

3. 神のみぞ知る純の限界

純と不純を調べる分析法

不純物の存在を調べるのが純を考える上で極めて大切であり、不純物の量を調べるのが不純を考える基本になると思います。物質の組成を調べることを分析と呼び、その目的に応じて多くの分析法が開発されていますが、それらの分析法は得られる結果から定性分析と定量分析の2つに大別されます。定量分析は含まれる物質の存在量の情報を正確に与える分析で、比較法と外挿法があります。比較法は調べたい試料と同じ性質を示すように標準試料を調製して、その標準試料を調整するために用いた物質の量から、調べたい試料中の物質の存在量を求める方法です。この比較法は性質が同じか否かを比較する方法です。測定条件による影響が少なく比較的正確にしかも簡単に判定することができますが、同じ性質を示す標準試料を分析のたびごとに調製しなければなりません。

支点に吊るした2つの皿に載せた物の重さが等しい時に釣り合う天秤は、重さを量るもつとも原始的な分析器です。当然、一方の皿に載せた分銅が信頼性の高いものならば、他方の皿に載せた物の重さが正確に量れますが、信頼性のない不正確な分銅を用いれば量れる物の重さも疑わしいものになります。標準試料の材料となる純粋の物質と重さや体積を測る秤や桁が必要になります。例えば、海水と同じ塩辛さの食塩水を作り、水に溶かし込んだ食塩の量から海水に含まれる食塩の濃度が求められます。この時、海水と食塩水の塩辛さを交互に調べますから、測定環境や測定者の個人差などの影響をほとんど受けず同じ条件で比較できます。

外挿法は物質の存在量と性質の強弱の間関係を明らかにし、調べたい試料の性質の強さをこの関係に当て嵌めて試料中の物質の存在量を求める方法です。物質の存在量と性質の強弱の間関係が楕円の原理や万有引力の法則や理想気体の状態方程式などのように方程式として表される公理や定理であれば、試料の示す性質の強さを方程式に代入するだけで存在量が算出できます。関係が公理や定理でなくても、物質の存在量と性質の強弱の間に近似できるような方程式が見いだせれば、その方程式に性質の強さを代入して存在量を算出できます。さらに、方程式で表すことのできない極めて複雑な関係の場合でも、その関係が検量線と呼ばれるグラフに表現できれば、その検量線に性質の強さを当て嵌めて存在量を求めることができます。

砂糖水に溶け込んでいる砂糖の濃度が高いほど、砂糖が舌の上の味覚を感じる部分と接触する確率が高くなりますから、甘味を強く感じるようになります。そのため全く味の無い水に砂糖を加えた砂糖水は甘く感じられますし、砂糖を減らせば減らすほど甘さが弱くなり、砂糖の量と甘さの間には比例関係が感じられます。しかし、舌の上の味覚を感じる部分の数には限界がありますから、砂糖の濃度がある値より高くなっても、より強い甘味を感じなくなって飽和してしまいます。逆に、砂糖の濃度が0.61%（重量%）以下では、もはや砂糖の甘味が平均的な人間には感じられなくなります。ある濃度範囲ではこの甘味

を感じる味覚の性質と砂糖の濃度との関係には濃度が2倍になれば甘味も2倍に感じられる簡単な比例関係にあります。この濃度範囲以上では飽和してしまいほとんど甘味に変化がなくなりますし、濃度範囲以下では甘味が0になりますから濃度も0になってしまいます。このように外挿法が適用できる濃度範囲をダイナミックレンジと呼び、高い感度を持つ分析法は小さな濃度の領域までこの範囲が広がっていますし、汎用性が高く利用しやすい分析法は広い濃度範囲を持っています。

砂糖は食べ物に甘味を付ける調味料ですが、甘味を感じないほどの少量の砂糖を加えて料理の味を引き立たせる隠し味は永年にわたり修行した料理人の技です。逆に同じ量の砂糖で味付けした食べ物に少量の食塩を加味しますと甘さが引き立ちますから、スイカに少量の食塩を振り掛けますと甘さが強調され美味しく食べられます。この隠し味の技は砂糖の濃度と甘味の味覚の間の比例関係が食塩などにより僅かに揺らぐ味覚の特性を利用したものと思われ。外挿法による定量分析でも、物質の存在量と性質の強弱の間の関係に揺らぎや誤差が含まれますと、性質の強さから算出される存在量の値にも揺らぎや誤差が含まれてきます。このような揺らぎや誤差が小さいほど得られる分析の結果は真の値に近いものになりますから、定量分析では揺らぎや誤差を含まない度合を精度と呼んでいます。

相関係数は2種類の変数の間の関係を統計学的に表す指標ですが、物質の存在量と性質の強弱の間の関係を近似できるような方程式や検量線の相関係数が高いほど関係をよく表していますから、揺らぎや誤差が少なく信用できます。当然このように相関係数の高い方程式や検量線をもとにした分析値は高い精度を示します。精度が高いほど分析により得られる物質の存在量は真の値に近く、信用できる値と考えられます。

純と不純を考える上でも、不純物の存在の有無を調べることは極めて大切なことで、物質の存在の有無を調べることを目的とする分析を定性分析と呼んでいます。定量分析が物質の存在量を調べるための分析ですが、定性分析は存在の有無を調べるための分析ですから、必ずしも正確な存在量の情報を与える分析法ではありません。当然、定性分析にとってダイナミックレンジや精度はあまり重要ではありませんが、感度の高いことは重要になります。砂糖は食べ物に甘い味を付ける調味料ですから、甘いか甘くないかが砂糖を加える最も大切な意味になります。甘味を感じる味覚は砂糖の存在の有無をかなり正確に判断できますが、甘味が2倍か3倍か判断することは容易ではありません。同じように、酸っぱいか酸っぱくないか酸味を感じる味覚で判断することは容易にできますが、どの程度に酸味が強いかが判断することは困難です。酸味を簡単に調べる方法としてリトマス試験紙が開発されていますが、この試験紙は液の酸性か否かが判定できる定性分析法で酸の強さは全く測定できません。このように、定性分析は存在の有無の情報のみを与える分析法ですから、非常に高い感度を持って極めて微量の物質の存在を調べられる特徴を持つものと、操作の点でも測定にかかる時間や経費の点でも簡単に情報を与える簡便なものがあります。

