ロータリー

談　話　室

生涯分析談話会に寄せて（その 2）
——オンザロックと寒剤——

筆者は 21 年前，「『氷＋硫酸』は冷える—寒剤の物理化学」と題して報告した（文献 1）。その要旨は，《「ザラメ状の氷約 100 mL＋濃硫酸 10 mL」が，数分後に約 −10 ℃まで冷えた》だった。そして，本誌の 2019 年 7 号の談話室では，表記の報文を書いた。その要旨は，《『9 g の角氷 10 個＋ウオッカまたはウイスキー 30 mL』は，5 分後には約 −10 ℃まで冷える》だった。

上記二つの報文での考察は，必ずしも実験結果に基づいたものではなく，寒剤の一般的な解説に終止した感もあった。それは，実験の仕方が不充分だっただけではなく，濃硫酸やアルコールなどの液体を用いた寒剤に関する解説書・論文が見当たらなかったからでもあった。

今回，ふとした思い付きから角氷{＝台形の約 9 g (0.5 mol)}の個数を変えて実験してみたら，予測に反した結果がでた。そこで，次のような実験と考察を行った。

冷却効率｛式(1)｝の計算には，実験のデータとして，実際の冷却温度，氷の融解量（＝氷の融解で生じた水の量），「水＋アルコール」の発熱温度が必要である。

実験と結果：「氷＋30 mL ウオッカ」の 5 分後の実際に冷却した温度（℃）と氷の融解量（mL）は，氷 1, 5, 10 個の場合，それぞれ，10 ℃（4.5 mL），8 ℃（9 mL），9 ℃（30 mL）だった。また，「水（氷の融解量）＋ウオッカ（30 mL）」の発熱温度は，水が 4.5, 9, 30 mL について，それぞれ 3, 5, 8 ℃であった。

考察：冷却効率＝［実際の冷却熱量］/［(氷の融解熱量)−(氷の融解により生じた水とアルコールとの混合による発熱量)］⋯⋯⋯（1）

実験データを用いて，式(1)中の熱量を計算するためには，氷の融解熱（＝1.436 kcal mol^{-1}）のほか，水と氷およびウオッカの比熱容量または分子熱（以下，熱容量と記す）が必要である。文献 2）と 3）によれば，氷とエタノールの熱容量は，水（＝1 cal g^{-1} deg^{-1}）の約半分である。実験で用いたウオッカはアルコール度 96 % であるから，エタノールの熱容量と同値と仮定した。また，氷の密度を水（＝1 g mL^{-1}）と同じと仮定した。

式(1)から得られた冷却効率は，氷が 1, 5, 10 個の場合，それぞれ 72, 56, 34 % であった。このことから，氷の量が増えても冷却温度に大きな差を生じなかった理由は，氷の個数または氷/ウオッカ/水の総量の増加による冷却効率（または断熱効率）の低下によることが分かった。

このような考察は，液体の寒剤を説明するうえで重要なことなので，第 21 回近畿地区化学教育研究発表会（2019 年 6 月 8 日，大阪）で，「エントロピー（乱雑さ）の演示実験—オンザロックと寒剤」と題して発表した。その発表会では氷が解けて消失するまでの時間とその時点での液温の実験なども報告した。一例を挙げると，「氷 1 個（0 ℃）＋アルコールまたは水 30 mL（10 ℃）」において，アルコール度 96 % ウオッカでは（30 分，1 ℃），アルコール度 50 % ウイスキーでは（35 分，4 ℃），水道水では（60 分，6 ℃）だった。ウオッカの場合，水の場合の半分の短時間でなくなり，その時点での液温は水の 6 分の 1 の低温だった。なお，実験操作は室温 9〜13 ℃で行った

さて，上記の場合，氷の個数が増えれば表面積が増えるのだから，冷却温度はそれに応じて低くなるし，最低温のウオッカ（＝5 分後に−5 ℃で，氷の消失時に 1 ℃）は，氷の消失時間は最長であると誰もが予測するだろう。しかし，実際にはその予測とは真逆だった。文献 4 によれば，「氷（73 g）＋エタノール（77 g）」および「氷＋ 66 % 硫酸」の達し得る最低温度は，−30 および−37 ℃と記載されている。拙文（その 1）にも記したことだが，「近年は薬品（劇物）管理が厳しく，退職した教員には化学実験は困難になった。現役の先生方の中から，純エタノール（融点 −115 ℃）や硫酸（$H_2SO_4 \cdot 2H_2O$ の融点 −39 ℃）を用いて，同様の実験を行ってほしい」を再記して稿を閉じる。

文献：1）木村　優：“化学と教育“，p. 184〜185，(1998)．2）日本化学会編：“化学便覧（基礎編）”，p. 738〜779，(1966)，(丸善)．3）日本熱測定学会編：“山頂が涼しいのはなぜか”，p. 37〜43，(2006)，(東京化学同人)．4）仁田　勇編：“一般化学実験“，p. 138〜139，(1967)，(共立出版)．

