

水の化学物理の視点で 電解水情報を読み解く

山形大学理学部物質生命化学科

天羽優子

トピック

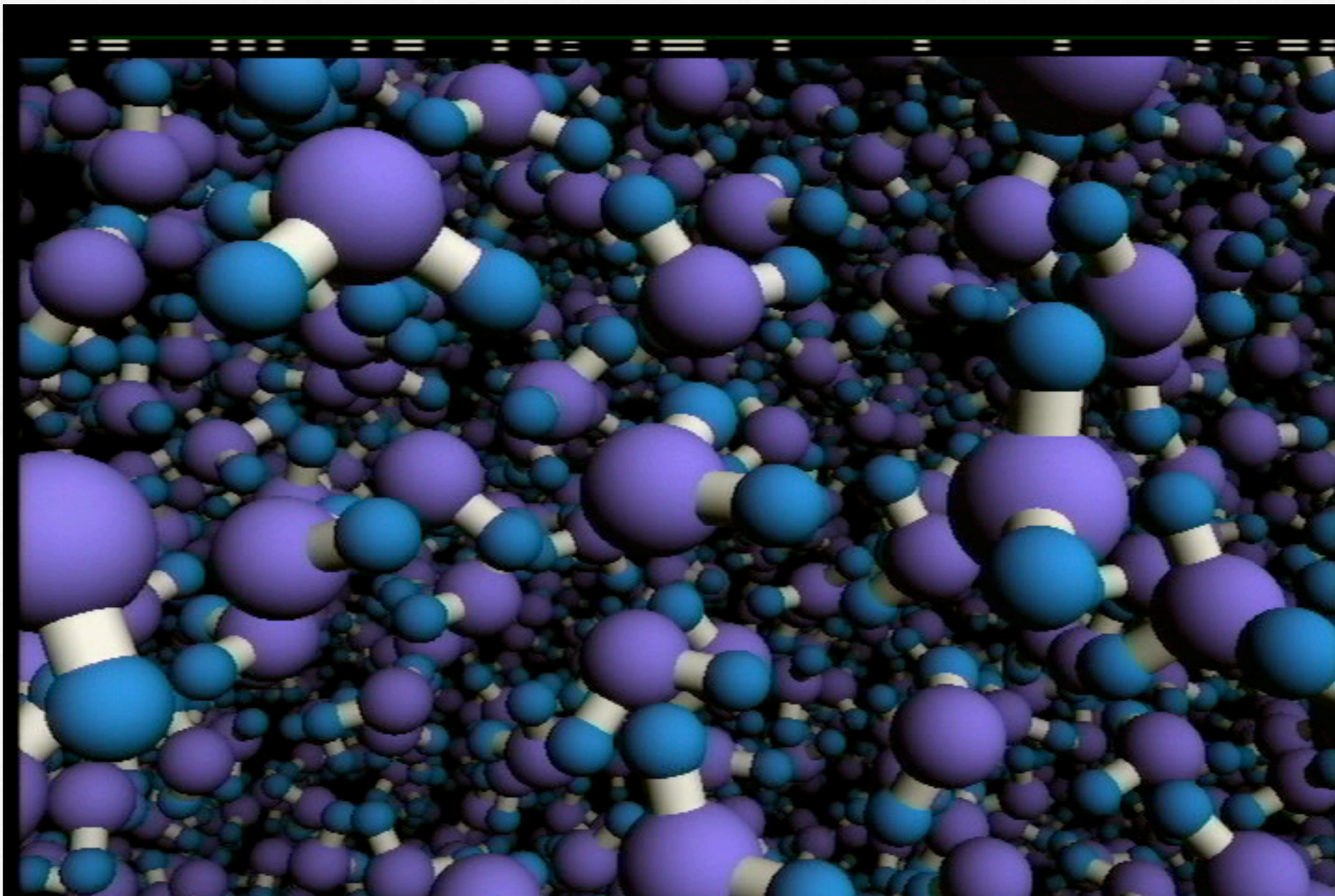
- 水の性質の基礎的なこと
- 水の電気化学からみた電解水の宣伝
- トルマリンに関する誤解
- 健全な浄水器・活水器ビジネスのために

次の用語をご存知ですか？

- 酸化還元電位
- 標準電極電位
- ギブス(Gibbs) エネルギー
- 標準水素電極
- 銀塩化銀Ag/AgCl電極

水の性質をいくつか紹介

水のMD計算 (名古屋大学大峰研究室)