このように物質の組成を調べる種々の分析法にはそれぞれ特色があります。X線写真で胸部を撮影することはあまり差し支えがありませんが、患者の命を奪ってまで患部

の診断をすることは許されませんし、絵の具の成分を調べるために古墳の壁画を削り落とすことも許されません。太陽の元素組成を調べるためといえども直接太陽に測定器を持ち込むことはできません。20年以上の時間を要する検査で癌の検診をしたのでは、疾患が見つかるころには患者の容体はすでに変化していることでしょう。全ての100円のリンゴに対して測定費用10000円で糖度を測定したのでは商売になりません。ダイナミックレンジや精度や感度や操作性などは分析法の特色を示す重要な要素ですが、同時に時間的、経済的、倫理的、社会的、試料採取上などの多くの制約も重要な分析の要素になります。

宝飾品のようなメートル原器

文明が紀元前2000年ごろに世界各地に発祥して以来、重さや長さや体積を量ることが日常生活の中に大きな役割を果たすようになってきました。石高の百万石は加賀前田家の藩の実力を表す尺度でしたし、人間一人の生活に要する最小限の面積が1丈四方(約4畳半)ということから、僧侶は方丈に暮らすと考えられていました。中国に倣って日本では古くから貨幣として穴のあいた青銅貨を用いてきましたが、安土桃山時代以降にインフレが進みあまりにも貨幣価値が小さく、商品の売買に沢山の青銅貨を用意しなければなりませんでした。そのため一貫文と呼んで穴に紐などを通して1000枚単位でまとめる習慣が生まれましたが、次第にその重さが1貫という重さの単位に変化してゆきました。因みに1950年代に体重48貫と豪語する大起という四股名の大きな相撲取りがおりました。現代社会においても、肉や魚や野菜は100gの重さを基準にして売買されていますし、食パンは重さ1斤(340g)を単位として売っています。牛乳や清涼飲料水は1Lの容器に入れて販売していますし、土地に対する固定資産税は標準的な土地1m²当たりの「正常な価格」として国が定期的に評価する公示価格を基準にして算定されています。

このように重さや長さや面積や体積が基準になって日常生活のあらゆることが動いていますし、砲丸投げやマラソンや重量挙げなどのオリンピックの競技種目が長さや重さや時間を競っていますから、当然これらの物理量を正確に量ることが全世界的に必要になります。不純物の量を調べる分析は**純**と**不純**を考える基本ですが、その分析法も重さと長さや体積と時間を正確に量ることが基本になっています。

日常生活の中で最も基準になっている重さは物質が万有引力などにより地球に引き付けられる重力と呼ばれる力の大きさと、Newtonが考えた力学では物質が個々に持つ質量と重力加速度の積で表されます。この重力加速度は人間の日常の生活空間程度の近い距離では幸い無視しうる小さな差しかありません。古くから重さの測定は図3-1に示すようにある一点に支えられた2つの皿に載せた物の重力が等しい時に釣り合う天秤が用いられてきましたので、物理学的な概念の質量と日常生活に密接に関係する重さの概念が長年にわたり混同されてきました。この重さを量る原始的な方法の天秤では、一方の皿に載せた分銅の質量が信頼性の高いものならば、他方の皿に載せた物の質量が正確に量れますが、信頼

性のない不正確な分銅を用いれば量れる物の質量も疑わしいものになります。このもっとも原始的な天秤に槌子の原理を組み込み台秤や竿秤など種々の秤が用いられるようになってきましたが、この改良された秤でも信頼性の高い分銅が質量の基準になっています。



図3-1 重量測定の原点は天秤

長さを量ることは身体の大きさを物指しにすることから始まったと思われ、

足の爪先から踵までの長さ由来する 1Foot や 10Feet などの単位が米国や英国では使用されています。海の深さを測るときに現在でも漁師や釣り人などの間で用いられる 1 尋（ひろ、語源はひろげ?）は人が両手を左右へ広げた時の指先から指先までの長さに相当する単位ですし、競馬の優勝馬と 2 着の馬の差は 1 馬身とか半馬身と表現していました。このように物差しを用いて長さを測る方法は比較法による定量分析ですから、その物指しは信頼性が高く正確でなければなりません。その上、面積は縦と横の長さを測れば求められますし、体積は 3 方向の長さを測れば求められますから、長さは日常生活に最も密接に関わる重要な物理量です。ガリバーの足の長さを 1Foot とすると、小人の国の生活に適した長さの単位ではありませんから種々の問題が持ち上がることでしょう。

織田信長や武田信玄や北条早雲などの戦国大名は、長さと体積と貨幣の基準を決めて、不満の残らないように農民から地租を徴収して強力な軍隊を維持し、それぞれの領国を統治していたようです。天下統一をした豊臣秀吉は平均的な身長をもとに長さ 191cm を 1 間とし、1 回の食事で食べる米の量をもとに当時京都で用いられていた 1 升を体積の基準に全国的に統一して、耕作面積と米の正確な収穫量を把握する太閤検地を行いました。このような領国の統治の傾向はヨーロッパでも見られ、ナポレオン 1 世のヨーロッパ大陸制覇を切っ掛けにした通商や交易の国際化に伴いスペインからロシアまで多くの国が割拠していたヨーロッパ大陸に統一的な度量衡の基準としてメートル法が生まれてきました。

太閤検地の時代の日本では多くの人と同じような体付きをし、米を食べ似たような生活習慣を持っていましたから、度量衡も身長に合わせて長さを決め、1 回に食べる米の量から体積を決めました。しかし、北ヨーロッパと南ヨーロッパでは人種が大きく異なり平均身長にも大きな差があります。農業で生活する気候の温暖な地域と狩猟や牧畜で生活する地域では主食の食べ物も異なり生活習慣が当然異なりますから、度量衡の基準となるものも統一することが困難になります。そのため、メートル法では重さと長さの基準に水と地球の大きさを採用しました。しかし、実際の地球の大きさを測ることは容易ではありませんから、子午線上の北極から赤道までの長さを 10000km と定義し、1000cm³ を 1L としてその体積の水の質量を 1kg と定義しました。

人間の住む地球上には-30℃にもおよぶ寒冷地から 50℃以上に気温の上がる地域まであ

りますが、物指しや分銅の材料となる種々の固体物質は温度によって伸び縮みします。その伸び縮みの変化は線膨張率を α とすると、長さ L の物質が温度 dt だけ変化するときその物質の伸び縮みの大きさ dL が式 3-1 に示すような関係で表されます。表 3-1 には物指しに利用されている物質の 20°C における線膨張率 α を掲げておきますが、プラスチックの物指しの材料となるポリメタクリル酸メチルの線膨張率は $80 \times 10^{-6}/K$ ですから、気温が 10°C 上がりになりますと長さが 0.08% 狂ってしまい、長さ 1m の物がこの物指しでは約 1mm 短く測定されてしまいます。大工さんの使うステンレスの曲尺でも、気温が 20°C 変化しますと 0.03% 伸び縮みしますから、1m では 0.3mm の狂いを生じます。

$$dL = \alpha L dt$$

式 3-1

表 3-1 物指しや分銅の材料の物性

物質名	線膨張率 $\times 10^{-6}/K$	Vickers 硬度 MPa	引張強度 MPa	Brinell 硬度 MPa
ポリスチレン	34~210		41~117	159~234
ポリメタクリル酸メチル	80		28~41	62~103
木材	3~6		45~66	165~211
鉄	11.8	608		490
ニッケル	13.4	638		700
クロム	4.9	1060		1120
銅	16.5	369		874
亜鉛	30.2			412
金	14.2	216	120	25
白金	8.8	549	125~240	392
イリジウム	6.4	1760		1670
白金-イリジウム合金	8.7		380~620	130~190