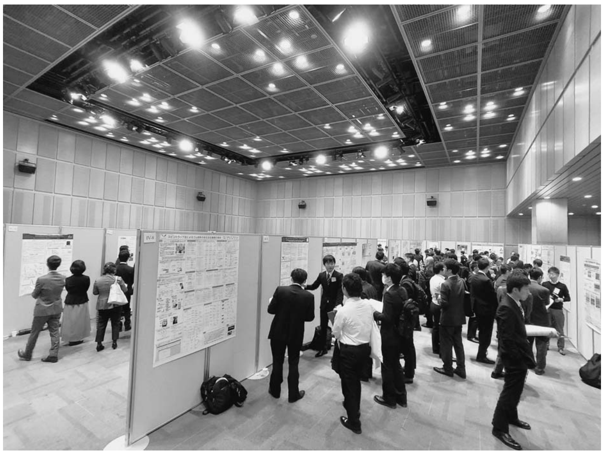
〔日本分析化学会名誉会員，奈良女子大学名誉教授　木村　優〕

インフォメーション

第 24 回高分子分析討論会

2019 年 10 月 24 日・25 日の 2 日間，茨城県つくば市のつくば国際会議場において，高分子分析研究懇談会の主催により，標記討論会が開催された。本会において，2 件の特別講演と 101 件の研究発表が行われ，参加者は約 360 名であった。また，24 社に協賛をいただき，ポスター会場において展示をしていただいたほか，12 社からは講演会場においてテクニカルレビューをしていただいた。本会の研究発表は，発表者全員が講演会場で口頭による 2 分半の概要説明を行った後，全員がポスター会場に移動して 1 時間半のポスター発表を行う形式となっている。これにより，全発表を概観した上で，より詳しく知りたい発表は発表者と対面して議論することが可能である。

初日は，佐藤浩昭実行委員長（産業技術総合研究所）により開会の挨拶があった後，午前に 26 件の研究発表と 6 件のテクニカルレビュー，午後に 1 件の特別講演，25 件の研究発表と



6件のテクニカルレビューがあり，夕方に懇親会を行った。初日の特別講演は，北海道大学の北垣亮馬先生により，「建設系高分子材料の耐久性と劣化に関する近年の研究および社会的動向」と題して行われ，発泡プラスチック断熱材の熱伝導率に影響を与える水や空隙の分析，ウレタン系塗膜の劣化に伴うマクロ物性変化とメソスケール高分子内部構造解析によるメカニズム研究，さらに実践的な材料分析の現状が紹介された。このような高分子分析の技術は，建設系材料に限らず，多くの産業分野に応用が可能であると感じた。

2日目は，午前に25件の研究発表，午後に25件の研究発表と1件の特別講演があり，石田康行運営委員長（中部大学）の閉会挨拶をもって終了した。2日目の特別講演は，産業技術総合研究所の国岡正雄先生により，「生分解性プラスチック，バイオマスプラスチックのISO国際標準化動向」と題して行われ，様々な環境におけるプラスチックの生分解性の評価法や国内外における標準化への取り組みが紹介された。生分解性プラスチックに限らず，様々な分野で国際標準化が重要であり，先を見越した準備と標準化に向けた戦略が必要であることが伝わる内容であった。

一般研究発表には，審査委員の選考により「審査委員賞」が6件，参加者全員の投票により「ポスター賞」が4件，それぞれ選出され，受賞者に対して懇親会，及び閉会時に賞状と副賞が授与された。以下に受賞となった研究発表を記す。

