



国際キログラム原器と分析化学

産業技術総合研究所の三浦と申します。海洋生物環境研究所の及川真司さんよりリレーエッセイを引き継ぎました。及川さんとは前所属先が同じというご縁があります。さて、化学分析をする際にはいろいろな段階で天秤を使い、質量を測ります。質量測定は化学分析には不可欠といえます。最近、その質量の単位（キログラム）の再定義にむけた決議が国際度量衡委員会で採択されました。従来の質量の単位（キログラム）の定義は、「キログラムは質量の単位であって、単位の大きさは国際キログラム原器の質量に等しい。」となっています。すなわち、現在の定義は国際キログラム原器に基準を持っているのですが、ここでは、国際キログラム原器と分析化学のかかわりについて、紹介させていただきます。

まず、1790年にフランスで国際単位系（SI）の始まりとなる単位系：メートル法（メートルとキログラム）を設立する活動がパリ科学学士院で始まりました。ここではキログラムを定義するために0℃における既知体積の蒸留水の質量（密度）の測定が求められました。この測定を行ったのは、質量保存則を確立したLavoiseierと鉱物学者のHauyでした。密度測定にはLavoiseierの開発した天秤が活躍したと考えられます。LavoiseierとHauyの測定は1793年8月にはほぼ終わっていましたが、フランス革命下の同年11月に徴税人として活動していたLavoiseierは投獄され、残念ながらその後処刑されてしまいました。Lavoiseierの測定はGineauが引き継ぎました。多くの困難を超えたこれらの研究を基に、単位を実現するPt製の確定キログラム原器（Kilogramme definitif）が作成されました。確定キログラム原器は共和国文書保管所（Archives de Republic）に保管され、Kilogramme de Archivesと呼ばれています。

簡単に、統一性のあるメートル法は19世紀になって諸外国の関心を引き、単位の国際統一のための会議が1870年、1872年にパリで開催されました。これらの会議で国際度量衡局の設立と新たに国際原器を作成することが決議されました。この決議の中で、国際原器はDevilleの提唱によりPt 90%、Ir 10%の合金とし、作成はフランス部に委任されました。この決議を受け、フランス部会は1874年にPt-Ir合金製の原器を製作しましたが、合金の密度が純粋なPt-Ir合金の密度21.4 g/cm³より低い21.1 g/cm³であることが国際委員会に報告されました。この低い密度は不純物の存在を窺わせるものでした。実際に国際委員会のBroch, Deville, Stasらによる分析により、Ru 1.4%、Fe 0.8%、Rh 0.4%、Pd 0.1%、Cu 0.2%の総量として2.9%の不純物を含むこと

が明らかになりました。この事態を受け、1878年に国際委員会はフランス部会とは別にJohnson Matthey社に原器の試作を依頼しました。Broch, Deville, Stasと交渉した上でJohnson Matthey社が試作した原器の合金の不純物濃度は0.23%であり密度も改善されていました。この成功を受け、フランス部会は自ら合金を作成することをやめ、国際原器用のものさし3個と分銅3個の製作をJohnson Matthey社に発注しました。国際委員会に納入された合金はDeville, Stasが個別に分析を行い評価しています。この時作成された3個の1 kg分銅の一つが国際キログラム原器になりました。続いてJohnson Matthey社はメートル原器30本と40個のキログラム原器用合金の製作を受注しました。1882年の国際委員会の発注仕様では「合金の成分はPt 90.25%–89.75%、Ir 9.75%–10.25%、密度は少なくとも21.5 g/cm³あること」とされ、Ru, Fe, Rh, Pd等の不純物許容濃度も指定されていました。Johnson Matthey社による大量のPt-Ir合金製作には非常に長い時間が必要でした。Irの精製、特にFe, Rhを除去することには困難があり、新たな炉の作成が必要でした。精製されたPt, IrからつくったPt-Ir合金のインゴットはDevilleが考案した陶製の厚いPtで内貼りされた炉で熱処理を行うことで、Feの汚染を防ぐ工夫がなされました。その結果、1886年の最終的なキログラム原器用合金の分析値はPt 89.90%、Ir 10.09%、不純物のRh, Fe濃度も総量で0.1%と仕様を満たすものでした。また、密度も測定され21.51 g/cm³が得られました。Johnson Matthey社により製作されたキログラム原器用合金から各国キログラム原器が製作されました。

上記のように多くの困難を越え、当時の最高の技術を投入してキログラム原器は作成されました。特にStas, DevilleによるPt-Ir合金の精密な分析・評価と汚染防止を図った炉の開発がキログラム原器作成に重要な貢献をしたと考えられます。Pt-Ir合金の分析・評価は現在でも困難な分析対象です。分析化学に関係する立場からは材料の精密分析が原器の作成には欠かせなかったと考えています。

次のリレーエッセイは日本大学生産工学部の齊藤和憲先生に依頼しました。齊藤先生は高速液体クロマトグラフの分離機構に関する研究を精力的に展開されています。齊藤先生よろしく願いいたします。

参考文献

「度量衡の歴史（復刻版）：小泉製鋸勝，中央計量検定所編，計量標準総合センター発行，2006。」

〔産業技術総合研究所計測標準研究部門 三浦 勉〕