また、固体物質に力を加えますと変形しますが、応力を加えた時の固体物質の変形の概略を図 3-2 の応力-ひずみ線図に図示しました。青色線で示す弾性領域では力を加えて変形した物質からその力を取り除けばゴムのように弾性と呼ばれる性質を持って復元します。しかし、降伏点と呼ばれる限界を超えてさらに力を加えますと赤色線で示すように弾性の性質が失われて、もはや復元できない塑性と呼ばれる性質を示して変形してゆき、最終的には破断点に達して破壊されます。外からの力により折れたり曲がったりしたのでは、比較法により長さを測る物指しが再現性のある正確な基準にはなりません。測定方法が異なりますから数値は異なりますが、Vickers 硬度と引張強度はいずれも物質が最終的に破断す

るまでに要する応力の大きさを表す
ものですし、Brinell 硬度は塑性領域
で加えられる応力に対する変形の大き
さを表す指標です。物指しや分銅
の材料の Vickers 硬度と引張強度と
Brinell 硬度を表 3-1 に合わせて掲げ
ておきます。

地球は水と酸素と窒素で被われ
ていますが、酸素は多くの物と反応
して酸化物を生成しますし、水は多
くの物質を酸化するばかりでなく溶
かして浸食しながら変性させます。

鉄は地球上に多量に存在し、最も日常生活に密着した金属ですが、酸素や水で比較的酸化されやすい性質を持っています。純粋の鉄が酸化されますとその質量は 1.43 倍に増量します。銅や銀は比較的酸化され難い金属ですが、硫化水素や強い酸化剤と反応して質量の増量や変性を起こします。金は地球上に存在する最も酸化され難い金属ですから、酸素や水など多くの物質に対して全く反応も変性もしません。同じように白金やイリジウムも酸素や水などによっては全く反応も変性もしません。

メートル法の定義に基いた物指しと分銅はヨーロッパの社会の基準になる物指しであり分銅ですから、常に再現性を持って同じ長さと同じ質量を示し、しかも、使用中に壊れたり変形するようでは取り扱いが困難になってしまいます。メートル法を採用するにあたり、長期間にわたり環境に左右されることなく誤差が小さく正確で最も基準になる 1m の物指しと 1kg の分銅をそれぞれメートル原器とキログラム原器としてパリに用意しました。このメートル原器とキログラム原器は温度による伸び縮みなどの変形、光や酸素や水などによる酸化や風化などの変性、取り扱う上での破損などが起こりにくい材質でなければなりません。しかも、再現性のある製法で均質な素材でなければなりませんから、生物由来の材質は不適當です。

地球の表面の約 70%は海で占められており、地球を被っている空気中にも多くの水蒸気が含まれています。水は多くの物質に対して高い親和性を持っていますから、湿度が高くなりますと物質は水蒸気を吸着して重くなりますし、湿度が低くなりますと乾燥して軽くなります。また、多くの物質は水や空気などにより酸化されて変質してゆく傾向にありますが、その化学変化においても質量と体積の変化を伴います。さらに、太陽光には紫外線が含まれていますが、この紫外線は炭素-炭素結合を切断するに十分な高いエネルギーを持っていますから、ポリメタクリル酸メチルのようなプラスチック材料は長時間にわたり太陽光に晒しますと風化してしまいます。このような物質の傾向を考慮しますと、メートル原器とキログラム原器は貴金属と呼ばれる金や白金などの金属に限られてしまいます。

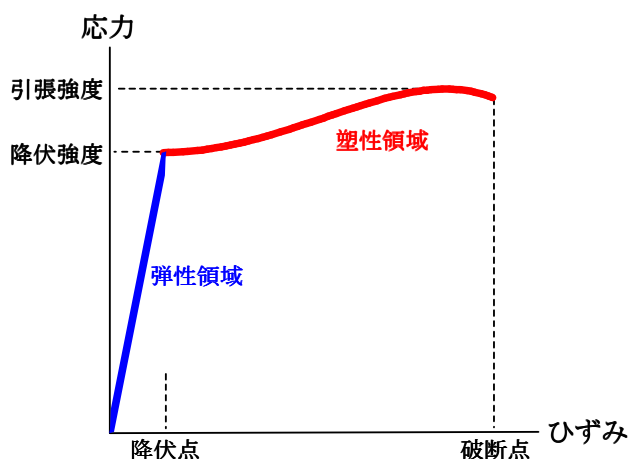


図3-2 応力-ひずみ線図

竹や鋼は広い弾性領域を持っていますので外力による変形から復元しますが、純度の高い貴金属の金や白金は表3-1に併せて示したようにVickers硬度と引張強度とBrinell硬度が比較的小さく、柔らかすぎて少しの力でも変形したり、傷がつきやすい性質を持っています。同じ貴金属に属するイリジウムは酸化に対する抵抗力が最も強い金属で熱した王水にもなかなか溶けませんが、Vickers硬度とBrinell硬度が大きいため加工し難く純粋な形での使用は困難です。表3-2に示すような物性を持つ白金とイリジウムを90:10の割合で混ぜた合金は耐食性と耐久性が高く加工も容易なために、万年筆のペン先や義歯などの最先端技術の分野では有用性の高い素材で、指輪などの宝飾品にも広く用いられています。この白金-イリジウム合金(90:10)は化学的変質も機械的変形も起こり難い材質ですから、この優れた材質で1879年にパリの国際度量衡局にメートル原器とキログラム原器が作られました。その後、このメートル原器とキログラム原器の複製品を作り世界各国の度量衡の基準にしました。日本に運ばれたメートル原器とキログラム原器の複製品は現在もつくば市の産業技術総合研究所に保管されています。