10^{-12} 秒以上にわたって存在する安定構造はない

水の融点と沸点

- ☑ 同族の化合物に比べて著しく高い。
- ☑ 強い水素結合のネットワークが存在するから。

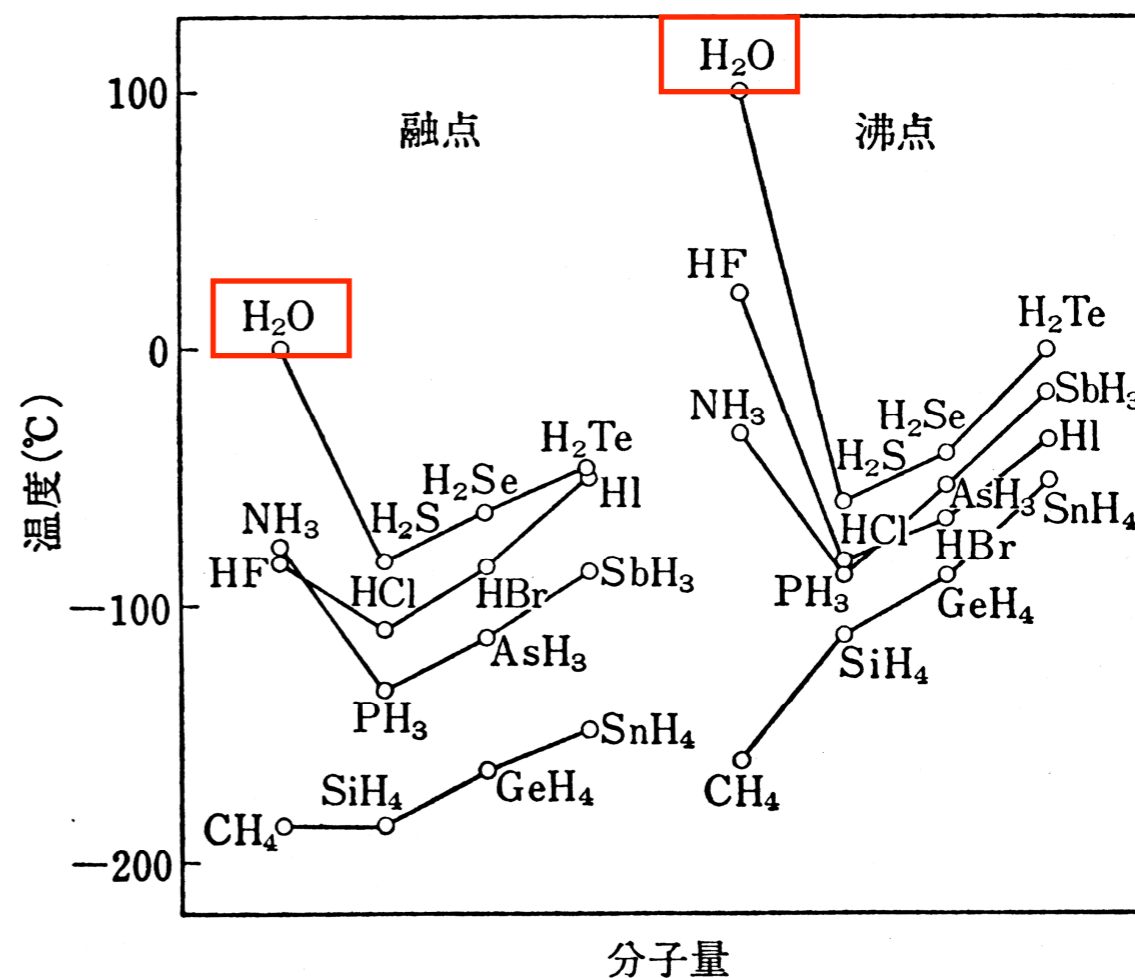


図 3.1 同族列元素に属する水素化合物の融点と沸点 (Pauling, 1960)

^{17}O -NMRは中性付近のpHの指標である

- ☑ NMRの線幅は、pH7付近ではpHに敏感に依存する。
- ☑ 微量のNaOH, KOHを加えて実験。炭酸ガス濃度を変えても同じ結果。
- ☑ クラスタとは無関係。

