んだ化学物質のモル分率の比 x_o/x_w が一定になることが Berthelot と Jungfleisch(1872, coefficient de partage) や Nernst(1891, Teilungskoeffizient) によって見出され、化学物質の分配係数 K_{OW} と定義された。

$$K_{OW} = \frac{x_o}{x_w} \quad (144)$$

分配係数 K_{OW} は、生体膜とそれを取り巻く水環境との間での化学物質の分布の指標となる。19世紀末から、親水性液相として水、疎水性液相として1-オクタノールが用いられ、オタマジヤクシに対する麻酔作用と相関があることが報告された。

化学物質の濃度が十分小さいとき、水相は $8 \times 10^{-3}\%$ の1-オクタノールを、1-オクタノール相は20%の水を含む。

水/1-オクタノール分配係数 $P_{oct} = C_o/C_w$ は、化学物質の構造と生理活性との定量的な相関解析を確立した C. Hansch, A. Leo, T. Fujita らによって継続して用いられ、データベース化されてきた。



化学物質が親水性であると分配係数 K_{OW} は1よりも小さく、化学物質が疎水性であると分配係数 K_{OW} は1よりも大きい。

化学物質の水相における化学ポテンシャル (部分モル Gibbs 自由エネルギー) を μ_w 、1-オクタノール相における化学ポテンシャルを μ_o とすると、分配平衡において $\mu_w = \mu_o$ が成り立つ。

$$\begin{aligned} \mu_w^\circ + RT \ln x_w &= \mu_o^\circ + RT \ln x_o \\ \mu_w^\circ - \mu_o^\circ &= RT \ln \frac{x_o}{x_w} \\ \log_{10} K_{OW} &= \log_{10} \frac{x_o}{x_w} = \frac{\Delta\mu^\circ}{2.303RT} \end{aligned} \quad (145)$$

化学物質の濃度が水相、1-オクタノール相ともに十分希薄であるとき、モル分率で近似される。

$$\log_{10} P_{oct} = \log_{10} \frac{C_o}{C_w} \approx \frac{\Delta\mu^\circ}{2.303RT} \quad (146)$$

このため、分配係数は化学ポテンシャル差に基づく化学物質固有の値である。

【問 158】 第 103 回国試問 2

化合物の親水性や疎水性を表す指標となる分配係数の測定において、水と組み合わせて用いられる有機溶媒はどれか。

- | | | |
|-----------|---------|------------|
| 1 アセトニトリル | 2 アセトン | 3 1-オクタノール |
| 4 グリセロール | 5 メタノール | |

▼アセトニトリル, アセトン, グリセロール, メタノールはいずれも水と混ざり合う。

【問 159】 第 81 回国試問 95 (1994 年)

n -オクタノールと水の間の分配係数 ($P_{O/W}$) に関する記述のうち、誤っているものはどれか。

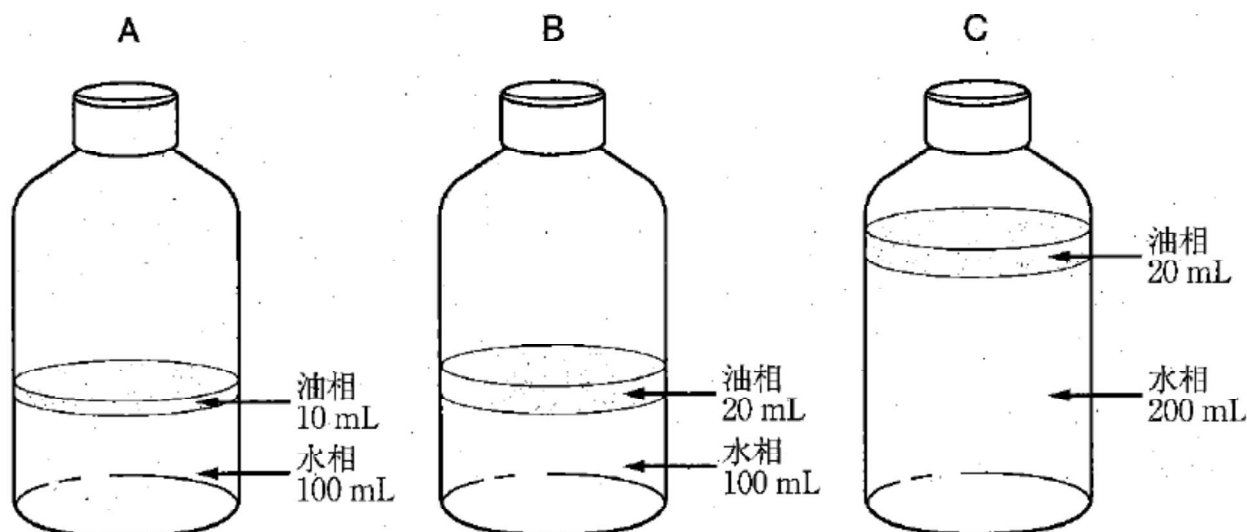
- 1 化学物質の生物濃縮の程度を推定する値として用いられる。
- 2 PCB は水よりも n -オクタノールに分配されやすい。
- 3 $P_{O/W}$ と急性毒性には負の相関があることが多い。

▼疎水性物質は生体膜を透過しやすく、体内に移行したり、膜を変性させる。

【問 160】 第 105 回国試問 178

乳剤 A, B 及び C はそれぞれ図に示す容積の水と油からなっている。これらの乳剤には非電解質の薬物 1.000 mg が溶解している。25°C における乳剤 A~C の油相及び水相中の薬物濃度に関する記述のうち、正しいものはどれか。

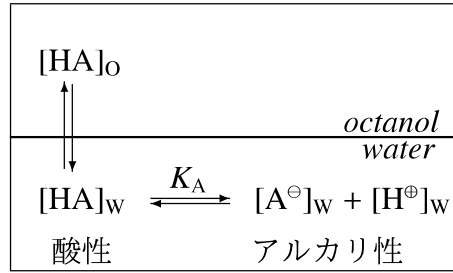
ただし、25°C における薬物の油/水分配係数は 1.000 であり、分配平衡に達しているものとする。また、溶解に伴う容積変化は無視でき、両相において薬物は会合しないものとする。



- 1 乳剤 A と B の油相中の薬物濃度は、ほぼ等しい。
- 2 乳剤 A と C の油相中の薬物濃度は、ほぼ等しい。
- 3 乳剤 B と C の油相中の薬物濃度は、ほぼ等しい。
- 4 乳剤 A の水相中の薬物濃度は、乳剤 B の水相中の薬物濃度のほぼ半分である。
- 5 乳剤 B の水相中の薬物濃度は、乳剤 C の水相中の薬物濃度のほぼ半分である。

8.2 弱酸性薬物の#分配平衡

解離性化合物ではイオン形はほとんど油層には分配しないものと仮定する.



油層の分子形薬物の濃度を $[HA]_o$, 水層の分子形薬物の濃度を $[HA]_w$, 水層のイオン形薬物の濃度を $[A^\ominus]_w$ とすると, みかけの分配係数 P_{obs} (分布係数 D) は

$$P_{obs} = \frac{C_o}{C_w} = \frac{[HA]_o}{[HA]_w + [A^\ominus]_w} \quad (147)$$

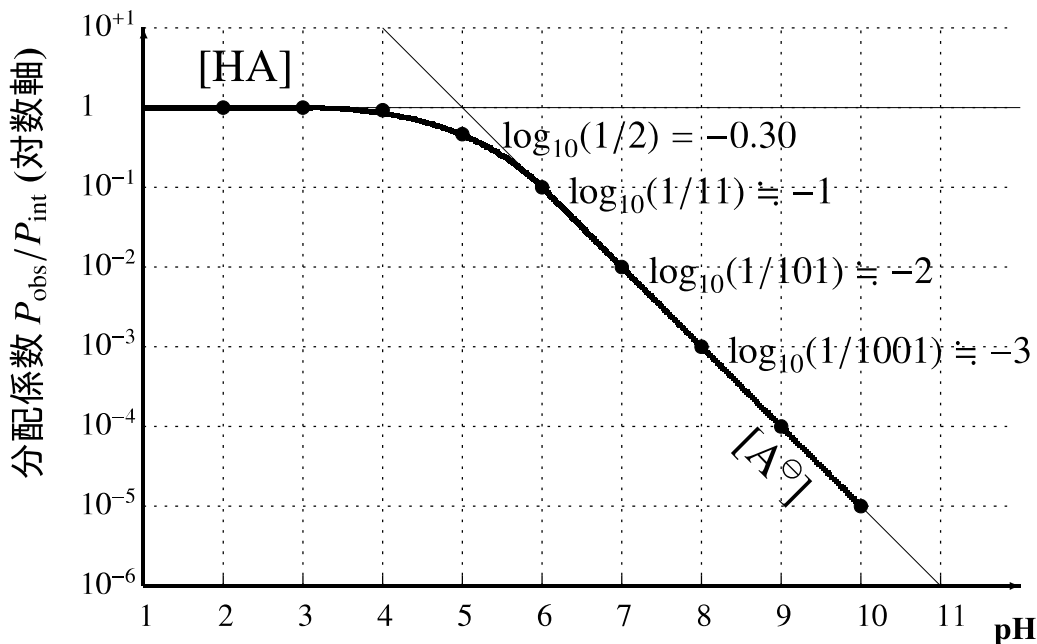
ここで分子形のみの分配係数を固有の分配係数 P_{int} とすると, $[HA]_o = P_{int}[HA]_w$ となる.

弱酸性薬物の酸解離定数を K_A とすると, $\frac{[A^\ominus]}{[HA]} = \frac{K_A}{[H^\oplus]}$ より

$$P_{obs} = \frac{P_{int}}{\left(1 + \frac{K_A}{[H^\oplus]}\right)} = \frac{P_{int}}{1 + 10^{pH - pK_A}} \quad (148)$$

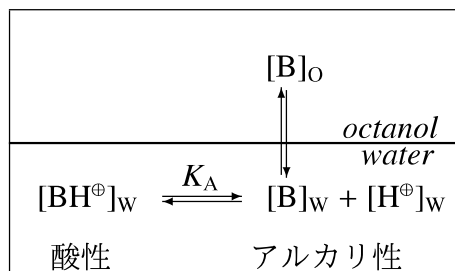
$$\log_{10} \frac{P_{obs}}{P_{int}} = \log_{10} \frac{1}{1 + 10^{pH - pK_A}} = \begin{cases} \log_{10} 1 = 0 & (pH \ll pK_A) \\ \log_{10} \frac{1}{2} = -0.301 & (pH \approx pK_A) \\ \log_{10} \frac{1}{10^{pH - pK_A}} = pK_A - pH & (pH \gg pK_A) \end{cases} \quad (149)$$

弱酸性薬物 HA の $pK_A = 5$ であるとき, 分子形の分配係数 P_{int} に対するみかけの分配係数 P_{obs} の相対値の対数について pH-プロファイルは下図になり, $pH \ll pK_A$ でプラトーとなる.