表3-2 Pt-Ir (90:10) 合金の性質

融点	1800°C
密度	21.56 gcm ⁻³
熱伝導度	31 Wm ⁻¹ K ⁻¹
電気抵抗	2.5x10 ⁻⁷ Ωm
熱膨張率	8.7x10 ⁻⁶ K ⁻¹
Brinell 硬度	130~190 MPa
引張強度	380~620 MPa

このように0°Cにおけるメートル原器の長さを基準にしてきましたが、白金とイリジウムを絶対的に純粋な状態まで生成することはできませんから、各国のメートル原器には極僅かですが誤差が含まれます。科学技術の発達とともにこの国際的なメートル原器の誤差が最先端の研究に影響を与えるようになりましたので、1960年の国際度量衡総会でメートル原器を長さの基準とすることをやめ、1983年の総会で真空中を299792458分の1秒の時間の中に光の到達する距離を基準の1mとするように改正しました。239万光年の彼方にあるアンドロメダ銀河からも光は299792458m/sの速さで飛来してきますから、これにより地球上だけでなくメートル原器のない月面でも宇宙のかなたでもメートル法で長さや面積や体積を測定できるようになりました。

天秤は支点を挟んで支えた2つの皿に載せた物質と分銅の持つそれぞれの重力の釣合いを利用して物質の質量を量る比較法による分析機器ですが、操作の煩雑さや分銅の損傷などの不便を避けるために、分銅の重力の代わりにばねなどの弾性体の復元力や磁石の力などを利用した秤が考案されてきました。電磁石の磁力と電流量の間には比例関係ありますから、分銅の重力の代わりに電磁石に電流を流して生じる磁力を用い、物質の重力と比較して質量を量る電子天秤が近年広く普及しました。重力は質量と重力加速度の積に相当しますが磁力は重力加速度には影響されません。物質が変わるわけではありませんから月面に持って行ってもその質量は変わりませんが、月面の重力加速度は地球の重力加速度の16.7%に過ぎませんから、地球から月面に持ち込んだ電子天秤では1kgの分銅は167gと秤量されます。

地球上の重力加速度の大きさは地球上と月面ほどには違いませんが、重力加速度が地質構造や地球の自転の影響を受けますから、地域的に若干異なります。例えば北海道帯広、埼玉県川越、福岡県福岡、沖縄県那覇の重力加速度はそれぞれ 9.8041812、9.7984491、9.7861454、9.7909596m/s²ですから、帯広の重力は沖縄の重力より約0.14%大きくなります。科学的技術の進歩により磁力をわずかに変化させる微弱の電流変化を測定できるようになり、精度と感度の高い電子天秤まで作られてきました。その結果実際に天秤に分銅を使うことは極めて稀になりましたが、測定に際して重力加速度の補正をしなければなりません。幸い重力加速度は天秤の左右のように近い距離ではほとんど変化しませんから、重力の比較による感度の高い天秤と正確な分銅を用いた測定法が最も信頼性の高い質量の測定法と未だに考えられています。そのため、1879年にパリの国際度量衡局に設置されたキログラム原器が重さの基準として国際的に現在も使われています。

純水の作り方

誕生以来 33 億年間にわたり生物は地球上の 70.8%を占める海中だけに棲息していたから、生物の身体の約 70%は海水のような成分の水で構成されています。その後生物が約 5 億年前から徐々に上陸するようになっても、その生物の身体の組織はあまり変化しませんでしたから、人間をはじめ陸上に棲息する生物も海水のような成分の水が約 70%を占めています。そのため、人間の生活にとって水は欠くことのできない物質で、日常生活においても水は常に密接に関わっています。例えば、日常的な著者の家の夕暮から就寝までを考えますと、調理に 20L、食事の後片付けに 10L、洗濯に 50L、入浴に 120L、トイレの水洗に 20L ほどの水を使用していると見積もることができます。

重さや長さや面積や体積などの度量衡の基準は日常生活のあらゆることに密接に関わりますから、メートル法の長さの基準を地球の周囲を 4 分した子午線上の北極から赤道までの長さを 10000km と定義し、重さの基準を 1000cm³ が 1L としてその体積の水の質量を 1kg と定義しました。この重さの定義から、体積 1cm³ の重さで表される密度あるいは比重は水の場合に 1g/cm³ になり、全ての物質の密度あるいは比重の基準になります。例えば、大気の圧力 1 気圧は 1013hPa ですが、この大気圧は水を 1013cm の高さまで持ち上げる力に相当します。

地球の大部分を覆っている水は良く知られているように、水温がはるかに下がれば地球は凍り付いて液体がなくなりますし、大きく超えれば液体のない砂漠のようになります。しかも、水の状態の変化には大きなエネルギーの移動を要しますから、気温がこの温度範囲を外れることはなく、地球の気候は温暖で、生物にとって極めて適した環境となっています。このように水の状態の変化する温度は地球上の気候ばかりでなく日常生活に密接に関わりますから、Celsius が定義した水の凝固点と沸点をそれぞれ 0°C と 100°C とする温度の基準がメートル法に採用されました。さらに、熱量の単位として 0°C の水 1kg が 100°C に到達するまでに要する熱量を 100kcal と規定しました。また、この熱量の定義から、1g の物

質を 1°C 上昇させるに要する熱量で表される比熱は水の場合に 1cal/g・K になり、全ての物質の比熱の基準になります。熱量を表すこの cal という単位は温度の単位°C と直接関連していますから、温度の変動や熱量を把握しやすい日常生活に非常に密接に関わった単位でした。しかし、この熱量の単位 cal は熱エネルギーの量を意味するものでしたから、他の各種のエネルギーの単位に統一することが好ましく、1948 年の国際度量衡総会で cal はできるだけ使用しないように決議されました。

このように水が日常生活に非常に密接に関わっていますから、種々の物理量の単位に水の性質が基準に用いられています。しかし、水は多くの物質を良く溶かす性質も持っており、不純物を含む水は水の本来の性質に不純物の性質が加味されますから、その利用の目的により種々の純粋な水を調製しています。

料理用や飲料用の純粋な水は味があってはなりませんから、塩味や酸味のもとになる食塩や酸を取り除かなければなりません。水中に含まれる炭酸カルシウムの濃度 (ppm または mg/L) を硬度として表し、日本では水の硬度が 100ppm 以下を軟水、220ppm 以上を硬水として定義しています。石鹼に多く含まれているオレイン酸のナトリウム塩は水 1L に対して 100g ほど溶けますが、オレイン酸のカルシウム塩は 0.4g しか溶けませんから、硬水中では多量に含まれる炭酸カルシウムと石鹼が反応して沈殿してしまい、油を洗い流す洗剤として役に立ちません。石鹼を軟水の中で使用するときには問題なく油を洗い落としますから、軟水は洗濯用には純粋な水と考えられます。しかし、多少なりとも塵や埃の混ざった水で IC 回路などの高度に精密さを要求するものを洗浄しても、反対に汚染するばかりですから、直径 10^{-9} m 以上の大きさの塵や埃の含まれない洗浄液でなければなりません。水の中に種々のイオンが不純物として含まれていたのでは、金属イオンの研究をすることができませんから、脱イオン水でなければ純粋の水と考えることはできませんし、微生物を取り扱う製薬や醸造の分野ではイオンの汚染には比較的寛容ですが、微生物の混在は許されません。