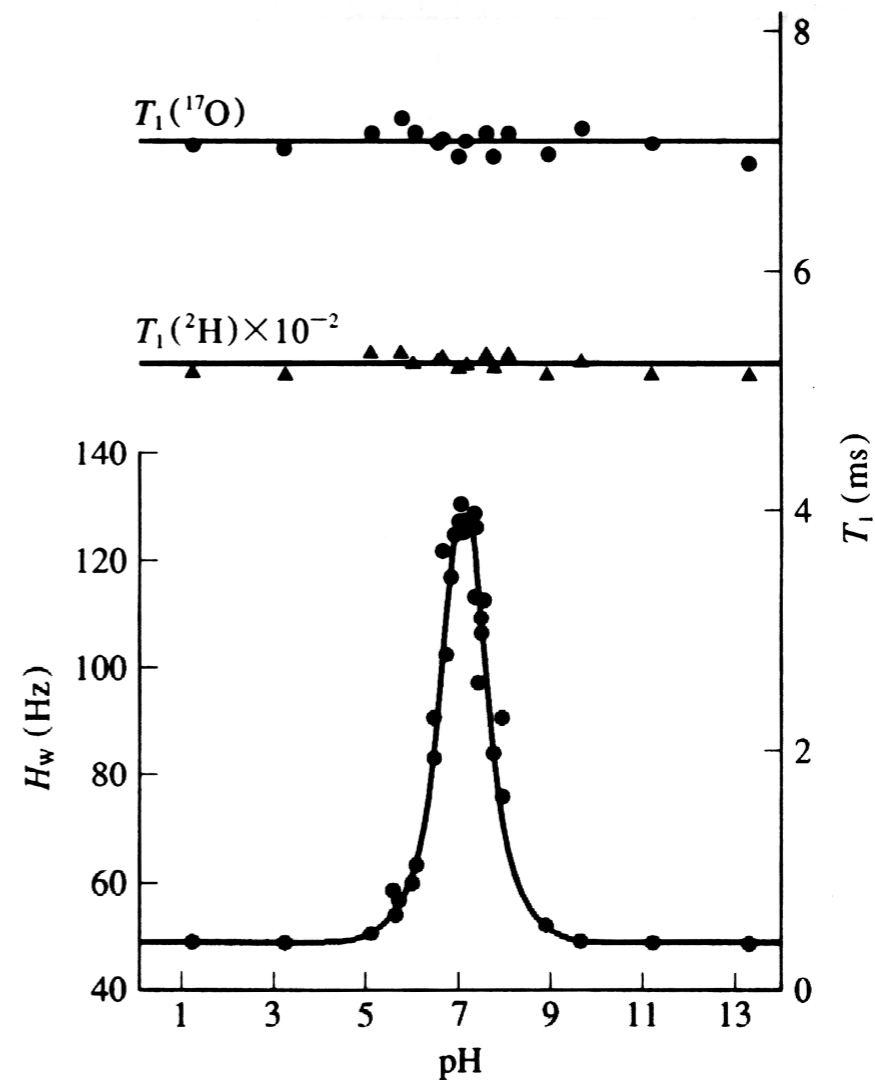
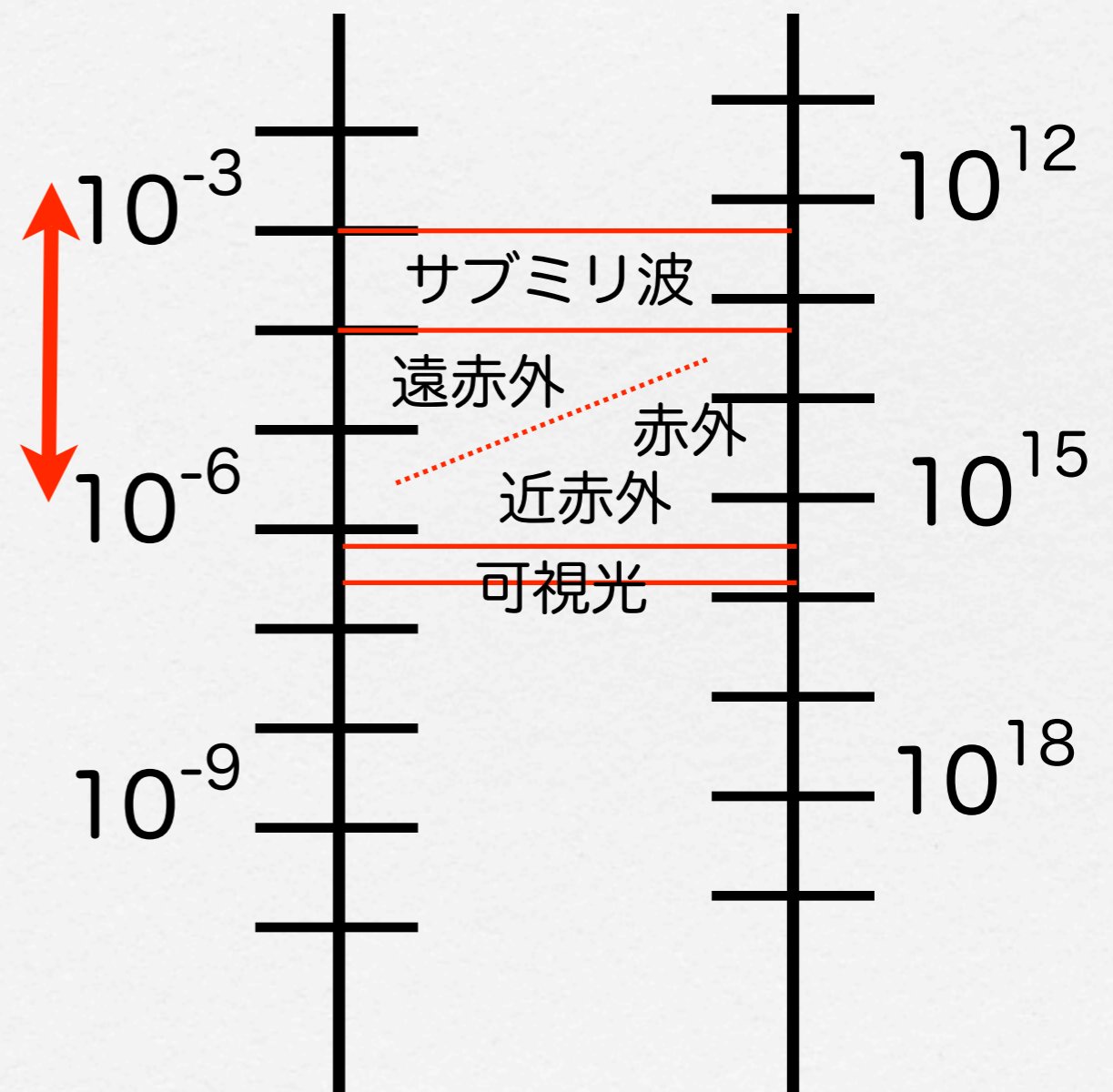


図 4.10 水の ^{17}O スペクトルの半値幅 H_w , ^2H と ^{17}O の T_1 と pH の関係 (25 °C)
(大河内正一, 石原義正, 荒井強, 上平恒, 水環境学会誌, 16, 411, Fig. 3 (1993))