8.3 弱塩基性薬物の分配平衡

同様に考えると、弱塩基性薬物 B の共役酸 BH^+ における酸解離定数を K_A とすると、



油層の分子形薬物の濃度を $[B]_o$ 、水層の分子形薬物の濃度を $[B]_w$ 、水層のイオン形薬物の濃度を $[BH^+]_w$ とすると、みかけの分配係数 P_{obs} (分布係数 D) は

$$P_{obs} = \frac{C_o}{C_w} = \frac{[B]_o}{[B]_w + [BH^+]_w} \quad (150)$$

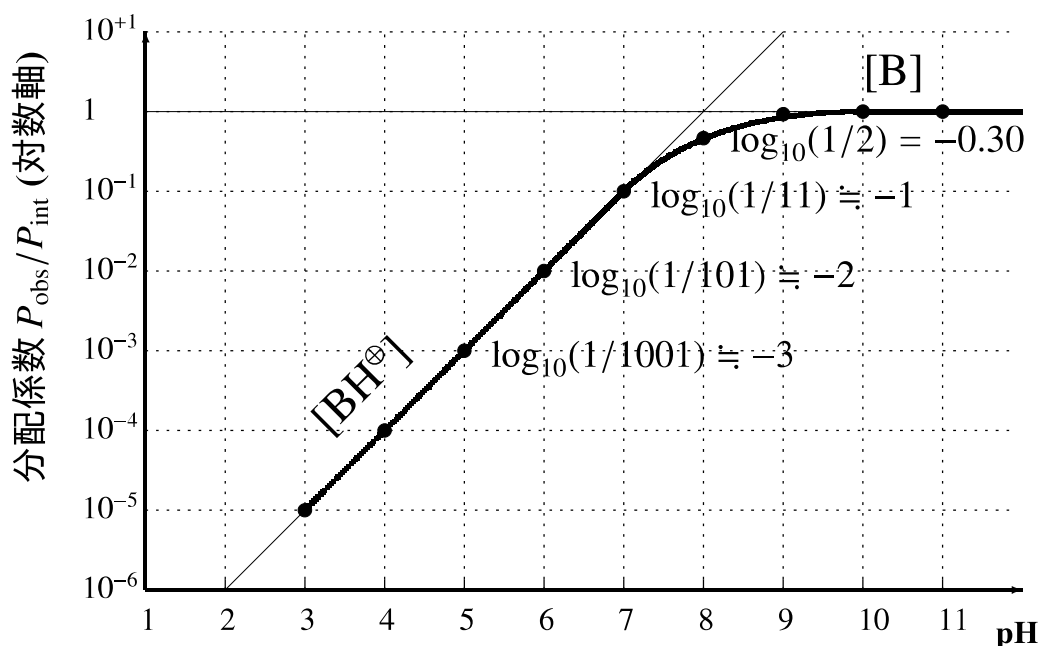
ここで分子形のみの分配係数を固有の分配係数 P_{int} とすると、 $[B]_o = P_{int}[B]_w$ となる。

弱塩基性薬物に対する共役酸 BH^+ の酸解離定数を K_A とすると、 $\frac{[BH^+]}{[B]} = \frac{[H^+]}{K_A}$ より

$$P_{obs} = \frac{P_{int}}{\left(1 + \frac{[H^+]}{K_A}\right)} = \frac{P_{int}}{1 + 10^{pK_A - pH}} \quad (151)$$

$$\log_{10} \frac{P_{obs}}{P_{int}} = \log_{10} \frac{1}{1 + 10^{pK_A - pH}} = \begin{cases} \log_{10} \frac{1}{10^{pK_A - pH}} = pH - pK_A & (pH \ll pK_A) \\ \log_{10} \frac{1}{2} = -0.301 & (pH \approx pK_A) \\ \log_{10} 1 = 0 & (pH \gg pK_A) \end{cases} \quad (152)$$

弱塩基性薬物 BH が $pK_A = 8$ であるとき、分子形の分配係数 P_{int} に対するみかけの分配係数 P_{obs} の相対値の対数について pH-プロファイルは下図になり、 $pH \gg pK_A$ でプラトーとなる。



【問 161】 第 98 回国試問 94 / 第 87 回国試問 16

互いに混ざり合わない 2 つの液相間における分配平衡に関する記述のうち、誤っているものはどれか。

- 1 分配平衡では、溶質の各相での化学ポテンシャル (部分モル自由エネルギー) は等しい。
- 2 それぞれの液相における溶質の標準化学ポテンシャルが温度に依らず一定であるならば、定圧下で液相の温度を上昇させても、分配係数は変化しない。
- 3 疎水性の溶質は、誘電率の小さい有機溶媒ほど分配係数が小さくなる。
- 4 有機溶媒相と水相を利用した疎水性化合物の抽出では、誘電率の低い有機溶媒の方が抽出率は高い。
- 5 一定温度、一定圧力下での分配係数 $C_{\text{oil}}/C_{\text{water}}$ は、有機溶媒相と水相間の溶質の標準化学ポテンシャル差によって決まる。
- 6 弱酸の見かけの分配係数は、水相の pH が低いほど大きくなる。
- 7 溶質の分配係数は、溶け込んでいる溶質の濃度によらず一定である。

▼化学ポテンシャル (部分モル Gibbs 自由エネルギー) は系からの逃散傾向に相当し、 $\mu_w = \mu_o$ は、水相から油相への逃散傾向と油相から水相への逃散傾向が釣り合うことを意味する。

【問 162】 第 84 回国試問 173

薬物 A と薬物 B は、1 : 1 の複合体 AB を生成する。A の濃度が 2.0 M の水溶液 500 mL、B の濃度が 1.8 M の水溶液 500 mL、油 1000 mL を一定温度で混合・振とうした。分配平衡に達した後の A の水層中、油層中の濃度はそれぞれ 0.7 M、0.3 M、B の水層中、油層中の濃度はそれぞれ 0.6 M、0.3 M であった。AB の油/水分配係数は 1 であり、A 及び B の油に対する溶解度は無視できるとして、水溶液中における複合体の安定度定数 (K) を次式により求めた。

$$K = \frac{[AB]}{[A][B]}$$

ただし、 $[A]$ 、 $[B]$ 、 $[AB]$ は、それぞれ A、B 及び AB の濃度 (M) である。 K の値 (M^{-1}) を求めよ。

【問 163】 第 60 回国試問 30

水層中の濃度が 0.2w/v% であれば、カビの発育を抑制することができる保存剤 (単一化合物) を用いて、トウモロコシ油 10 mL、精製水 90 mL よりなる全量 100 mL の乳剤を調製する。ただし、保存剤の水中におけるイオン解離はなく、保存剤のトウモロコシ油/精製水間の分配係数を 20、乳化剤と保存剤との相互作用、油層中の保存剤の会合などは無視できるものとする。水中に 0.2w/v% の保存剤が存在するようにするためには何 g の保存剤が必要か。

【問 164】 第 64 回国試問 21

pH 7.4 における見かけの分配比を求める目的で、 $pK_A = 7.4$ の酸性薬物 300 mg を秤取し、pH 7.4 の緩衝液に完全に溶かして 50 mL とした。ついで、クロロホルム 50 mL を加えて激しく振り混ぜ、静置して分配平衡が成立した後、おのおのの相中の薬物濃度を測定したところ、クロロホルム中の濃度は 4 mg/mL であった。(A) 見かけの分配比 (クロロホルム/緩衝液)、および (B) 水相中の分子形 (非解離形) 薬物の濃度 (mg/mL) はいくらか。ただし、薬物のイオン形 (解離形) はクロロホルムに移行しないものとする。

【問 165】 第 76 回国試問 22

弱電解質 A の pK_A を推定する目的で種々の pH で A の 10 mg/mL 水溶液を調製した. その 5 mL ずつに, それぞれクロロホルム 5 mL を加えてよく振り混ぜた. 分配平衡に達してから, 水層中の A 濃度を測定すると, 以下ようになった.

A は弱酸性薬物か, 弱塩基性薬物か, また pK_A を計算しなさい.

水層の pH	1	2	3	4	5	6	7	8
水層中の A 濃度 (mg/mL)	10.0	10.0	9.2	5.5	1.8	1.1	1.0	1.0

水層の pH	1	2	3	4	5	6	7	8
$[A]_w$	10.0	10.0	9.2	5.5	1.8	1.1	1.0	1.0
$[A]_o$	0.0	0.0	0.8	4.5	8.2	8.9	9.0	9.0
P_{obs}	0	0	0.087	0.82	4.6	8.1	9	9
P_{obs}/P_{int}	0	0	0.0096	0.091	0.51	0.9	1	1

▼ pH に対して見かけの分配係数 P_{obs} (分布係数 D) は, 最大値 P_{int} でプラトーとなる. これが低 pH なら酸性薬物, 高 pH なら塩基性薬物, 極大値になっているなら両性薬物と判断できる.

▼ pH = pK_A において $P_{obs}/P_{int} = 0.5$.

【問 166】 第 101 回国試問 205

処方薬の物性を測定する目的で, 種々の pH で水溶液 (50 $\mu\text{g/mL}$) を調製し, その 5 mL ずつに, それぞれ 1-オクタノール 5 mL を加えてよく振り混ぜ, 分配平衡に達した後, 水層中の薬物濃度を測定した. 以下の表は, 処方されたどちらかの薬物の結果である.

この薬物は弱酸性薬物か, 弱塩基性薬物か, また pK_A を計算しなさい. ただし, この薬物は 1-オクタノールとの相互作用を起こさず, また, イオン形薬物の 1-オクタノールへの分配は起こらないものとする.