無害な微生物の助けを借りて腐敗物を分解したり、多くの微生物を殺菌することにより腐敗した水を清浄にしています。水道では殺菌のために塩素を水に加えていますし、プールなどの閉鎖系の水では近年オゾン殺菌が用いられています。濁った水から固形物を取り除くためにはろ過の方法がとられています。土や砂や小石を積み重ねた層で水をろ過しますと固形物のない澄んだ水が得られますが、さらに強力で物質を吸着する性質を持つ木炭の層を加えますと、水に溶けている少量の色や匂いなどの不純物も除去できます。種々の陽イオンを水素イオンに交換する働きを持った陽イオン交換樹脂と、種々の陰イオンを水酸イオンに交換する陰イオン交換樹脂を併用することにより脱イオン水が調製されていますが、この方法ではイオンを取り除くことはできますが、微生物や腐敗物はあまり取り除くことができません。

酵母は生命を維持するためにアルコール醗酵して糖類をエタノールに変えますが、酵母により生産されたエタノールの濃度がある一定の限界を超えますと、酵母の生命の維持を

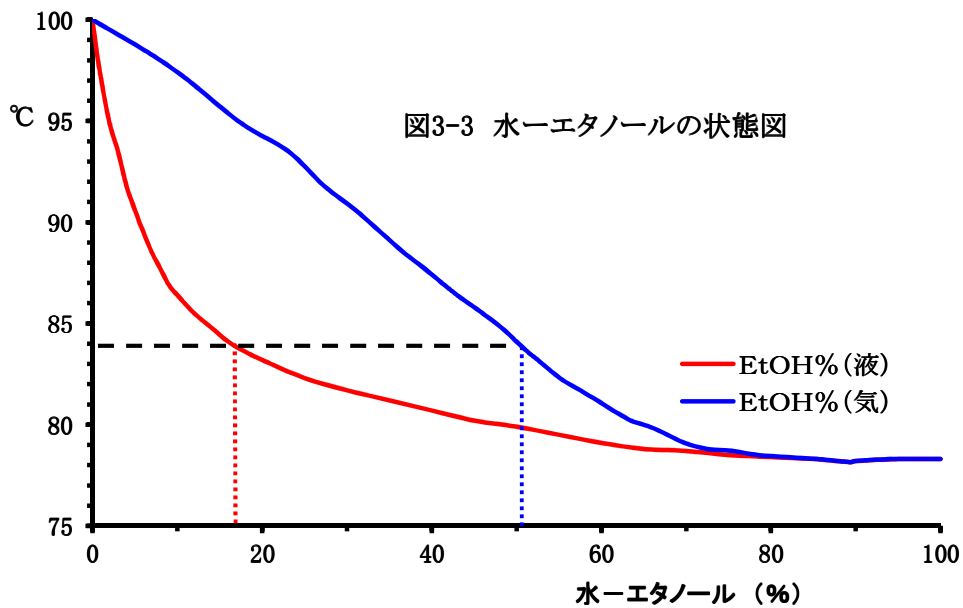


図3-3 水-エタノールの状態図

危うくする毒物として働くようになりエタノール濃度は上がりません。お酒をこよなく愛する人の中にはエタノール濃度の高いお酒を好む人が多いように思えます。そのため、昔からエタノールの濃度を上げるために蒸留の手段がとられてきました。水よりもエタノールの沸点が低いため、エタノールの水溶液は図 3-3 の状態図に示すようにエタノールが先に留出てきます。例えば 16%のエタノール濃度の水溶液は 84.1°Cで沸騰しますが、その温度で気化する気体のエタノールと水の割合は 50.0 : 50.0 ですから、蒸留してくる気体を冷やして液化するとその蒸留液は 50.0%のエタノールを含んでいます。結果として始めに留出てくる蒸留液はエタノール濃度を約 3 倍に高くすることができますが、残留液のエタノールの濃度は次第に低くなって沸点は高くなります。このように混合物を蒸留しますと沸点の低い物質が先に留出し、沸点の高い物質は残留してきます。不純物を含む水を図 3-4 に示すような装置で蒸留しますと、エタノールのように沸点の低い不純物が前留分として先に留出し、その後不純物の少ない水が蒸留水として留出てきますが、水の沸点が微生物にとっては非常に高温ですから死滅して殺菌されます。最後にイオンなどの沸点の高い不純物が塵や埃とともに残ります。