宣伝の遠赤外線＝赤外線である

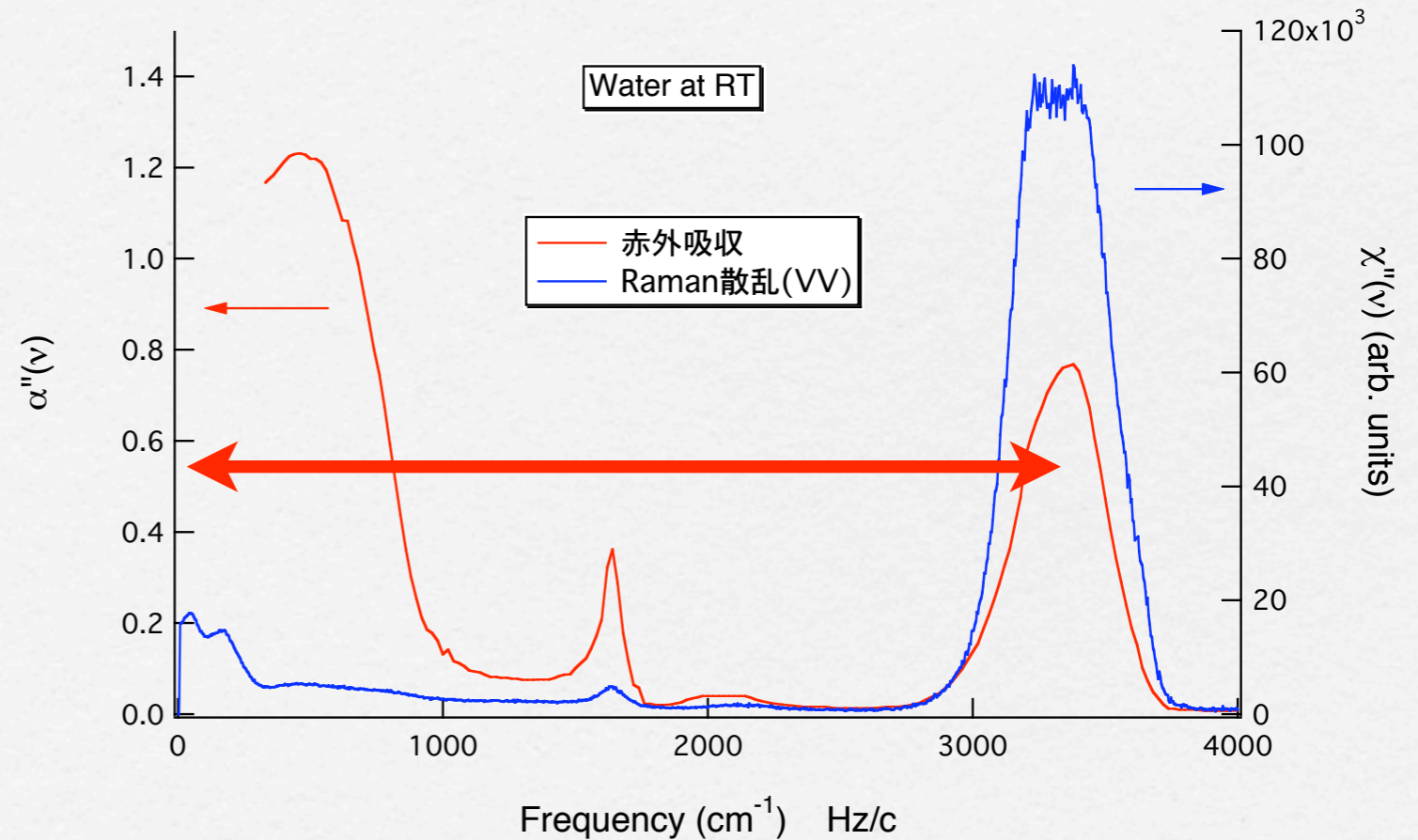
- ☑ 遠赤外線協会の定義 (3~3000 μm) には、赤外線のほとんどが含まれる。むしろ単に赤外線と呼ぶべき。
- ☑ 100°C以下の物体から出る (遠) 赤外線の影響は、通常は考慮する必要はない。温度のみ問題にすべき。

波長(m) 周波数(Hz)