水層の pH	1	2	3	4	4.5	5	5.5	6	7	8
水層中の薬物濃度 ($\mu\text{g/mL}$)	0.50	0.50	0.54	1.0	2.0	5.0	12	25	45	50

pH	1	2	3	4	4.5	5	5.5	6	7	8
C_w	0.50	0.50	0.54	1	2	5	12	25	45	50
C_o	49.5	49.5	49.46	49	48	45	38	25	5	0
P_{oct}	99	99	92	49	24	9	3.2	1	0.11	0
P_{oct}/P_{int}	1	1	0.93	0.49	0.24	0.09	0.03	0.01	0.001	0

【問 167】 第 97 回国試問 137 / 第 94 回国試問 91 / 第 87 回国試問 83 / 第 83 回国試問 82

物質の環境内動態や生物濃縮に関する次の記述について、誤っているものはどれか。

- 1 化学物質の濃縮係数は、環境中濃度に対する生体内濃度の百分率で表される。
- 2 化学物質の濃縮係数は、*n*-オクタノールと水の間の分配係数に対し正の相関を示す。
- 3 生物濃縮は環境汚染物質だけでなく、栄養物質にも見られることがある。
- 4 生物濃縮の程度は、化学物質の蓄積性と難分解性に依存する。
- 5 生態系における栄養物質の流れは、一般に生産者 → 消費者 → 分解者の順に進行する。
- 6 生物濃縮には、直接濃縮と間接濃縮とがあり、後者には食物連鎖の関与が大きい。
- 7 水生生物における生物濃縮の経路には、直接濃縮と食物連鎖による間接濃縮の二つがある。
- 8 陸生生物では、生物濃縮は主として間接濃縮によって起こる。
- 9 有機塩素化合物の魚体における濃縮係数は、一般に *n*-オクタノール/水間の分配係数と正の相関を示す。

▼ BCF(Bioconcentration Factor:生物濃縮係数)：一定の期間水生生物が化学物質の曝露を受けたときの生物体内の化学物質濃度を、その期間の周辺水中の化学物質濃度で割った値で、大きいほど体内に濃縮しやすい。POPs 条約における選別基準は 5,000 以上であり、BCF が 5,000 なら、環境中での濃度に比べて生物体内の濃度が 5,000 倍に濃縮されている。

【問 168】 第 99 回国試問 136

以下の文中の ア は A と B から、イ と ウ は 1～8 から適切なものを選べ。

一定量の化学物質 A 又は B を溶解した 1-オクタノールに等量の水を加え、十分に混合した。二相に分離したのち各相中の濃度を測定した。A については 1-オクタノール中の濃度がほとんど変化しなかったのに対し、B については 1/1,000 に減少した。この結果から高濃縮性が予想される ア の濃度が一定となるよう設定した水槽中で、魚類を一定期間飼育したところ、この化学物質についての濃縮係数 (イ ÷ ウ) の値は 5,000 となった。

したがって、ア は生物濃縮を受けやすい化学物質であると結論付けた。

- | | |
|-----------------|-----------------|
| 1 飼育開始時の魚の体内の濃度 | 2 飼育終了時の魚の体内の濃度 |
| 3 飼育開始時の水槽水中の濃度 | 4 飼育終了時の水槽水中の濃度 |
| 5 飼育開始時の魚の体重 | 6 飼育終了時の魚の体重 |
| 7 飼育開始時の水槽水の体積 | 8 飼育終了時の水槽水の体積 |

9 #界面化学

9.1 界面張力とぬれ

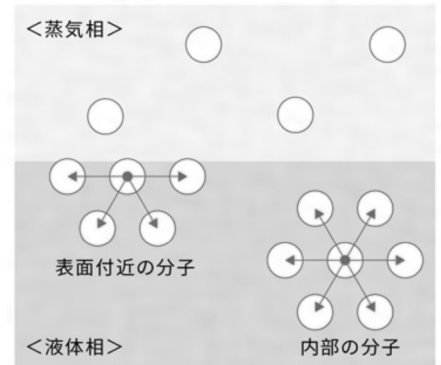
1. 界面とは互いに異なる相の境界で, その一方の相が真空か気相の場合に表面とよぶ. 界面では電磁波の反射/屈折/散乱/吸収が観測され, 力学的には **(A)** が働く.

$$\gamma = \left(\frac{\partial F}{\partial A} \right)_{T,V} = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T,p} \quad (153)$$

液相や固相において界面から十分はなれた連続部分をバルクという. バルクの分子はすべての方向について分子間相互作用が働いている.

界面に存在する分子では分子間相互作用が一方向には働かないので面積あたりの自由エネルギーが大きくなる. この界面自由エネルギーを減少させなければならないので界面の面積を最小にしようとする **(A)** が働く.

単位には **(B)** や **(C)** を用いる.



2. 分子間力が大きい液体ほど, **(A)** が **(D)**. 極性相互作用とは限らない.

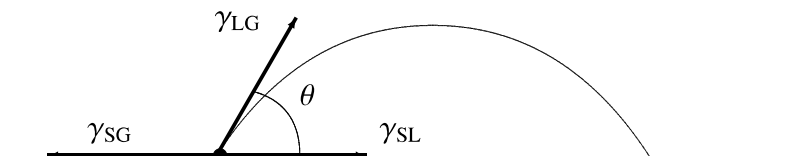
液体	界面張力 (mN/m)	比誘電率 導電率 (10 ⁶ S/m)	沸点 (°C)
水銀	476.00		357
水	72.75	81	100
ベンゼン	28.90	2.3	80
アセトン	23.30	19.5	56
メタノール	22.60	33	64.7
エタノール	22.55	24	80
n-ヘキサン	18.40	2	69

<http://www.ydic.co.jp/technology/table.html>

3. 同一物質では固体の **(A)** が, 液体の **(A)** よりも **(E)**.

一般に温度が上昇すると, 溶液の **(A)** は **(F)** する傾向にある.

4. 固体表面に付着した液滴の先端には, 「気固界面=固体表面」の γ_{SG} , 「気液界面=液体表面」の γ_{LG} , 「固液界面」の γ_{SL} が作用し, ぬれを生じる仕事が起こるか否かが決まる.



$$\gamma_{SG} = \gamma_{SL} + \gamma_{LG} \cos \theta$$

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SG} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LG}}$$

拡張ぬれ	$W_s = \gamma_{SG} - \gamma_{LG} - \gamma_{SL} = \gamma_{LG}(\cos \theta - 1)$	$W_s \geq 0$ のためには $\theta = 0^\circ$
浸漬ぬれ	$W_i = \gamma_{SG} - \gamma_{SL} = \gamma_{LG} \cos \theta$	$W_i \geq 0$ のためには $0^\circ < \theta \leq 90^\circ$
付着ぬれ	$W_a = \gamma_{SG} + \gamma_{LG} - \gamma_{SL} = \gamma_{LG}(\cos \theta + 1)$	$W_a \geq 0$ のためには $0^\circ < \theta \leq 180^\circ$

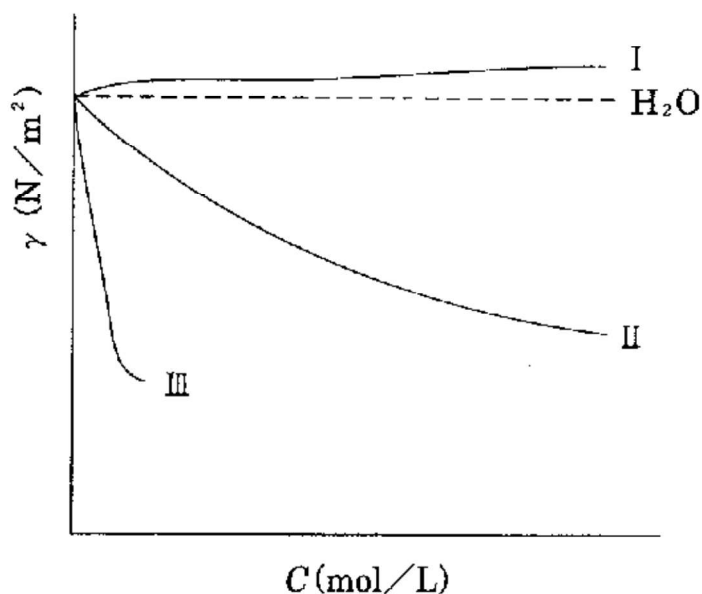
5. 水層(下層)と油層(上層)が接したとき, 気水界面の(A)を γ_{WG} , 気油界面の(A)を γ_{OG} , 油水界面の(A)を γ_{OW} とすると, 以下の S を(G)という. $S < 0$ でレンズ状の油滴をつくり, $S > 0$ で油層が広がる. 乳剤・軟膏剤の皮膚や創傷面へのノリの指標となる.

$$S = \gamma_{WG} - (\gamma_{OG} + \gamma_{OW})$$

6. 互いに溶解しない2液間の(A)は, 各液体の(空気に対する)(A)よりも(H)なる場合が多い. 水とオクタンの界面に1-オクタノールを加えると, (A)は(I).
7. (A)の測定法として(J)がある.
8. 毛管上昇法での液体の(A)は, 毛管内の液体柱の高さに(K)する.
9. 界面に溶質が集積する現象を吸着という. 単位面積あたりの吸着量 Γ は溶質濃度 C により(L)式154で表される.

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \cdot \frac{d\gamma}{dC} \quad (154)$$

10. 溶質濃度 C に対して γ の関係は下図になる. ここでは緩やかに上昇する溶質をI型, 緩やかに下降する溶質をII型, 低濃度で急激に低下し, プラトーに達する溶質をIII型とする.

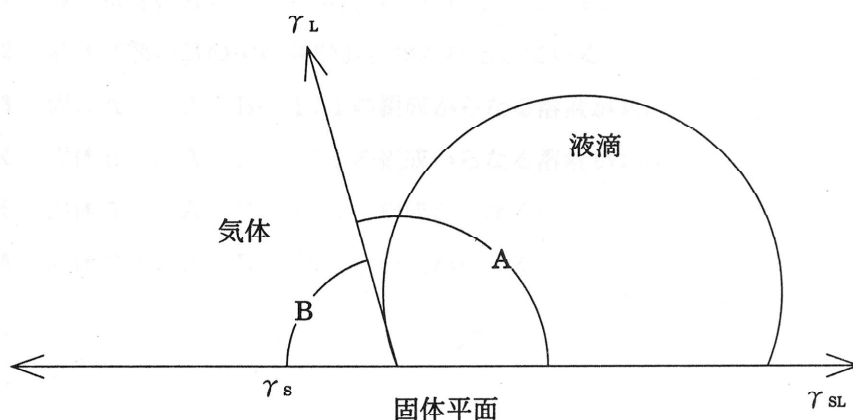


11. I型の溶質の例は(M)であり, 界面よりもバルクに分布し, これを負吸着するという. 界面の溶媒分子をバルクへ引っ張り, 表面自由エネルギーを増大させる.
12. II型の溶質の例は(N)であり, 非界面活性剤の洗剤に用いられる. 疎水部が界面に正吸着することで親水性のバルクと反発し, 表面自由エネルギーを低下させる.
13. III型の溶質の例は(O)であり, (A)を急激に低下させ, 濃度に対してプラトーとなったときミセルを形成する.(p.160 参照)

(O)は分子内に(P)基と(Q)基をもつ物質であり, 界面に吸着して表面自由エネルギーを著しく低下させる.