精度の高い物理量の単位の基準にするためには不純物の影響を持たない純粋の水を調製しなければ

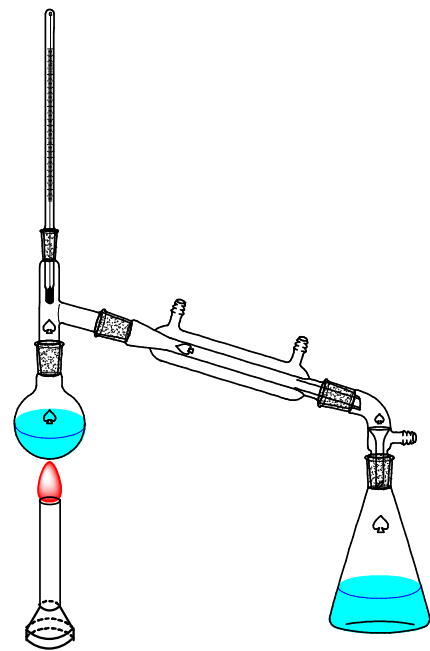


図3-4 水の蒸留装置の略図

ばなりませんから、この目的に対してろ過法も吸着法もイオン交換法も蒸留法も水を十分に純粋にする方法ではありません。蒸留法を主体として、全ての方法を併用して塵や埃や生体由来の物質やイオンを取り除いて純粋にします。蒸留法は古くから用いられてきた水を生成する方法ですが、水を高温に加熱しますから、蒸留装置に用いられている材質が一部溶け出してきて蒸留水の不純物となります。水や空気の影響で金属は酸化して金属イオンに変化して水に溶けだしますから、純度の高い蒸留水を製造する装置の材質としては多くの金属は不適合です。ソーダ石灰ガラスは比較的低温で成型や加工ができるために、古くから科学実験などに用いられる極めて優れた材質で、その成分は主に酸化ケイ素 (SiO_2) と酸化ナトリウム (Na_2O) と酸化カルシウム (CaO) です。酸化ナトリウム (Na_2O) を 13～17%含むこのソーダ石灰ガラスが改良されて、耐熱性の高いホウケイ酸ガラスが近年主に用いられるようになりましたが、その成分は酸化ケイ素 (SiO_2) 80%、酸化ホウ素 (B_2O_3) 13%、酸化ナトリウム (Na_2O) 4%、酸化アルミニウム (Al_2O_3) 3%です。この改良によりナトリウムイオンの含有量は減少しましたが、ナトリウムイオンが極めて水に良く溶けて塩基性を示しますから、精度の高い物理量の単位の基準にする純粋の水の調製においては問題が残ります。そのため、軟化温度が極めて高く成型や加工の困難を伴いますが、ナトリウムイオンなどを全く含まない石英で蒸留装置を作成して蒸留水を調製します。

空気は酸素と窒素のほか少量のアルゴンや二酸化炭素で構成されていますが、地球上のあらゆるところに存在していますから、空気のない環境を作ることは不可能です。水を加熱して気化し水蒸気として移動させて冷却液化して水にする蒸留法では、液化に際して空気が溶け込みますから、水の新たな不純物となります。窒素は水ばかりでなく多くの物質とほとんど相互作用をしますが、水に溶けた酸素は水の中の物質を酸化しますし、二酸化炭素は水と反応して炭酸を生成しますから水の酸性度を変化させます。

このようにして水の使用目的により影響を示す不純物の種類も量も異なりますから、純粋の水を調製する方法も異なります。精度の高い物理量の単位の基準となる水の純度は単位の信頼性に影響を与えますから、極めて不純物が少なく純度の高い純粋な水でなければなりません。水は地球表面の 70.8%を覆っている最も普遍的に存在する液体で、日常生活でも大量に消費していますが、この馴染み深い水を限りなく不純物の少ない純粋な水にすることは極めて難しいようです。

最少検出限界は質量分析計で

多くの原子で構成されている分子はそれぞれの原子の性質が影響しあって総合的に分子の性質を醸し出していますし、種々の分子が集合して形作られる物質はそれぞれの分子の性質の総合した性質を示します。化学が種々の物質の性質を調べて日常生活に役立てることを目的とする学問ですから、化学者は原子や分子の個々の性質を解明し、それらの性質の互いの影響の仕方などを調べてきました。原子や分子を純粋な形にして、その性質や特性を明らかにすることが化学の基本の手段や方法の一つとなりますし、それらの純粋な

原子や分子が互いに影響する仕方を解析することが次なる化学の基本の手段や方法となります。そのため、物質に含まれる分子の種類と成分比を知ることは極めて基本的な化学の手段であり、多くの方法が考案されてきました。

全ての物質はそれぞれ固有の波長の光を吸収しますが、Lambert と Beer は吸収の前後の光の強さをそれぞれ I_0 と I とするとき、この吸収の前後の光の強度変化と物質の濃度 c の間に式 3-2 の関係を見出しました。この時 l は光の透過する距離を意味し、分子吸光係数 ϵ は吸収のし易さを表し、物質により固有の値を持っています。この比例関係式は光の透過する濃度範囲では極めて高い相関性を示しますから、広い波長領域で吸収の前後の光の強度変化から成分濃度を測定することができます。一般に、光の吸収は光が透過する距離に比例しますから、分子吸光係数 ($L/mol \cdot cm$) は $1mol/L$ の溶液を $1cm$ の距離だけ通過してくる時に透過してくる光の強さの割合で表し、物質を透明な媒体の中に溶かして測定します。

$$\log \frac{I}{I_0} = -\epsilon \cdot c \cdot l \quad \text{式 3-2}$$

表 3-3 には紫外線から赤外線の波長領域における水の光吸収の極大吸収波長とその分子吸光係数をまとめました。この表からも明らかなように、可視光線領域に近い $760nm$ の極大吸収における水の分子吸光係数 ϵ が $0.0005 L/mol \cdot cm$ ですから透過する距離の短い場合には無色透明に見えますが、大量の水を透過する間には水が $760nm$ 近傍の赤色の光を視覚で感じられるほどに吸収します。摩周湖のように高い透明度の水の深みでは、底から反射してくる光が水の中を長い距離にわたり通過するために赤色の光が吸収され、その補色に相当する青色に見えます。 $1cm$ の透過距離で測定する通常吸光度分析では、溶液濃度が $2 \times 10^{-5} mol/L$ 以上でなければ有意の値を得られませんが、水が青色に見えるように光の透過距離を長くすることにより感度の向上が図れます。

表 3-3 水の極大吸収波長と ϵ

	波長(nm)	$\epsilon (L/mol \cdot cm)$
紫外線	139	1698
近赤外線	760	0.0005
近赤外線	970	0.0083
近赤外線	1190	0.019
近赤外線	1450	0.47
近赤外線	1940	2.0
赤外線	2660	
赤外線	2730	
赤外線	2740	
赤外線	3590	
赤外線	6270	
赤外線	8490	

赤外線領域の波長の光と物質の量の間でも式 3-2 の関係は成り立ちますが、赤外線が周囲の温度変化による影響を受けやすいため、吸収の前後の光の強度変化から成分の種類は分析できますが、成分濃度を高い精度で測定することはできません。2009年に日本が打ち上げた温室効果ガス観測技術衛星(いぶき)は、二酸化炭素やメタンの赤外線吸収の強さを上空より測定し、地球上の温室効果ガ

スの存在分布を調べています。

物質が固有の波長の光を吸収する吸光現象とは反対に、物質を加熱しますと吸収した熱エネルギーを固有の波長の光として放出する発光現象が観測されます。味噌汁を吹きこぼしますと、味噌汁に含まれている食塩がガスレンジの炎で加熱されて橙色の光を発します。この現象は熱エネルギーによる発光現象ですが、非常に身近に観察できる神秘的で魅力的な化学反応ですから、炎色反応と呼ばれて小学校の理科でも取り上げられています。眼で見て存在を調べる炎色反応は熱エネルギーによる発光現象を利用する最も根源的な方法ですが、可視光線を発光する元素がリチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、銅などの限られた種類でしか利用できません。しかし、写真フィルムや光電子増倍管やフォトダイオードなどを用いて可視光線ばかりでなく紫外線の光も検出しますと、ほとんどすべての金属元素の成分比を測定することができます。この発光現象は高い温度で安定した状態で加熱するほど感度と精度の高い分析が可能になりますから、電気放電や誘導結合プラズマ（ICP）による加熱法を用いた発光分光分析法が開発されています。アルゴンを用いた誘導結合プラズマでは7000℃まで高温に加熱することができますから、このプラズマを用いたICP発光分光分析器では多くの元素の成分比が 10^{-7} mol/L（約10ppb）以下の感度で高い精度で測定できます。この分光器を用いますと、比較的容易に発光する254nmの紫外線により水銀を成分比0.1ppb(10⁻⁸%)まで正確に分析できますし、発光現象を起こし難いホウ素やリンなどの非金属元素も分析が可能です。