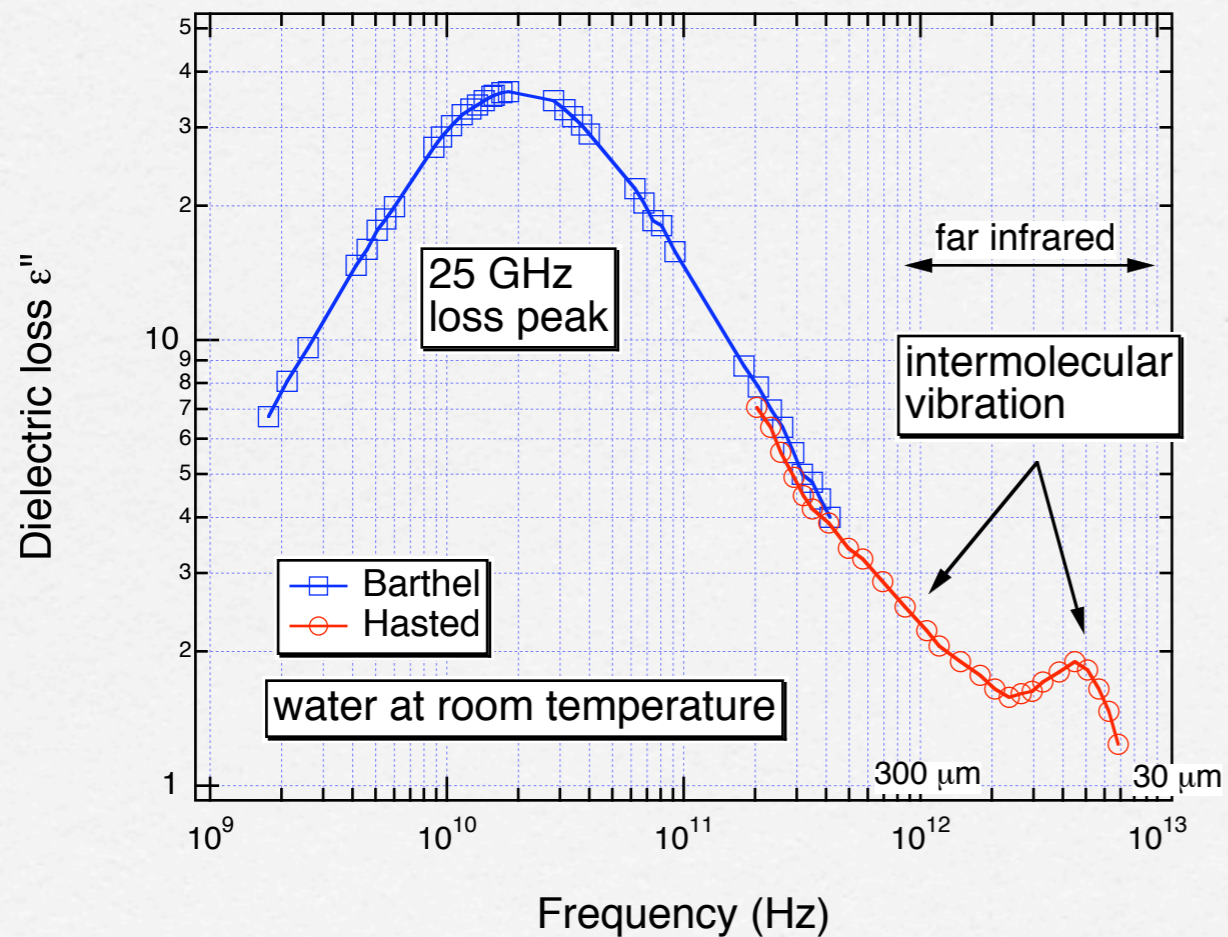
水と電磁波の相互作用

- ☑ 遠赤外線が相互作用する相手は分子内及び分子間の振動である。
- ☑ 振動モードにエネルギーが吸収されると、若干温度が上がるだけ。
- ☑ 物質としての変化は起きない。「活性化」も期待できない。
- ☑ 育成光線として働くとしたら、相手が生物の組織のように複雑な場合に何らかの刺激となっている可能性がある。