【問 169】 第 86 回国試問 169

固体平面に液滴を置いた場合を図示してある。 γ_s , γ_L , γ_{SL} をそれぞれ、固体-気体、液体-気体、固体-液体の界面張力とする。このとき、次の記述について、誤っているものはどれか。



- 1 角度 A が接触角で、小さいほどぬれやすいことを示す。
- 2 角度 B が接触角で、小さいほどぬれやすいことを示す。
- 3 接触角が 0 度のとき、拡張ぬれが起こる。
- 4 接触角が 0 度より大きく 90 度以下のとき、浸漬ぬれが起こる。
- 5 接触角が 0 度より大きく 180 度以下のとき、付着ぬれが起こる。

▼拡張ぬれ $W_s = \gamma_{LG}(\cos \theta - 1) = 0$ になるのは γ_{LG} が極めて小さく、 $\theta = 0^\circ$ になるときで、ぬれが広がっていき、薄膜を形成することができる。

▼浸漬ぬれ $W_i = \gamma_{LG} \cos \theta \geq 0$ になるのは γ_{LG} が小さく、 $0^\circ < \theta \leq 90^\circ$ でぬれを生ずる。

▼付着ぬれ $W_a = \gamma_{LG}(\cos \theta + 1) \geq 0$ については $0^\circ < \theta \leq 180^\circ$ のいずれもありうる。

γ_{LG} が小さければ、 $0^\circ < \theta \leq 90^\circ$ の鋭角で馴染んだ付着ぬれとなる (本文中の図)。

γ_{LG} が大きければ、 $90^\circ < \theta \leq 180^\circ$ の鈍角で弾いた付着ぬれとなる (この出題の図)。

【問 170】 第 83 回国試問 168

ぬれに関する記述のうち、正しいものはどれか。

- 1 ぬれは、固体-気体界面を固体-液体界面におきかえる現象として取扱うことができる。
- 2 拡張ぬれの現象は、接触角 (θ) が 0° の時にのみ生ずる。
- 3 浸漬ぬれは、液体が固体表面を毛細管現象でぬらす場合にあてはまる。
- 4 付着ぬれに伴う仕事は、 $\gamma_L(\cos \theta + 1)$ で表される。ただし γ_L は液体の表面張力である。

▼接触角が $\theta = 0^\circ$ や $0^\circ < \theta \leq 90^\circ$ になるならば、 γ_{LG} が小さい、すなわち親水性固体表面と極性液体、または疎水性固体表面と非極性液体など親和性が高い。

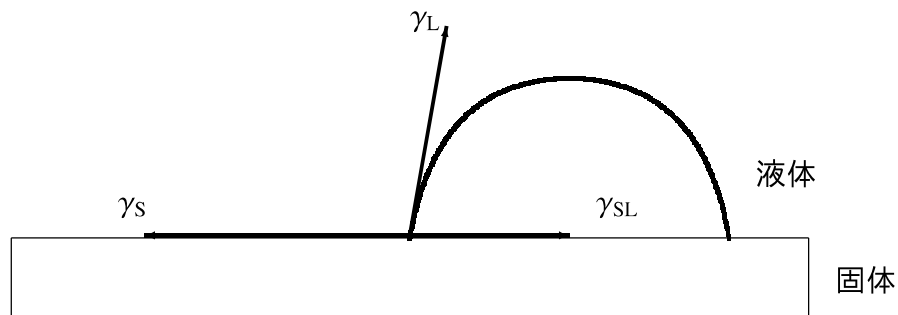
▼接触角が $90^\circ < \theta \leq 180^\circ$ になるならば、 γ_{LG} が大きい、具体的には水などの極性液体が疎水性表面に接したり (撥水)、有機溶媒などの無極性液体が親水性表面に接したり (撥油) する。

▼「浸漬ぬれ」は液体の中に固体を沈めたとき、固体が液と馴染むか、液を弾くかを示す。条件は「付着ぬれ」よりも厳密である。親水性の紙や布を使って油を拭き取ることができないのは、 $\theta > 90^\circ$ であるために浸漬仕事が起こらないからである。

▼接触角が $90^\circ < \theta \leq 180^\circ$ の例は、油膜で汚れたガラス面やシリコンコート表面が水をはじく「付着ぬれ」である。清浄なガラス器具なら接触角が $0^\circ < \theta < 90^\circ$ の馴染んだ「付着ぬれ」になる。(ネットや受験参考書でなく成書で確認: 近藤保「界面化学」三共出版 1993, 2003)

【問 171】 第 80 回国試問 83

次の図に示すような固体のぬれ現象に関する記述のうち、正しいものはどれか。ただし、 θ は接触角、 γ_L は液体の表面張力、 γ_S は固体の表面張力、 γ_{SL} は固/液界面張力である。



- 1 Young の式, $\gamma_S = \gamma_{SL} - \gamma_L \cos \theta$ が成立する.
- 2 固体表面を水などの液体が薄膜となって拡がるぬれ現象を拡張ぬれといい, 固体表面に液体が付着してぬれる現象を付着濡れという. 拡張ぬれは $\theta = 90^\circ$ の場合に起こる.
- 3 錠剤の崩壊においては, 錠剤内部にある毛細管に, 水が浸漬ぬれにより入り込むことが必要と考えられている.
- 4 ステアリン酸の接触角は $\theta > 90^\circ$ であるので, 拡張ぬれも浸漬ぬれも起こらない.

【問 172】 第 100 回国試問 199

リポ化製剤であるアルプロスタジル注射液は、ダイズ油を分散体の主成分とする油滴分散体である。この分散体を球体としたとき、分散体の内圧は、外圧に対してどの程度高いか計算しなさい。ただし、以下に示す Young-Laplace の式が成り立つとし、

$$\Delta p = \frac{2\gamma}{r} \quad (155)$$

Δp : 液滴内外の圧力差

γ : 界面張力

r : 液滴の半径

油滴分散体の直径は、約 120 nm、分散体の主成分であるダイズ油の注射液界面に対する界面ギブズエネルギーは、25 mJ/m² とする。ただし、分散体中の界面活性剤の影響はないものとする。

▼半径 r の泡の表面の横 x 、縦 y の面積を A とする。

▼内圧 p_{in} と外圧 p_{out} の差 $\Delta p = p_{in} - p_{out}$ によって泡が大きくなるとする。このとき、面積の変化は微小区間 dx と dy の積は無視できると近似すれば

$$dA = (x + dx)(y + dy) - xy \simeq xdy + ydx \quad (156)$$

表面張力 γ (N/m = kg/s²) は単位面積あたりの表面エネルギー (J/m² = kg/s²) と等価なので、面積を dA だけ増大させる仕事 W は γdA となる。

▼面積 $A = xy$ に圧力差 Δp が作用して泡が大きくなり、半径 r が dr だけ大きくなるなら

$$W = \gamma dA = \gamma(xdy + ydx) = (xy\Delta p)dr \quad (157)$$

▼すると、 $r : x : y = (r + dr) : (x + dx) : (y + dy)$ の相似関係が成り立つので、

$$\frac{x}{r} = \frac{x + dx}{r + dr} \quad (158)$$

$$x + dx = \frac{x(r + dr)}{r} = x + \frac{xd r}{r} \quad (159)$$

▼ y 方向にも同じように

$$dy = \frac{ydr}{r} \quad (160)$$

$$\Delta p = \frac{\gamma(xdy + ydx)}{xydr} = \gamma \left(\frac{dy}{ydr} + \frac{dx}{xdr} \right) = \gamma \left(\frac{1}{r} + \frac{1}{r} \right) = \frac{2\gamma}{r} \quad (155)$$

▼ここで、 x 方向と y 方向で局面の曲率半径が異なる場合には、

$$\Delta p = \gamma \left(\frac{1}{r_x} + \frac{1}{r_y} \right) \quad (155')$$

で表され、これを Young-Laplace の式という。

【問 173】 第 91 回国試験 20

大気中に分散している微小球状液滴に関する記述について、の中に入れるべき数値と字句として正しいものはどれか。

球状液滴の内圧 p_i と外圧 p_o との差 $\Delta p = p_i - p_o$ は次式で表せる。

$$\Delta p = \frac{2\gamma}{r} \quad (155)$$

ここで、 γ は液体の表面張力、 r は液滴の半径である。大気中に平均半径 $1.4 \mu\text{m}$ の微小水滴が分散している。水の表面張力を 70 mN/m として Δp を概算すると、

a Pa である。微小水滴の水の化学ポテンシャルは、平坦な界面を有する水の化学ポテンシャルと比べると、 **b** 。

- | | | | | |
|-------------------------------|-------|-------|----------|----------|
| <input type="text"/> a | の選択肢： | 1 0 | 2 10^5 | 3 10^8 |
| <input type="text"/> b | の選択肢： | 4 大きい | 5 等しい | 6 小さい |

$$\nabla \Delta p = (70 \times 10^{-3}) \cdot \frac{2}{1.4 \times 10^{-6}} = \frac{140 \times 10^3}{1.4} = 100 \times 10^3, \text{ 平坦は } r \rightarrow \infty \text{ の極限}$$

【問 174】 第 97 回国試験 1

希薄溶液の束一的性質でないのはどれか。

- 1 蒸気圧降下 2 凝固点降下 3 沸点上昇 4 表面張力低下 5 浸透圧

▼表面張力の変化は、電解質 (I 型)、アルコール (II 型)、界面活性剤 (III 型) に依存。

【問 175】 第 99 回国試験 94 / 第 94 回国試験 23 / 第 86 回国試験 22

表面・界面張力に関する記述のうち、誤っているものはどれか。

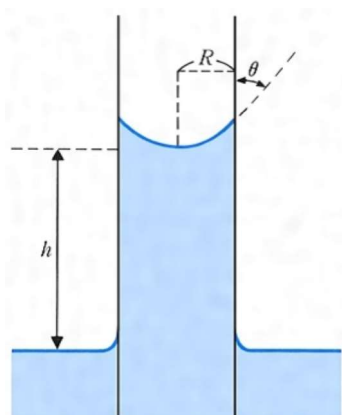
- 分子間力が大きい液体ほど表面張力は大きい。
- 純水の表面張力は、ヘキサンの表面張力に比べて大きい。
- 純水の表面張力は、ベンゼンの表面張力に比べて大きい。
- 食塩水の表面張力は、純水の表面張力に比べて大きい。
- 水とオクタンの界面に 1-オクタノールを加えると、界面張力は低下する。
- 表面張力の単位は $\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$ である。
- 表面張力は、単位面積をつくり出すのに必要な仕事とも考えられるので、 J m^{-2} の単位で表すこともできる。
- 表面・界面張力は表面・界面過剰ギブズ自由エネルギーとして表すことができ、その単位は J/m^2 で表される。
- 油滴が水中に存在するとき、サイズが小さい油滴ほどエネルギー的に安定である。
- 毛管上昇法での液体の表面張力は、毛管内の液体柱の高さに比例する。
- 水中にガラスの毛管の一端を垂直に挿入するとき、毛管内の水面が上昇する現象には、表面張力が関係している。
- 水銀中にガラスの毛管の一端を垂直に挿入するとき、毛管内の水銀面が下降する現象は、表面張力によって説明される。
- 界面活性剤とは、表面・界面過剰 Gibbs 自由エネルギーを低下させる化合物の総称である。