◆審査委員賞

「タンデムマイクロリアクター–GC/MSを用いた熱分解物生成物の気相誘導体化」西山雄也（東北大学）

「カソードルミネッセンスを用いた高分子劣化の新しい検出法の開発」小池紘民（無所属）

「ピーク形状に着目した高分解能マススペクトルからのノイズピーク除去方法の検討」武井雅彦（日本電子）

「二次元相関マッピングによる複合材料の界面相互作用の評価」渡邊亮太（産業技術総合研究所）

「全重水素化オルトジクロロベンゼンを溶媒に用いた高温DOSYによるプロピレン–エチレン共重合体のキャラクタリゼーション」右手浩一（徳島大学）

「スピントラップ法によるゴム材料の劣化反応機構の解析」坂井　亙（京都工芸繊維大学）

◆ポスター賞

「反応熱分解GCによる細菌細胞中の生分解性コポリエステルの化学組成および連鎖分布の直接解析」石田康行（中部大学）

「エチレン–酢酸ビニル共重合体の紫外線劣化および熱分解解析」山田加奈子（東北大学）

「貫通孔ポーラスアルミナ薄膜DIUTHAMEを用いたLDI–MSイメージングによる高分子材料中安定剤の分布及び状態分布」太田友和（名古屋工業大学）

「高分子分析における共重合組成と分子量の関係解析」香川信之（東ソー分析センター）

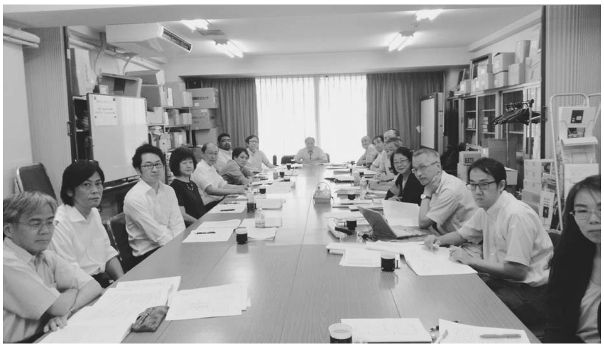
次回は，2020年11月4日～6日に愛知県名古屋市の名古屋国際会議場で開催予定である。最後に，本会の開催に当たり，企業協賛いただいた，i–NEAT㈱，アジレント・テクノロジー㈱，アステック㈱，伊勢久㈱，インフォコム㈱，エーエムアール㈱，㈱エス・ティ・ジャパン，サーモフィッシャーサイエンティフィック㈱，㈱島津製作所，昭光サイエンス㈱，スペクトラ・フォーラム，㈱ディジタルデータマネジメント，東ソー㈱，巴工業㈱，日本ウォーターズ㈱，日本電子㈱，ネッチ・ジャパン㈱，㈱パーキンエルマージャパン，浜松ホトニクス㈱，ブルカージャパン㈱，フロンティア・ラボ㈱，ライカマイクロシステムズ㈱，LECOジャパン合同会社，日本分析工業㈱の各社に深く感謝いたします。

〔大阪電気通信大学　森田成昭〕

◆

「LC/MS, LC/MS/MSにおけるスペクトル解析」査読会

2019年8月21日（水）・22日（木）の2日間，日本分析学会本部会議室にて液体クロマトグラフィー研究懇談会による「LC/MS, LC/MS/MSにおけるスペクトル解析」（LC/MS, LC/MS/MSシリーズ6冊目）の査読会が行われた。8名のメンバーにより執筆された原稿を初日16名，2日目7名の液体クロマトグラフィー研究懇談会の役員が8班に分かれて精読し，その内容を査読・校正した。本書は，6章の構成からなり，1章：マススペクトル解析の基礎，2章：構造解析の基礎，3章：測定上のトラブルと回避法が記載され，主に原理や法則などの基礎分野から実際の測定のトラブル回避法などが紹介されている。また，4章：LC/MSスペクトルの解析と構造解析例，5章：LC/MS/MSスペクトルの解析と構造解析例では，執筆者が問題設定を行い，実際のスペクトルデータを解析し，分析種の構造を推定していく方法が詳細に解説されており，より実



践的な内容となっている。更に，6章：構造解析演習問題では，実験によって得られた様々なスペクトルデータが出題され，本書で学んだスペクトルの解析と構造解析の知識を用いて，未知物質の構造を導き出すことで，単なる知識だけではない応用力も身に付けることが可能である。本書は，専門性が高い内容が多く含まれており，その内容を正確かつ解りやすく解説するために，慎重な査読が行われた。

中村　洋委員長（東京理科大学）から査読上の諸注意があった後，「始めましょうか」という掛け声で査読が開始された。専門性も高く，高度な知識も必要なため，査読が開始されても午前中は，原稿を読み込むことが主体となり，会議室は静かであったが，午後になると一転して，各班での熱い議論が展開され，予定された終了時間ぎりぎりまで議論が続いた。

私事で大変恐縮であるが，現在，産総研の標準物質開発業務において，四重極-飛行時間質量分析計（QTOF-MS）や四重極-フーリエ変換型質量分析計などのハイブリッド高分解能質量分析計を用いて，精密質量から不純物の定性等を行っている。最近の装置では，特別な技能がなくても，質の高いスペクトルデータが容易にとれるようになり，また，スペクトルの解析も構造解析支援ソフトウエアやデータベース等を用いてスコアによるマッチングで比較的容易に構造解析が可能となってきている。効率的に業務が進められる一方，ソフトウエアやデータベースによる解析では，ブラックボックス化されてしまっているように思う。本書で書かれているマススペクトル解析，構造解析の基礎をきちんと理解した上で，これらのソフトウエアやデータベースを利用することで，より正確な構造解析が可能となる。本書は，これから質量分析計を用いて構造解析を試みようとする研究者や学生にとって，参考書として非常に役立つものと思われるので，発売された暁には，ぜひ，手に取ってみて欲しい。