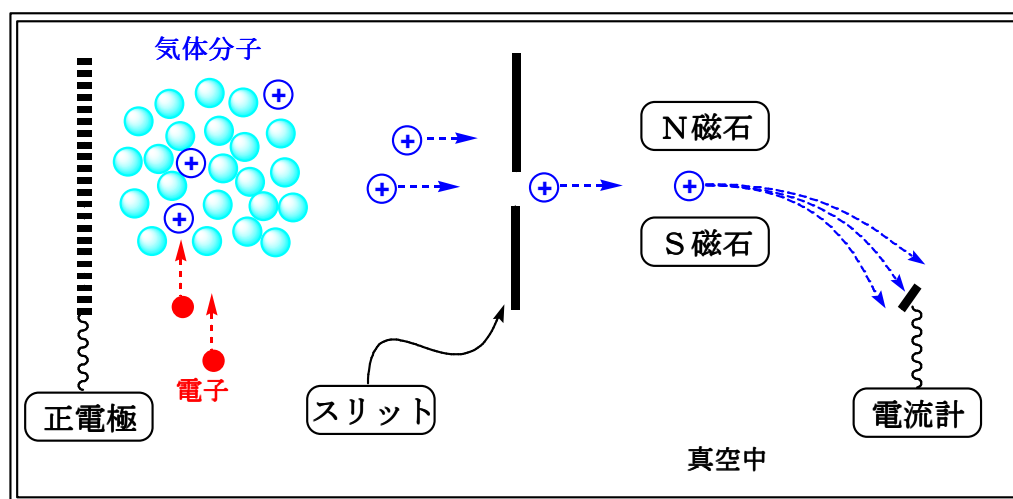


図3-5 質量分析計の模式図

電荷を持った物質は静電引力により電極に引き付けられる性質を持っていますから、プラスチック板を髪の毛に擦りますと、両者が反対の電荷を帯電して髪の毛を逆立つように引き付けます。この静電引力を利用した質量分析計は図3-5に示すような構造を持った分析機器で原子量や分子量を測定できます。この模式図で水色の円で示したような気体分子に赤色の電子を衝突させますと、その勢いで分子内から別の電子が弾き出されますから

分子は正に帯電した陽イオンになります。空気などの障害物の全くない真空な空間では、生じた陽イオンは静電斥力により図の右側の正の電極から遠ざかるように走り出しますが、その途中に小さな穴の開いたスリットに衝突して大部分の陽イオンは止まります。穴を通り抜けた少数の陽イオンは磁場の中に突入して行きますが、Fleming の左手の法則により陽イオンの進行方向は曲げられます。慣性の働きの違いにより質量の大きなイオンは曲がり難く小さなイオンは容易に曲がり、ある重さのイオンだけが検出器に入りますから、検出器に入った陽イオンの数に比例した電流量として検出されます。この電子イオン化法による磁場偏向型質量分析計を原型として、イオン化法やイオンの分離法が種々改良されて、必要な試料量が約 10^{-15}g で非常に高い精度と感度で陽イオンの原子量や分子量を測定できるようになりました。

僅か 170 個の分子に感じる雌の蚕蛾の魅力

花や果物の香りも鮑の最後っ屁も大気中にわずかに含まれる気体状の物質ですが、その匂いを感じた時に動物は蜜の存在を知りあるいは危険を察知します。人間は他の動物に比べて優れた視覚を持っていますし、際立った天敵や対処できない害毒もあまりありませんから嗅覚がかなり退化していますが、嗅覚により得られる情報が思考や行動を主に支配している動物もいます。犬の嗅覚は平均して人間の 1000~10000 倍程度と考えられています。特別な物質に対しては人間の 10^8 倍まで感知できるようです。人間の嗅覚は空気中の 1ppm 以下の匂い物質まで感知できますが、犬の嗅覚はさらにその $10^3\sim 10^8$ 倍ですから空気中に含まれる $10^{-7}\sim 10^{-12}\%$ の物質まで感じられるようです。第 2 章で調べたように 1mol の物質に含まれる分子の数は $6.022\ 141\ 29\times 10^{23}\text{mol}^{-1}$ と Avogadro 定数で決定されていますから、室温 1 気圧においては 1L の瓶の中に入っている空気の分子の数は約 10^{22} 個です。 $10^{-7}\sim 10^{-12}\%$ の物質まで感じられる犬の嗅覚は 1L の空気の中に約 10^8 個の匂い物質の分子があれば犬は匂いを認識できると算出できます。