▼毛管上昇法では、管半径を R 、液体柱の高さを h 、液体の密度を ρ 、液体の表面張力を γ 、毛細管表面と液体の接触角を θ とすると、液柱にはたらく重力は、体積 $\times$ 密度 $\times$ 重力加速度 $= \pi R^2 h \rho g$ である。これが液面の円周 $2\pi R$ にはたらく表面張力 $2\pi R \gamma \cos \theta$ と釣り合うので、

$$\pi R^2 h \rho g = 2\pi R \gamma \cos \theta$$

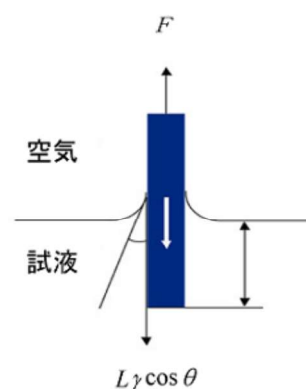
これを表面張力 γ について解くと、

$$\gamma = \frac{\pi R^2 h \rho g}{2\pi R \cos \theta} = \frac{Rh \rho g}{2 \cos \theta}$$



▼左が半径 R の毛細管をぬれの力で液面が高さ h の液柱となる様子。接触角 θ の余弦と表面張力の積 $\gamma \cos \theta$ で液面が上昇し、表面張力は R と h の積に比例する。接触角が $\theta > 90^\circ$ であれば付着ぬれは小さくなり、液面は低くなる。

▼右はプレートやリングを液面でぬらし、接触角 θ の余弦と表面張力とぬれの先端の長さの積 $L \gamma \cos \theta$ と引き上げる力 F が釣り合っている様子。



▼プレートを用いる^{ヴィルヘルミー}Wilhelmyの平板法では、上図にてプレートの幅を a 、プレートの厚みを b とすると、ぬれの先端の長さは $L = 2(a + b)$ となる。

$$\gamma = \frac{F}{2(a + b) \cos \theta}$$

▼白金のリングを用いる^{デュヌーイ}Du Noüyの円環法では、上図にてリングの厚みを無視してリングの外径と内径の平均半径 R から表裏の円周の和 $4\pi R$ をぬれの先端の長さとして以下で説明される。

$$\gamma = \frac{F}{4\pi R \cos \theta}$$

各論になるが、実地では F の最大値に対して、 $1/\cos \theta$ の項は補正項 C としてより精密なモデルを用いる。以下はパラメータ a, b, c を利用した補正項 C の例である。

$$(C - a)^2 = \frac{4b}{\pi^2} \cdot \frac{1}{R^2} \cdot \frac{F}{4\pi \rho R} + c$$

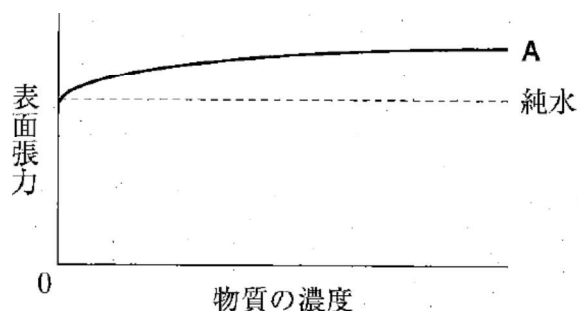
▼滴重法 (懸滴法, 液滴法, ペンダントドロップ法) では、細管蛇口の外径 R の円周 $2\pi R$ にかかる表面張力 $2\pi R \gamma \cos \theta$ が液滴の質量 mg と釣り合うので、

$$\gamma = \frac{mg}{2\pi R \cos \theta}$$

これも上図の原理的なモデルを離れて、より精密な測定を目指した経験式が使われる。

【問 176】 第 105 回国試問 49

一定温度の水に溶解したとき、表面張力が図中の A の挙動を示す物質はどれか。



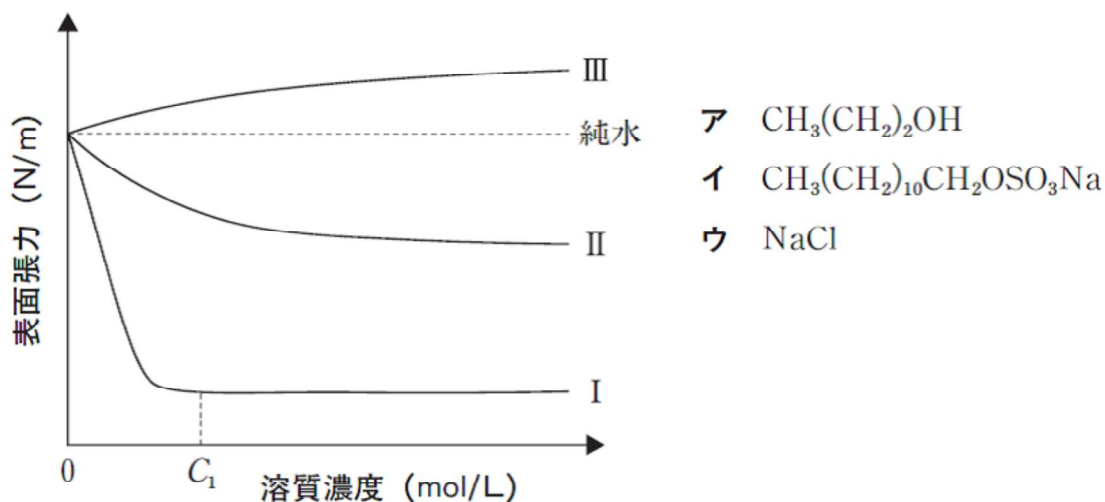
- | | | |
|------------|---------------|-----------|
| 1 1-オクタノール | 2 エタノール | 3 塩化ナトリウム |
| 4 パルミチン酸 | 5 ラウリル硫酸ナトリウム | |

【問 177】 第 102 回国試問 172 / 第 87 回国試問 20

水溶液の表面張力 (γ)-濃度 (C) の関係を示す Gibbs の吸着等温式は以下で表される。

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \cdot \frac{d\gamma}{dC} \quad (154)$$

以下のア、イ、ウで示される物質を様々な濃度で水に溶解し、一定温度下で濃度と表面張力の関係を調べたところ、下図に示す I, II, III のようになった。これに関する記述のうち、正しいものはどれか。



- 1 曲線 I, II のように右下がりの曲線となる物質の水相表面への吸着様式を正吸着という。
- 2 曲線 I を示す溶液は $\Gamma > 0$ であり、その例は界面活性剤である。
- 3 曲線 I を示す物質は「イ」である。
- 4 曲線 I において、 C_1 より高い濃度では水相表面における物質の濃度 (吸着量) は飽和して一定である。
- 5 曲線 II を示す物質は「ア」である。
- 6 曲線 III を示す溶液は $\Gamma < 0$ となり、負吸着といわれる。
- 7 曲線 III を示す溶液の例は電解質溶液で、その表面は真水に近い。
- 8 曲線 III を示す物質は「ウ」であり、水中より水相表面の濃度が低くなる。

【問 178】 第 92 回国試問 20

界面に関する記述のうち，正しいものはどれか。

- 1 極性が小さく分子間力が弱い液体ほど，空気と液体の界面に働く表面張力は小さい。
- 2 界面張力は，単位面積の界面をつくるのに要する仕事量である。
- 3 界面活性剤は，界面張力を低下させる作用をもつ。
- 4 界面活性剤は，水中あるいは油中で，ミセル，ベシクルあるいは逆ミセルを形成する。
- 5 表面張力の測定法として，毛管上昇法などがある。

【問 179】 第 100 回国試問 50

20°C の条件下で，表面張力が最も大きいのはどれか。

- 1 エタノール 2 クロロホルム 3 グリセリン 4 水 5 ベンゼン

液体	界面張力	液体	界面張力
<i>n</i> -ヘキサン	18.4 mN/m	1-オクタノール	27.5 mN/m
オクタン	21.6 mN/m	ベンゼン	28.9 mN/m
エタノール	22.3 mN/m	グリセリン	63.4 mN/m
アセトン	23.3 mN/m	純水	72.8 mN/m
クロロホルム	27.1 mN/m	食塩水 (3.2%)	73.8 mN/m

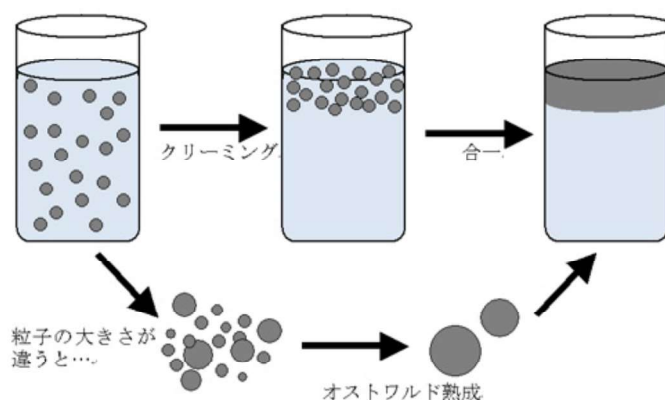
9.2 コロイドと粗大分散系

1. (ア) では見えないが, (イ) (視野外から光を当てると微粒子の散乱で位置を確認する顕微鏡) では微粒子が確認できるような微粒子分散液をコロイド(コロイド系)という.
2. コロイド粒子は可視光線 (400~800 nm) を散乱させるような, 径が (ウ) 程度の粒子径を持つ. このため, コロイド分散液は無色透明であってもレーザー光線を照射すると光路が光って見えるが, これを (エ) という.
3. コロイド粒子は媒質分子の熱運動による衝突のために液体中や気体中に浮遊する. この現象をブラウン運動という. 媒質分子の熱運動で分散しているため, コロイド系の多くは, 高温で微粒子が分散して (オ) になり, 低温で分散液が凝集して (カ) になる. 例えば, 煮魚の煮汁は温度が下がると液体全体が固まって (カ) になる (煮凝り). また, ゼラチン (タンパク質) や寒天 (炭水化物) を熱湯で煮ると分散液になるが, 冷却すると (カ) になる.
4. ゼラチン, 寒天などのポリマーが分散したものを (キ) , 金属や無機塩, 界面活性剤などが凝集してできた微粒子が分散したものを (ク) という.
5. ゼラチンなどのタンパク質, 寒天やデンプンなどの糖鎖は安定に分散し, 少量の電解質を加えても沈殿せず, そのような微粒子分散系を (ケ) という. (ケ) は大量の電解質や尿素などを加えると塩析する.
6. 金属やその硫化物, 無機塩などのコロイド粒子は少量の電解質を加えると凝析する. そのような微粒子分散系を (コ) という. また, (コ) 粒子に (ケ) が会合して分散しやすくなっているものを保護コロイドという.
7. 電解質水溶液では, 濃度が高くなるとイオン強度の変化により静電相互作用が遮蔽されて活量係数が低下する. 一方, (コ) に電解質を加えると, (コ) 粒子間の静電反発が遮蔽されて容易に凝析する.
8. (ケ) では, 静電反発に比べて van der Waals 引力が小さいので少量の電解質では凝集しない. 大量の電解質や尿素を加えると, (ケ) 粒子の周囲の水和水が奪われて塩析する.
9. また, アルコールなどを加えた場合にも (ケ) 粒子の周囲の水和水が奪われるために凝集する. この場合には塩析とは言わず, コロイド粒子を多く含む相が相分離すると考え, コアセルベーションといい, 核酸の抽出などに用いられる.
10. 液相の連続相の場合について整理すると, 分散相が分子であるものを (サ) , 光学顕微鏡では見えず限外顕微鏡では見えるコロイド粒子であるものを (シ) , 光学顕微鏡で見える粒子 (可視光線の波長よりも十分大きいサイズの粒子) を含むものを (ス) という.