〔(国研)産業技術総合研究所　川口　研〕

◆

2020年の表紙デザインについて

本年の表紙デザインは以下のとおりです。制作者から寄稿いただいた文面もあわせて掲載いたします。

表題「新たな時代の幕開けに」

原案製作：環境調査研修所　藤森英治

昨年（2019年）5月，我が国の元号が「平成」から「令和」に改元されました。「昭和」生まれの筆者にとっては二度目の改元ですが，新しい時代の幕開けには心躍らされるものです。同年5月20日には，国際単位系（SI）の定義の改訂が施行されました。分析化学の分野において単位は基本的な概念であり，その定義が改訂されたことは非常に大きなトピックスといえるでしょう。キログラムの新たな基準となるプランク定数の値の決定に我が国の最新の分析技術が貢献した一方で，国際キログラム原器が100年を超える役割を終えたのは，新たな時代の幕開けの象徴として非常に感慨深く感じられました。大化の改新から連綿と続く元号の改元と，計量トレーサビリティの根幹であるSIの定義改訂がほぼ同時になされたことは，偶然の一致とはいえ記念すべき出来事ではないでしょうか。

そこで，本年の表紙は「新たな時代の幕開けに」と題して，SI単位系をモチーフにデザインしてみました。SI基本単位のメートル（m），キログラム（kg），秒（s），アンペア（A），ケルビン（K），モル（mol），カンデラ（cd）を背景にあしらい，プランク定数（h），ボルツマン定数（k），電気素量（e），アボガドロ定数（N_A）の数字をアレンジして2020年を表現しました。オリンピックイヤーでもある2020年が，皆様にとって実り多い一年となることを心よりお祈りしています。

〔「ぶんせき」編集委員会〕

執筆者のプロフィール

（とびら）
内山一美（Katsumi UCHIYAMA）
首都大学東京大学院都市環境科学研究科（〒192-0397 東京都八王子市南大沢1-1）。博士（論文，星薬科大学）。≪現在の研究テーマ≫ナノ化学描画法に関する研究（ナノワイヤーセンサによる一分子計測，ナノ3Dプリンタ，化学デバイス），プッシュプルノズルシステムによる単一細胞操作・分析。≪主な著書≫"ガスクロマトグラフィー"（共立出版）。≪趣味≫つり，サイクリング。
E-mail : uchiyama-katsumi@tmu.ac.jp

（ミニファイル）
小熊幸一（Koichi OGUMA）
（〒262-0045 千葉県千葉市花見川区作新台6-10-3-416）。東京教育大学大学院理学研究科修士課程修了。理学博士。≪主な著書≫"これからの環境分析化学入門"（編著）（講談社）。
E-mail : koguma@faculty.chiba-u.jp

（トピックス）
中川太一（Taichi NAKAGAWA）
福島大学大学院共生システム理工学研究科（〒960-1296 福島県福島市金谷川1）。福島大学大学院共生システム理工学研究科博士前期課程修了。修士（理工学）。≪現在の研究テーマ≫ナノ形状制御とセンシング。≪趣味≫ダンスとお酒。

東海林竜也（Tatsuya SHOJI）
大阪市立大学大学院理学研究科（〒558-8585 大阪府大阪市住吉区杉本3-3-138）。北海道大学大学院理学院化学専攻博士後期課程修了。博士（理学）。≪現在の研究テーマ≫光圧と熱を用いた顕微分光分析法の開発。

髙野　勝（Sho TAKANO）
東京大学大学院薬学系研究科生体分析化学教室（〒113-0033 東京都文京区本郷7-3-1）。東京大学大学院薬学系研究科修士課程修了，博士課程在学中。修士（薬学）。≪現在の研究テーマ≫血中cell-free DNA回収用ナノ粒子の開発。≪趣味≫ジャグリング。
E-mail : sho-takano@g.ecc.u-tokyo.ac.jp

（リレーエッセイ）
石田未来（Mirai ISHIDA）
TDK株式会社（〒272-8558 千葉県市川市東大和田2-15-7）。山形大学大学院理工学研究科修了。修士。≪現在の研究テーマ≫粒子を対象としたICP質量分析アプリケーションの開発。≪趣味≫花火鑑賞，スキー。
E-mail : isimirai@jp.tdk.com

（ロータリー・談話室）
木村　優（Masaru KIMURA）
奈良学園大学（〒636-8503 奈良県生駒郡三郷町立野北3-12-1）。東北大学大学院理学研究科博士課程修了。理学博士。≪現在の研究テーマ≫「環境論」，「物質情報」。≪主な著書≫"分析化学の基礎"（裳華房）。≪趣味≫シニアスキーツアー（毎年3月）。
E-mail : ymkimu@kcn.jp