毎朝の散歩の折、わが愛犬は性フェロモンと道標フェロモンを認識するために鼻を地面に擦り付けながら、近くのお気に入りの公園にまで連れて行ってくれます。そこには近隣

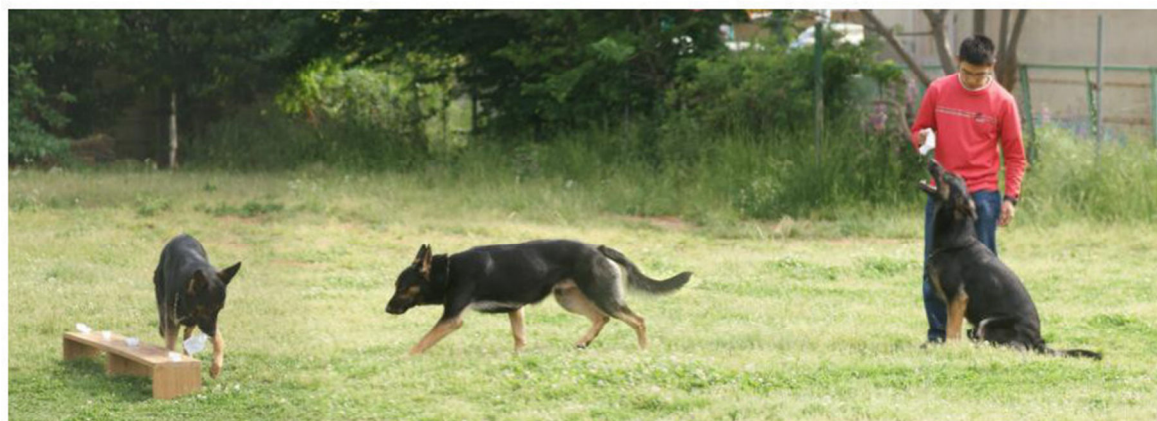


図 3-6 警察犬クリスの匂い嗅ぎ分け訓練

に住む多くの犬が遊びに来ますが、それらの中にクリスという名のシェパードの警察犬が調教を兼ねてしばしば遊びに来ます。遊んでいる多くの犬を気にしながら長い時間伏せの姿勢で待機したり、等間隔に立てた数本の旗の間を縫うように駆け抜ける訓練をします。図 3-6 の写真のように 5 つの入れ物にそれぞれちり紙を 1 枚ずつ入れて並べておき、その中の 1 枚にかすかに匂いを付けておきます。同じ匂いを嗅がせてから入れ物のそばに行かせて匂い付けしたちり紙を探す訓練をしています。犬の嗅覚は格段に高い感度を持っていますから、人間には全く真似のできない犬の特技のようです。

1961 年に Butenandt は 15000 匹以上の蚕蛾からボンビコールとボンビカールを少量ずつ取り出すことに成功し、それぞれ図 3-7 に示す炭素 16 個からなるアルコール類とアルデヒド類の分子構造を持つことを明らかにしました。ボンビコールは雌の蛾が放出しますと雄の蛾が触角で感知し、配偶者を探して交尾するような行動を触発する性フェロモンですし、ボンビカールはその行動を抑制する性フェロモンです。ボンビコールと性質の類似したヘキサ

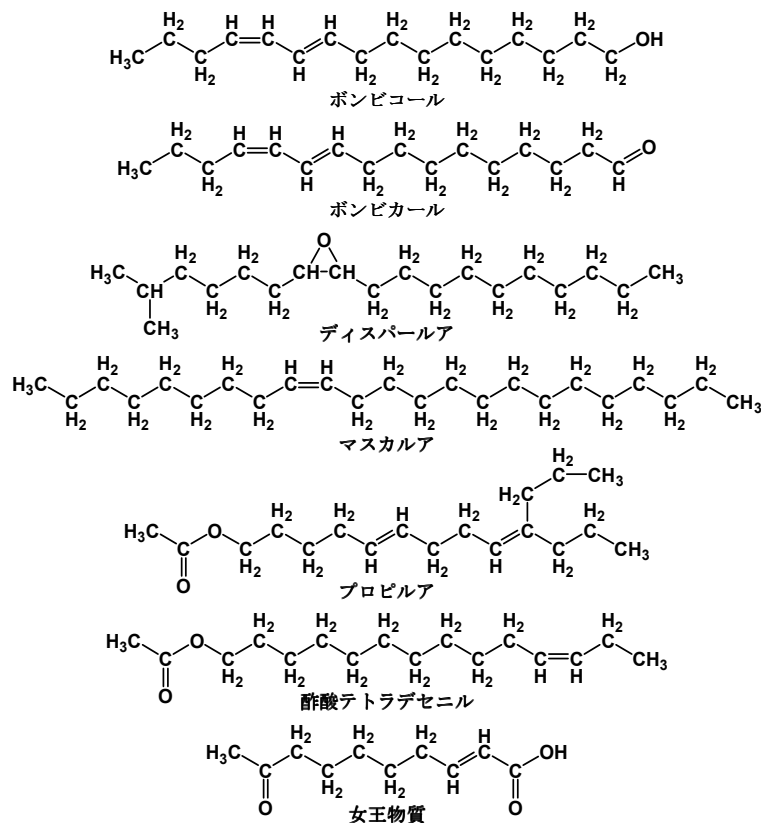


図3-7 昆虫の性フェロモン

デカノール ($C_{16}H_{33}OH$) の飽和蒸気圧は $25^{\circ}C$ において大気圧に対して 2ppm に過ぎないと外挿できますから、このボンビコールを皿に 1 滴入れてそよ風の吹く庭において置きますと、皿の付近でもボンビコールの空気中の濃度は約 2ppm と考えられます。分子量 238 のボンビコールは気温 $25^{\circ}C$ のとき分子の運動平均速度 177m/s で四方に拡散してゆきます。さらに、このように極めて低い濃度のボンビコールが拡散してゆくとき、数 km 離れたところにいる雄の蚕蛾が触覚で感知して集まってくることを Butenandt は実験で証明しました。皿の近くで空気中に 2ppm しか存在しないボンビコールが半径数 km の円内に拡散するので、雄の蚕蛾の触角に接触する分子の数は極めて少ないものと思われます。実際、約 170 個のボンビコールの分子が接触すると雄の蚕蛾は感知し、配偶者を探して交尾するための行動をとると Butenandt が見積っています。

この蚕蛾の性フェロモンの発明に触発されて多く研究者が種々の昆虫の性フェロモンを研究し、図 3-7 に示すような種々の性フェロモンを明らかにし、誘惑するという意味のルア (lure) を接尾語とする名前を付けました。ディスパールアは大量発生により森林を食い荒らしてしまうマイマイ蛾の性フェロモンですし、マスカルアはイエバエの性フェロモンです。綿花を食い散らすためにワタの栽培に大きな被害をもたらすワタアカミムシの性フェロモンはプロピルアと呼ばれています。酢酸テトラデセニルは野菜や果物や草花の葉を食い荒らすハスモンヨトウの性フェロモンと明らかにされました。さらに、女王物質と呼ばれるものは働蜂を集めて群れを作るために女王蜂が出すフェロモンですが、同時に働蜂の生殖能力を抑えるホルモンの働きもします。

78%の窒素と 21%の酸素と少量のネオンとアルゴンと二酸化炭素と一酸化炭素と水蒸気で構成されている空気に対して、花や果物の香りや鼯の最後っ屁やフェロモンは不純物と考えることができます。蚕蛾は昆虫ですから嗅覚ではなく触覚で空気中の気体物質を感知していますが、蚕蛾の触角は 10^{-13} ~ 10^{-18} %まで感じられますから、犬の鋭敏な嗅覚の感度と比較しても 10^6 倍ほど鋭敏な感度を持っています。因みに、質量分析計はこのような気体の物質を測定する最も感度の高い測定機器ですがその測定に必要な不純物の分子の数は約 10^6 個ですから、人間が開発した最先端の測定機器は犬よりは少し鋭敏で蚕蛾よりはかなり劣っていることとなります。