	分散媒	分散質	サイズ
(サ)	溶媒	溶質	$\sim 1 \mu\text{m}$
(シ)	分散媒	親水コロイド粒子	$1 \mu\text{m} \sim 1 \text{mm}$
		疎水コロイド粒子	
(ス)	サスペンション	固体分散相	$1 \text{mm} \sim$
	エマルション	液体分散相	

11. タンパク質や核酸などポリマーでは分散質が分子でも、限外顕微鏡で確認できるようなサイズであれば(シ)として扱われる。
12. (シ) はブラウン運動((セ)) が衝突することで生じる不連続な運動) によって分散するが、(ス) は粒子が大きいため沈降する。
13. (シ) や(ス) では、分散粒子が静電反発力と van der Waals 引力のバランスによって分散している。静電反発力が小さくなると凝集する。
14. 親水コロイドでは、大量の電解質を添加すると粒子の電荷とイオン対を形成して水和を妨げるため粒子が凝集して沈降する。これを(ソ) という。
15. 疎水コロイドでは、DLVO 理論によれば、少量の電解質を添加すると粒子間の静電反発力が相殺されるため粒子が凝集して沈降する。これを(タ) という。
16. 分散粒子が固体であるサスペンション(懸濁液)では、懸濁粒子間の反発が低下すると、粒子が会合した(チ) を形成する。(チ) が成長すると、互いにネットワークを形成した(ツ) や分子のもつれを形成するが、かき混ぜるなど力学的エネルギーを加えると可逆的に再分散する。
- サスペンション粒子が沈降した結果として稠密な粒子層を形成すると、力学的エネルギーを加えても再分散しない不可逆的な(テ) が進行する。
17. 分散粒子が液体であるエマルション(乳液、乳濁液)では、大きい液滴が小さい液滴を取り込む(ト) が進行する。

エマルション粒子は媒質との密度の違いによって、浮上または沈降し、連続相から分離する。これを(ナ) という。エマルション粒子の反発が低下したり、(ナ) で密集することでエマルション粒子の液滴が互いに融合することを合一という。



【問 180】 第 96 回国試問 21 / 第 95 回国試問 171 / 第 93 回国試問 20 / 第 88 回国試問 22

コロイドに関する記述のうち、正しいものはどれか。

- 1 コロイドに光をあてると、コロイド粒子が光を散乱する **Tyndall** 現象が起こる。
- 2 **Tyndall** 現象は、コロイドでは観測されるが、低分子物質溶液では観測されない。
- 3 限外顕微鏡は、コロイド粒子の **Tyndall** 現象を利用したものである。
- 4 **Brown** 運動は、分散媒分子のコロイド粒子への無秩序な衝突によって起こる。
- 5 コロイド粒子は一般にろ紙を通過するが半透膜は通過しない。
- 6 多量の電解質の添加により、親水コロイド粒子が凝集する現象を塩析という。
- 7 タンパク質などの親水コロイドは、アルコールなどの脱水剤と少量の電解質を添加すると、凝集し沈殿する。これは塩析ではない。
- 8 分散粒子が荷電していると、対イオンが分散粒子のまわりに引き寄せられ、粒子と分散媒の界面近傍で電気二重層を形成する。
- 9 疎水コロイドは疎水性であるが、周囲を保護コロイドが取り囲んで水和層が形成されると安定化する。
- 10 疎水コロイドに少量の電解質を添加すると凝集し沈殿する。これを凝析という。これは静電的反発力が低下し、van der Waals 引力が支配する距離まで接近するためである。
- 11 親水コロイドにエチルアルコールを添加すると、コロイドに富む相と希薄な相に分離するコアセルベーションが起こる。
- 12 エマルション (乳濁液) では、液体の分散媒中に液体物質が微細な粒子として分散している。

【問 181】 第 98 回国試問 2

コロイド粒子の物性と最も関連性のない現象はどれか。

- | | | |
|---------------------|-------------------|------|
| 1 Tyndall 現象 | 2 Brown 運動 | 3 塩析 |
| 4 Compton 散乱 | 5 電気二重層の形成 | |

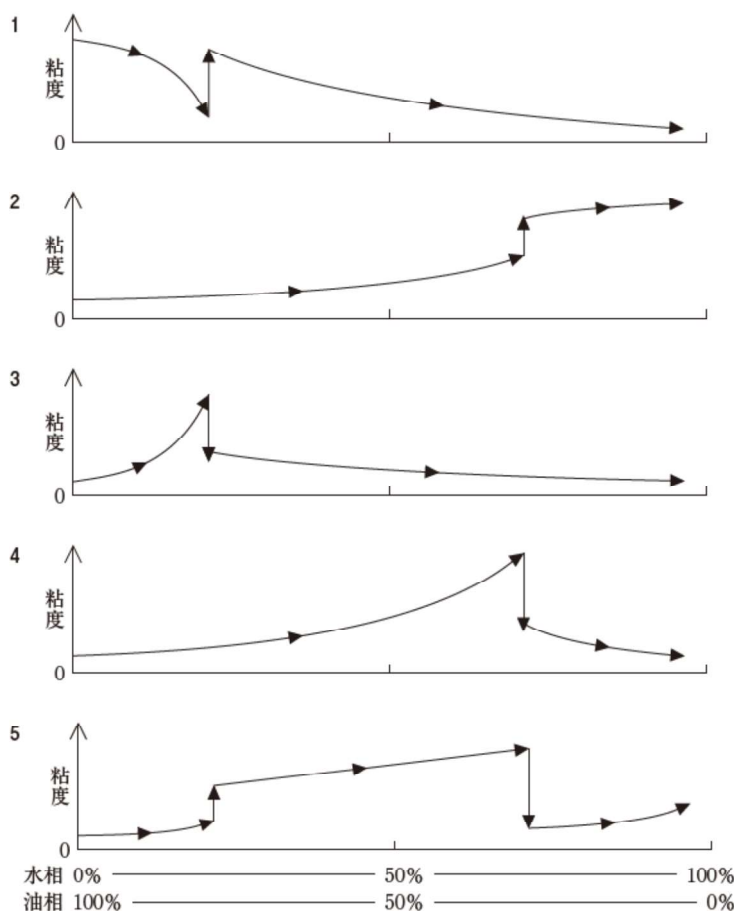
【問 182】 第 94 回国試問 172 / 第 87 回国試問 170 / 第 85 回国試問 171 / 第 81 回国試問 170

分散系の物理的安定性に関する記述のうち、誤っているものはどれか。

- 1 w/o 型エマルションの水滴の粒子径は、乳化剤の種類や濃度とは無関係である。
- 2 親水性の懸濁粒子の表面には、イオンが吸着したり、水和層が形成されたりして、粒子が安定化する。
- 3 イオン性界面活性剤を用いて乳化したとき、電解質が共存すると粒子表面の電気二重層が圧縮されて、分散状態は不安定となる。
- 4 親水性の高分子コロイドにアルコールを添加すると、コロイドに富む液相と、乏しい液相の 2 つに分離する。これをコアセルベーションという。
- 5 液中に分散したコロイド粒子は、**Stokes** の式に従って沈降する。
- 6 親水性コロイドは、溶液の電解質濃度を高めることによって安定化できる。
- 7 乳剤のクリーム分離は、内相すべてが完全に合一することによって起こる。
- 8 ケーキングを起こしやすい懸濁剤は、分散媒の粘度を増大させれば安定化できる。

【問 183】 第 103 回国試問 178

油相に水相を常温で攪拌しながら徐々に加え, o/w 型のクリーム剤を調製したい. 調製している溶液の粘度変化を表すグラフとして最も適切なのはどれか.



【問 184】 第 83 回国試問 170

懸濁剤・乳剤に関する記述のうち, 正しいものはどれか.

- 1 自由沈降性の粒子は, ケーキングしやすく, 容易に再分散しない.
- 2 懸濁剤の安定性は, 粒子径を小さくしたり, アラビアゴム, タルクなどの懸濁化剤を添加することで向上する.
- 3 転相温度 (PIT) より高い温度で粗乳化を行い, その後温度を PIT 以下に下げると, 転相の際に微細化が行われ, 安定な乳剤を調製することができる.
- 4 HLB(hydrophile-lipophile balance) 値の大きい乳化剤は w/o 型乳剤を安定させる.

▼非イオン性界面活性剤を含む乳化した w/o 型エマルションをかき混ぜながらゆっくり温度を下げていくと, 曇点近傍で o/w 型に変化する. この温度を転相温度 (PIT) という.

▼非イオン性界面活性剤は高温ではエントロピーが大きく収縮した構造をとり, 分子内親水基間の相互作用を多数生じて疎水性となるが, 低温では構造多様性が低く延展するため親水基が露出し, 親水性になる. このため, PIT 以上で混合すると界面活性剤が分散しやすく, PIT 以下の転相で微細な親水性分散相ができる.

▼HLB 値は界面活性剤の親水性と疎水性を区別する指標で, 界面活性剤分子のうち親水性領域の分子量を全体の分子量で割って 20 倍した値等があり, 数値が 20 に近づくほど親水性が高い. 8 以下なら w/o 型, 8 以上なら o/w 型エマルションの乳化剤に利用される.