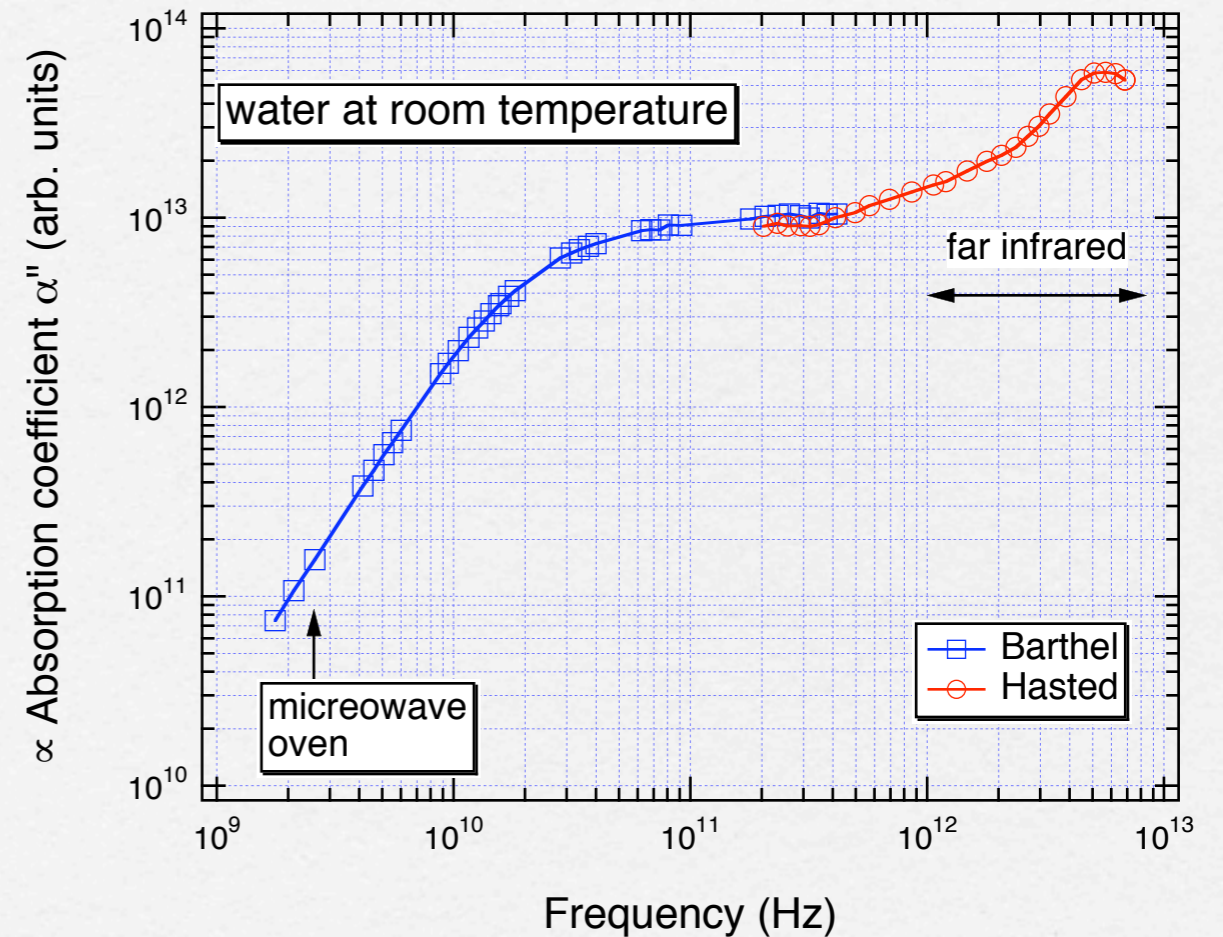


遠赤外領域での水の電磁波吸収

誘電損失



吸収係数



J. B. Hasted et. al, Chemical Physics Letters 118(1985) 622-625

J. Barthel et. al, Chemical Physics Letters 165(1990) 369-373

電気化学の基本的な話

水の電気分解

「電気化学」 渡辺正 他著, 丸善

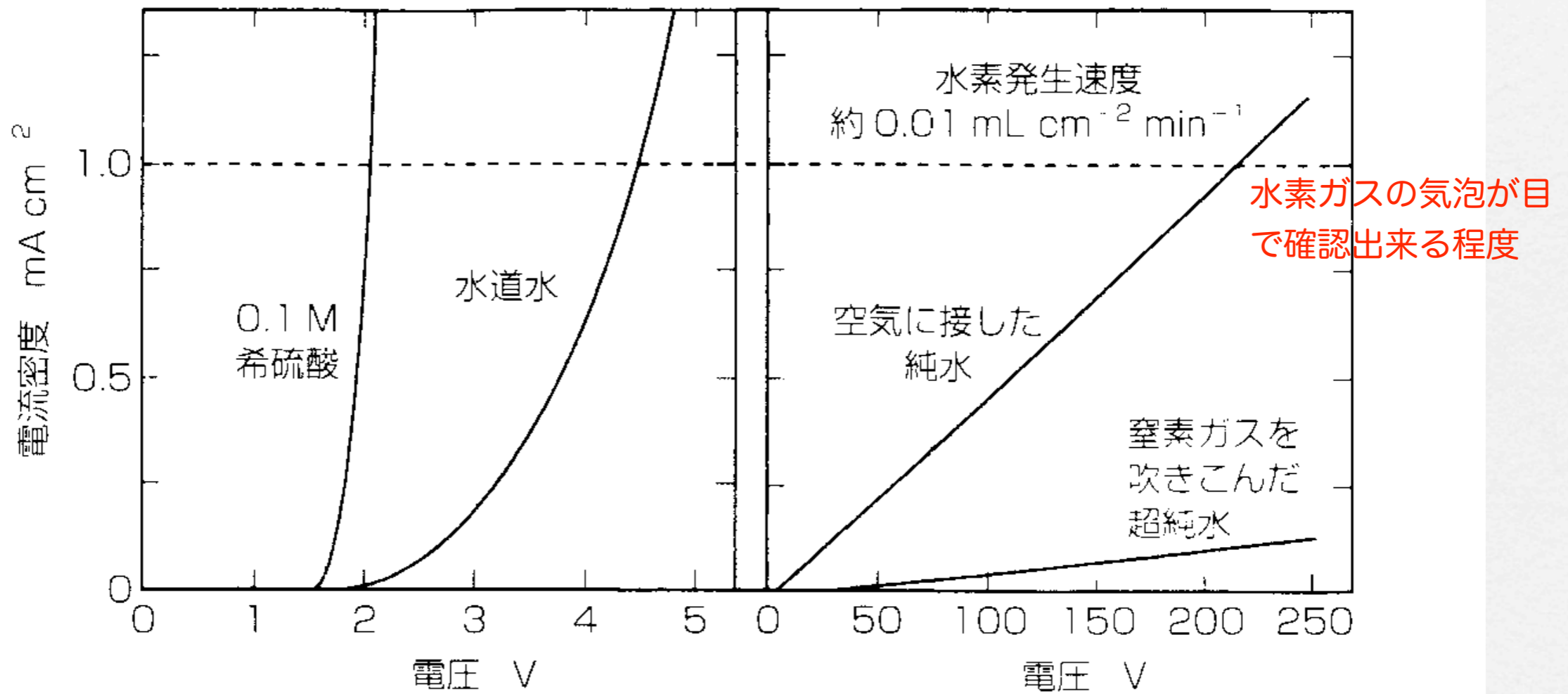
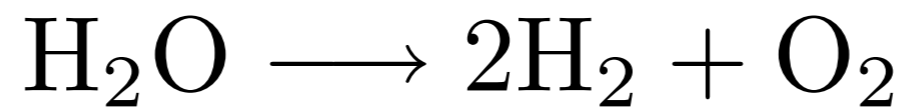