【問 185】 第 97 回国試験 49 / 第 92 回国試験 170

o/w 型エマルションの性質に関する記述のうち、正しいものはどれか。

- 1 水に滴下したとき、水表面で容易に広がる。(水で希釈すると容易に混ざりあう)
- 2 スダン III を少量添加すると全体が着色される。
- 3 w/o 型エマルションよりも電気伝導度が小さい。(電気抵抗が大きい)
- 4 半透膜を透過する。
- 5 水を加えると粘度が増加する。(油を加えると粘度が低下する)

▼スダン類は疎水性色素で、発がん性が疑われている。

【問 186】 第 98 回国試験 174 / 第 86 回国試験 173

エマルションの安定性に関する記述のうち、正しいものはどれか。

- 1 一般に分散相が合一したエマルションは振り混ぜると容易に再分散されるが、クリーミングを起こしたエマルションは再分散されない。
- 2 一般に内相と外相の容積率が等しいとき、最も不安定なエマルションを生成する。
- 3 HLB 値が 7 より小さい界面活性剤を用いると安定な o/w 型エマルションは生成しない。
- 4 エマルションの微細な液滴の凝集において、液滴が静電的反発力によるエネルギー障壁を乗り越えるほどの熱エネルギーを持っている場合には、不可逆的な凝集となる。
- 5 o/w 型の乳剤は、電気伝導性を示さない。
- 6 合一しても振とうすればもとの分散状態に戻る。
- 7 w/o/w 型や o/w/o 型などの多重乳剤がある。
- 8 分散媒と分散相の密度差を小さくすると、乳剤の分散状態は安定化する。
- 9 w/o 型の乳剤は、メチレンブルーを加えると全体が着色される。

▼メチレンブルーは熱帯魚の水槽に殺菌消毒用に加える → 水に溶ける → o/w 型を着色。

【問 187】 第 73 回国試験 92

乳剤に関する記述のうち、正しいものはどれか。

- 1 o/w 型乳剤の場合、メチレンブルーで連続相が着色する。
- 2 電気伝導度は w/o 型より o/w 型の方が大きい。
- 3 Stokes の式によれば、クリーミングの速度は分散媒の粘度が低いほど大きくなる。
- 4 Stokes の式によれば、クリーミングの速度は粒子径の 2 乗に比例する。

【問 188】 第 90 回国試験 175

日本薬局方収載のマクロゴール類及びマクロゴール軟膏に関する記述のうち、正しいものはどれか。

- 1 マクロゴール類はエチレンオキシドと水との付加重合体である。
- 2 マクロゴール 400 は、常温で粘稠性のある液である。
- 3 マクロゴール軟膏は、マクロゴール 400 とマクロゴール 4000 の等量混合物である。
- 4 マクロゴール軟膏は、水溶性基剤として用いられる。

【問 189】 第 102 回国試問 50

エマルションの分散媒と分散相の密度差により、分散相が浮上する現象を選べ。

- | | | |
|----------|---------|------|
| 1 凝集 | 2 塩析 | 3 合一 |
| 4 クリーミング | 5 ケーキング | |

【問 190】 第 92 回国試問 173

軟膏基剤に関する記述のうち、正しいものはどれか。

- 1 白色ワセリンは、疎水性であり、刺激性が少ない。
- 2 プラスチベースは、流動パラフィンからなり、温度変化により稠度があまり変動しないことや刺激性がないことが特徴である。
- 3 乳剤性基剤は、刺激性が高いので分泌物が多いびらんや潰瘍には適さない。
- 4 親水ワセリンや精製ラノリンは、水相を持たない乳剤性基剤である。
- 5 マクロゴール軟膏では、重合度が異なる各種のマクロゴールを組み合わせて目的に応じた稠度の軟膏基剤をつくることのできる。

【問 191】 第 83 回国試問 176

軟膏基剤に関する記述のうち、正しいものはどれか。

- 1 油脂性基剤は皮膚面の被覆保護作用及び軟化作用があり、湿潤皮膚、乾燥皮膚のいずれにも適用できる。
- 2 乳剤性基剤又は水を含む軟膏基剤は、カビ類が発生しやすいので、保存剤としてパラオキシ安息香酸エステル類を添加できる。
- 3 水溶性基剤としてマクロゴール軟膏があり、これは吸水性に富むので分泌物を吸収除去できる。
- 4 o/w 型乳剤性基剤の親水クリームは、皮膚に塗布すると透明になるのでバニシングクリームともいう。

【問 192】 第 97 回国試問 279

医薬品として未承認のヒドロキノンの軟膏剤を院内製剤として調製してほしいと、皮膚科の医師から薬剤部に依頼があった。

薬剤部で油脂性基剤を用いて調製することになった。基剤として、正しいものを選べ。

- | | | |
|-------------|------------|------------|
| 1 バニシングクリーム | 2 コールドクリーム | 3 マクロゴール軟膏 |
| 4 プラスチベース | 5 白色ワセリン | |

【問 193】 第 104 回国試問 280

80 歳女性。老人福祉施設に入所中に仙骨部に褥瘡を認めた。経過を観察していたが、改善しなかったため、褥瘡の治療目的で入院となった。入院当初、創部は浸出液が多く、黒色の壊死組織を伴っていた。

患者の創部に塗布する外用薬の基剤として最も適しているものを選べ。

- | | | |
|-----------|------------|-----------|
| 1 白色ワセリン | 2 単軟膏 | 3 流動パラフィン |
| 4 サラシミツロウ | 5 マクロゴール軟膏 | |

#界面化学. 応用問題

【問 194】 2010 年製剤技師認定試験第 4 問

コロイド分散系に関する記述のうち、正しいものはどれか。

- a) コロイド粒子の **Brown 運動**は、コロイド粒子と分散媒分子の衝突により起こり、一般にコロイド粒子は半透膜を通過することはない。
- b) 親水コロイドに少量の電解質を加えると凝集し沈殿する。これを塩析という。
- c) 限外顕微鏡は **Tyndall 現象**を利用したものであり、コロイド粒子の存在を確認することができるが、大きさや形状を直接確認することはできない。
- d) 粒子間の **van der Waals 力**は、静電気力より遠くまではたらく。

▼凝析は、親水コロイドに大量の塩や尿素を加えた場合の沈殿。

▼コアセルベーションは、疎水コロイドに少量の塩を加えた場合の沈殿を、水以外の溶媒を加えた場合の二相分離 (p.146)。

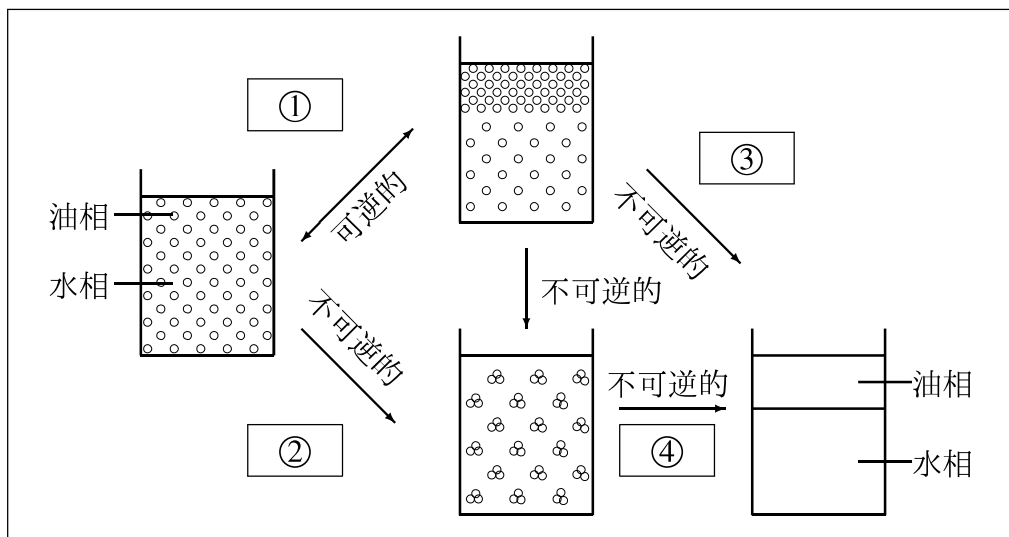
▼コソルベンシー (共溶解) は、二種類の溶媒個々には溶けないものが混合溶媒には溶けること (p.106)。

▼ **Tyndall 現象**は、粒径が可視光線の波長 360–800 nm 程度の粒子による可視光線の散乱。

▼コロイド粒子間の **VDW 相互作用**は粒子間距離に反比例する。静電反発ポテンシャルも距離に反比例するが強力である。しかし、上述のように疎水コロイドであれば少量の塩を加えることで、静電反発が遮蔽されるために容易に **VDW 相互作用**が打ち勝ち凝析する。 (p.197)

【問 195】 2013 年製剤技師認定試験第 1 問

下図はエマルションの不安定化の経路を示したものである。□ 内を埋めるべき用語を選びなさい。



エマルションの不安定化の経路

- | | | |
|----------|-----------|--------------|
| a) ケーキング | b) クリーミング | c) コアセルベーション |
| d) 凝集 | e) 合一・相分離 | f) 二次粒子 |

▼サスペンション (懸濁液) は分散相が固体なので二次粒子を形成する凝集がある。

▼エマルション (乳濁液) やフォームは分散相が液体なので合一して相分離が進行する。

【問 196】 2016 年製剤技師認定試験第 4 問

乳剤と懸濁剤の安定性に関する記述のうち、正しいものはどれか。

- a) 乳剤は温度変化に対して安定である。
- b) 乳剤のクリーミングは、内相すべてが完全に合一することによって起こる。
- c) 一般にクリーミングを起こした乳剤は再分散されない。
- d) 懸濁剤の安定性は、粒子径を小さくしたり、アラビアゴムなどの懸濁化剤を添加することで向上する。
- e) 懸濁剤中で自由沈降する粒子は、ケーキングを生じやすく、容易に再分散しない。

【問 197】 2015 年製剤技師認定試験第 39 問

日本薬局方収載の「親水クリーム」に関して、次の記述の 内に入れるべき字句を選びなさい。

処方

①	250 g
ステアリルアルコール	200 g
プロピレングリコール	120 g
②	40 g
モノステアリン酸グリセリン	10 g
③	1 g
パラオキシ安息香酸プロピル	1 g
④	適 量
全 量	1000 g

本品は ①, 「ステアリルアルコール」, ② 及び「モノステアリン酸グリセリン」をとり、水浴上で加熱して溶かし、かき混ぜ約 75°C に保ち、これにあらかじめ ③ 及び「パラオキシ安息香酸プロピル」を「プロピレングリコールに加え、必要ならば熱して溶かし、 ④ に加えて約 75°C に加温した液を加え、かき混ぜて乳液とした後、冷却し、固まるまでよくかき混ぜて製する。