図 1.1 水を電解したときの電圧と電流密度の関係



水の電気分解

- どんな水も水素と酸素に分解できる
- 1.23V以下なら水は電気分解できない
- 電気分解を確認するのに，希硫酸：2V，水道水：4.5V，純水(0.2M Ω cm)：200V，純水(16M Ω cm)：2000V（分解前に放電）
- 電流－電圧の関係が，希硫酸と水道水は曲線，純水は直線

希硫酸に1Vかけると・・・(1)

- 電気分解はまだ起きない
- 電極表面に電気二重層ができる（陽極付近は HSO_4^- が，陰極付近は H^+ が少し多くなる）
- 電気二重層の厚みは水分子3つ分程度 (10 \AA)
- かけた電圧のほとんどが 10 \AA にかかるので，電場の強さは $10^6 \sim 10^7 \text{ Vcm}^{-1}$
- 電圧が陰・陽極それぞれにどう分配されるかは測定できず計算もできない。

希硫酸に1Vかけると・・・(2)

- 水分子やイオンの熱運動：1秒で0.1mm程度位置を変える。
- 電気エネルギー $\Delta E \times Q$ は電極表面に集中（電解質があるとより集中しやすくなる）
- 電気力を感じるイオンは電極表面のものだけ。
- 電極の帯電は，白金原子20個当たり1個程度（界面の容量 $10 \mu\text{Fcm}^{-2}$ ，白金原子が全部帯電したときの予想値 $200 \mu\text{Fcm}^{-2}$ ）

電気分解が起きると・・・

- 電圧を上げると，溶媒・溶質・電極のうち何かが陽極に電子を渡し，別の何かが陰極から電子をもらう
- 陽極付近の溶液は正電荷が増え，陰極付近の溶液は負電荷が増える
- 電荷のかたよりを打ち消すために陰イオン→陽極，陽イオン→陰極
- 全体として電流が流れる

電解反応の基本

- ☑ 電子のやりとりは、必ず物質の変化を伴う
- ☑ 金属電極は電子伝導体、電解液はイオン伝導体（だから、電子が電解液の中に出てくることはない。還元水より、むしろ磁気活水器の説明での「水の中に電子が飛び出てくる」といったものに騙されないための知識）
- ☑ 物質固有の酸化・還元されやすさと、物質の濃度によって、主な反応物が決まる

水の電気分解

- 陽極（酸素発生） $2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$
- 陰極（水素発生） $2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^- + 2\text{e}^-$
- O-Hを切る，電極表面でOやHが拡散，O=O結合やH-H結合が生じるというプロセス。それぞれの段階で活性化エネルギーが必要で，電圧を必要とする。
- フリーラジカルも同時に微量生成するが短寿命である。

化学変化とエネルギー(1)

例：水素と酸素から水ができる



- 標準状態のエンタルピー変化（反応熱）を ΔH° と書く。（生成系から原系を引く）
- $\Delta H^\circ < 0$ は発熱反応。この向きに反応が進む。
- 粒子の集合状態の指標をエントロピー S で表す。 $\Delta S > 0$ の向きに反応が進む。

化学変化とエネルギー(2)

- ☑ エントロピー S の次元は JK^{-1}
- ☑ ギブスエネルギー： $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$
- ☑ 反応は ΔG° が減る向きに進む
- ☑ 例の場合は、気体 1.5mol (36750 mL)が水 1mol (18mL)になるので、 $\Delta S^\circ < 0$ 、 $\Delta G^\circ = -237.13\text{kJ}$
- ☑ $-\Delta G^\circ$ が、化学変化で利用できるエネルギーである(これが、物質本来のエネルギーである。宣伝に出てくる「水本来のエネルギー」などという言い方は変で、物質として水である限り、 ΔG° を指標にするとすべて同じである。他に何がどの程度入っているかを問題にすべき。))

エネルギーの基準を決める

標準生成ギブスエネルギー $\Delta_f G^\circ$

化合物の $\Delta_f G^\circ$

標準状態で最も安定な単体(H_2 , C, N_2 , O_2 , ...) から化合物
1 molを作るのに必要な仕事

酸素と水素から水を作るときの ΔG° は水 (液体) の $\Delta_f G^\circ$ に等しい。

水溶液中のイオンの $\Delta_f G^\circ$

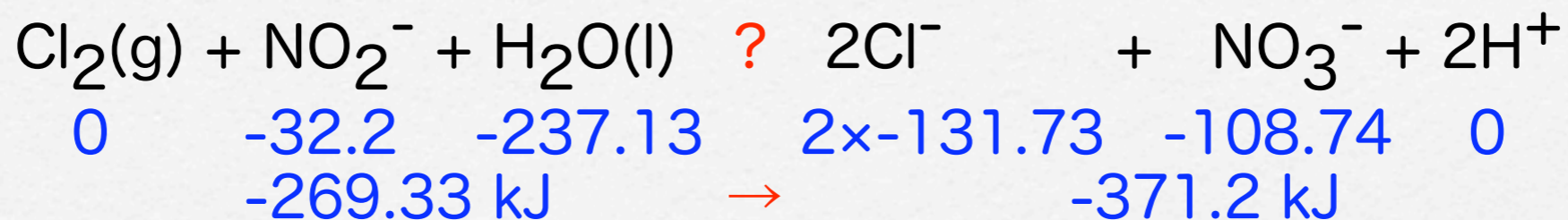
1種類のイオンだけを含む溶液は作れない (KClとNaClの熱力学データから K^+ と Na^+ の $\Delta_f G^\circ$ 差は計算できても, それぞれのイオンの $\Delta_f G^\circ$ はわからない)