- | | | |
|---------------|-----------------------|-----------|
| a) セタノール | b) 流動パラフィン | c) 白色ワセリン |
| d) ハードファット | e) ベンザルコニウム塩化物 | |
| f) ポリソルベート 80 | g) パラオキシ安息香酸メチル | |
| h) クロロブタノール | i) ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油 60 | |
| j) マクロゴール 400 | k) 精製水 | |

▼各論の内容であるから、4 年次に正解できればよい。

パラオキシ安息香酸エステルは防腐剤として複数種類が微量添加される。

油脂に界面活性剤としてポリオキシエチレン硬化ヒマシ油とモノステアリン酸グリセリンを加え、水相に分散させる。

【問 198】 2017 年製剤技師認定試験第 41 問

次に示す軟膏剤・クリーム剤の基剤のうち、親水性基剤はどれか。

- a) コールドクリーム
- b) 白色軟膏
- c) マクロゴール軟膏
- d) 単軟膏
- e) 流動パラフィン

▼各論になるが、外傷患部や褥瘡患部という意味ならば分泌物、滲出物は親水性である。水分吸収率は以下の表のうち水溶性基剤の軟膏が適している。

▼以下についても軟膏剤、クリーム剤の各論はこの講義の範囲を超える。

▼ワセリンといえば白色ワセリンを指し、これは分岐鎖を含むパラフィンの他シクロパラフィンやナフテンを含む。

▼親水ワセリンは白色ワセリンにサラシミツロウとステアシルアルコールとコレステロールと抗酸化剤を加えたもの。

▼プラスチベース[®]は流動パラフィン 95%、ポリエチレン樹脂 5%からなる。

▼マクロゴールはポリエチレングリコール (PEG) のこと。ポリオキシエチレン (POE) は同じ組成で界面活性剤の PEG 鎖を意味する。

▼吸水クリームは w/o 型乳剤で塗るとひんやりするため「コールドクリーム」ともいう。

親水クリームは o/w 型乳剤で塗ると透明になるため「バニシングクリーム」ともいう。

これらの乳剤性基剤は水分補給の機能がある。

基剤	外用薬	商品名	水分含有率	水分吸収率
水溶性基剤	マクロゴール軟膏 (+ビーズ)	カデックス軟膏	—	370
	マクロゴール軟膏 (+白糖)	ユーパスタ	—	75
	マクロゴール軟膏	アクトシン軟膏		
		テラジアバスタ プロメライン軟膏	—	—
油脂性基剤	鉱物性 白色ワセリン, プラスチベース [®]	亜鉛華軟膏	—	—
	動物性 単軟膏, 亜鉛華軟膏	アズノール軟膏	—	—
		プロスタディン軟膏	—	—
乳剤性基剤	油中水型 吸水クリーム, 親水ワセリン, ラノリン	リフラップ軟膏	21	—
		ソルコセリル軟膏	25	—
	水中油型 親水クリーム	オルセノン軟膏	73	—
		ゲーベンクリーム	67	—

出典: 大関由美「褥瘡治療に使用する外用薬」昭和学会誌 74(2014)128-132.

【問 199】 2012 年製剤技師認定試験第 41 問

軟膏基剤に関する記述のうち、正しいものはどれか。

- a) 単軟膏は、ミツロウと植物油からなる無色の軟膏である。
- b) 白色軟膏は、サラシミツロウと白色ワセリンを界面活性剤で乳化した軟膏である。
- c) 親水ワセリンには、吸水性を付与するためにコレステロールを添加している。
- d) 吸水クリームは w/o 型の乳化基剤であるため、一般的に防腐剤は加えない。
- e) 親水クリームやマクロゴール軟膏は、水で容易に洗い落とせる特徴がある。

単軟膏	ミツロウ + 植物油からなり、黄色
白色軟膏	サラシミツロウ + セスキオレイン酸ソルビタン + 白色ワセリン
親水ワセリン	白色ワセリン + サラシミツロウ + ステアリルアルコール + コレステロール + 抗酸化剤
吸水クリーム (コールドクリーム)	白色ワセリン + セタノール + サラシミツロウ + ソルビタンセスキオレイン酸エステル + ラウロマクロゴール + パラオキシ安息香酸メチル + パラオキシ安息香酸プロピル + 精製水
親水クリーム (バニシングクリーム), p.153 参照	白色ワセリン + ステアリルアルコール + プロピレングリコール + ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油 + モノステアリン酸グリセリン + パラオキシ安息香酸メチル + パラオキシ安息香酸プロピル + 精製水
マクロゴール軟膏	マクロゴール 400 + マクロゴール 4000

【問 200】 2012 年製剤技師認定試験第 70 問

皮膚などに適用する製剤の基剤に関する記述のうち、正しいものはどれか。

- a) 軟膏などの基剤に使用される白色ワセリンは疎水性であり、刺激性が少ない。
- b) ゲル化炭化水素 (プラスチベース[®]) は流動パラフィンを含み、温度変化による^{ちょうど}稠度の変動が小さい。
- c) 親水ワセリンは、水相を含まない o/w 型乳剤性基剤である。
- d) 水溶性の溶媒を含む水を水溶性高分子でゲル化したものを、オルガノゲルという。
- e) 親水クリームの調製では、冷却中に o/w 型から w/o 型への転相を起こさせる。

▼シリコンゲルや加硫ゴムのように分散相に有機溶媒を含んだものがオルガノゲルである。

▼プラスチベース[®] は p.154 参照。

【問 201】 2016 年製剤技師認定試験第 39 問

日本薬局方製剤総則の皮膚などに適用する製剤に関する記述のうち、正しいものはどれか。

- a) 皮膚などに適用する製剤は、外用散剤、外用液剤、スプレー剤、軟膏剤、クリーム剤、ゲル剤、及び貼付剤の 7 種の製剤に分類されている。
- b) クリーム剤のうち油中水型に乳化した製剤を水性クリームと称する。
- c) 皮膚に適用する製剤は、皮膚のほか、皮膚に類似する頭皮、爪などに適用する場合もある。
- d) ゲル剤とは、水溶性高分子等を用いて製した水性ゲルを指す。
- e) 全身作用を期待する経皮吸収型製剤は、貼付剤に限定される。

【問 202】 2016 年製剤技師認定試験第 63 問

皮膚に適用する製剤の添加物に関する記述のうち、正しいものはどれか。

- a) クリーム剤は、水と油を乳化させるための乳化剤のほかに、保存剤として**パラオキシ安息香酸エステル**類等の防腐剤の添加も必要である。
- b) 日局マクロゴール軟膏は、マクロゴール 400 とマクロゴール 4000 の混合物である。
- c) ローション剤には、分散剤として乳化剤や懸濁化剤が用いられる。
- d) 外用エアゾール剤には、噴射剤として液化ガス又は二酸化炭素や窒素などの圧縮ガスが用いられる。
- e) カルボキシビニルポリマーは、水性ゲル剤のゲル化剤として用いられる。

【問 203】 2016 年製剤技師認定試験第 64 問

クリーム剤の特長に関する次の記述の 内に入れるべき語句を選べ。

クリーム剤は、油性成分と水性成分を 1 で乳化することにより製する。基剤中には水分を含むため、保存剤として 2 などの防腐剤の添加が必要となる。また、品質試験として粘度は 3 などの装置を用いて測定することができる。

- | | |
|-------------------------------|------------|
| a) アジホモミキサー | b) プロペラ攪拌機 |
| c) ‘ パラオキシ安息香酸エステル ’ 類 | d) トコフェロール |
| e) 回転粘度計 | f) 毛細管粘度計 |

▼各論であり，学部学習の範囲を超える。

▼アジホモミキサーは真空乳化機ともいい、乳化材料から均質で溶存酸素が少ないエマルションを調製するよう工夫された装置。プロペラ攪拌機と比べて、上下循環と同時にせん断や分散など複雑な攪拌を追加することによって、より安定な乳化ができる。

▼トコフェロール(ビタミン E)は脂溶性なので水相には分散しない。エマルションには**パラオキシ安息香酸エステル**類が望ましい。

▼粘度計については第 14 章を参照。クリーム剤はビンガム流体である。

【問 204】 2015 年 MR 認定試験第 43 問

注射剤について正しいのはどれか。

- a) 注射用水以外にも用いることができる。
- b) 乳濁性の場合、脊髓腔内には投与できない。
- c) 懸濁性の場合、血管内や脊髓腔内に直接投与できない。

【問 205】 2015 年 MR 認定試験第 74 問

固形製剤に用いられる添加剤の種類と役割の組み合わせで正しいのはどれか。

- a) 賦形剤 – 顆粒剤の造粒性の向上
- b) 崩壊剤 – 水分による湿潤膨潤
- c) 結合剤 – 製剤の形質維持
- d) コーティング剤 – 溶出時間制御
- e) 滑沢剤 – 粉体の付着性防止

▼各論になるが、賦形剤は錠剤、散剤(粉薬)、顆粒剤などの固形製剤に、成型・増量・希釈を目的に加えられる添加剤。

有効成分と均一に混合できること、比較的配合量が多いため味に問題がないこと、錠剤・顆粒剤においては崩壊性・溶出性にも考慮し、乳糖・結晶セルロース・デンプンなどがよく用いられる。(https://www.pharm.or.jp/dictionary/wiki.cgi?賦形剤)

【問 206】 2016 年 MR 認定試験第 37 問

インスリンの投与経路で正しいのはどれか。

- a) 口腔内
- b) 注射
- c) 吸入

▼米国で吸入式インスリン製剤として 2006 年 Pfizer 社 Exubera, 2014 年 Mannkind 社 Afrezza が承認された。2016 年で b のみ正解とするのは不都合であろう。

【問 207】 2017 年 MR 認定試験第 39 問

患部からの分泌物の除去に適した軟膏剤はどれか。

- a) ワセリン
- b) 流動パラフィン
- c) マクロゴール

【問 208】 2017 年 MR 認定試験第 40 問

滑沢剤はどれか。

- a) ステアリン酸マグネシウム
- b) 結晶セルロース
- c) ラウリル硫酸ナトリウム

▼滑沢剤は錠剤の製造に用いる医薬品添加物の一種。錠剤の原料となる粉末や顆粒に少量(1%以下)加えると、粉体表面に付着し、粉体間の付着力が弱まるため、粉体の流動性が高くなる。粉体の装置への付着を防ぐことにより、錠剤の製造をスムーズにする。ステアリン酸マグネシウム、タルク、水素添加植物油など。(https://www.pharm.or.jp/dictionary/wiki.cgi?滑沢剤)