水素イオン H^+ の $\Delta_f G^\circ = 0$ とし, 他のイオンの $\Delta_f G^\circ$ を相対値で表す

$\Delta_f G^\circ$ の使い方



反応の向きを決める(値は化学便覧より)



ある物質の $\Delta_f G^\circ$ がわかってても、全体の反応

がわからないと、反応の向きはわからない

(水以外の何かを想定していたとしても、宣伝に出てくる「(水本来の) エネルギーを与えた・取り戻した」といった表現にはほとんど意味がない。具体的にどういう化学反応なのか特定する方が先である。)

標準電極電位 E°

水素イオンと水素の電子授受平衡（平衡だから両辺のエネルギーは等しい） $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2$

つりあいの条件：
$$2\Delta_f G^\circ(\text{H}^+) - 2FE^\circ = \Delta_f G^\circ(\text{H}_2)$$

2molの電子の持つエネルギー $-2FE^\circ$

（但し電子が居る場所のエネルギー E° ，ファラデー定数 F ）

水素イオンと水素の平衡を成り立たせる電子の電位を原点とする。

酸化還元電位とは

- 標準電極電位の別名
- 簡単なものは、化学便覧などの定数表に出ている（半反応式）
- 金属イオンの場合はイオン化傾向の指標
- 理論値と測定値は、濃度によってずれる（熱力学量から得られた理論値は、濃度、分圧が1M, 1atmで、粒子間にいっさい相互作用がない仮想的な状態での量だから。200mV以下のずれでおさまることが多い）
- E° 値が200mV以上違うなら、酸化力・還元力の序列を議論しても大丈夫

標準電極とは？

- 陽極と陰極の電位の振り分けは不明
- 全体の電位が変わったとき，変化が一方の電極だけで起きてくれれば話が簡単に
- 基準電極を使う（電場を感じたときに電荷がすぐに動いて変化を打ち消してくれるもの）

標準水素電極, 銀塩化銀電極

- 標準水素電極(SHE) : pH0.0の溶液に白金線を入れ, 1atmの水素を吹き込む **定数表はこれを標準としている**
- 銀塩化銀電極(Ag/AgCl) : 表面がAgClの銀線を, Cl^- を含む水溶液に浸す **市販の装置で使われている**
- 塩橋を介して測定したい溶液につなぐ

基準電極間の補正

- SHEに対する Ag/AgCl電極の電位は約 +200 mVである。
- 市販の装置で測定した場合, vs. SHEの値に直すには, 200 mVずらす必要がある

酸性溶液中での水素発生

- H_3O^+ が電子を受け取り，水と吸着水素原子ができる
- 次の1電子還元に同期して H_2 ができるか，別々にできた吸着水素原子が金属表面を移動して合体， H_2 になる
- 中性からアルカリ性の場合の詳細は，反応物は水だが原子レベルではまだ不明

水素発生と水素化物の $-\Delta_f G^\circ$

- (金属)M-H結合が弱い→最初の吸着水素原子ができない
- M-H結合が強い→水素分子がなかなかできない
- ほどよいM-H結合のとき最も水素が発生する。(白金がよい)

電解水の宣伝を読み解く

酸化還元電位は水の指標に使えない(1)

- 測定値は多種類の不純物の電子授受平衡の値を合わせたもの
- 希薄な水溶液（＝飲料水）では，不純物の変動で測定結果も変動(100 mV程度は簡単に変わる)
- 水が別のもの（唾液，胃液，お茶，コーヒー等？）に混じったとたん，酸化還元反応は終了，別の状態に落ち着く
- 飲料水は希薄な水溶液だから，不純物が当量反応すると無くなってしまふ

酸化還元電位は水の指標に使えない(2)

- 反応相手がラジカル（活性酸素等）の場合は、寿命が短いので、電位の比較で議論しても、普通に水を使うという点からは無意味。
- ある不純物組成の水の酸化還元電位が低かったとしても、飲んだ後、細胞内の活性酸素発生場所まで組成が保たれたまま到達することはない。

活性水素説を評価する(1)

- 水素原子は不安定，分子になると安定
- 水素原子が存在するとしたら，金属水素化物 MH として存在する (cf. 電気分解のメカニズム)
- 水素化物の水素を活性水素と呼ぶ必要はない
- MH は金属周囲の水素分子と平衡になっているはずだから，周りの水素分子がいなくなった場合は水素を分子として放出するか，別の物質の水素化物を作るか，MH として安定に存在するか ($\Delta_f G^\circ$ による)

活性水素説を評価する(2)

- 水素分子の濃度変化でも酸化還元電位は変化する（水素電極なんてものがある通り・・・）
- 活性酸素のスキャベンジャーになるためには、金属粒子にHが取り込まれたまま、周りに水素ガスがなくてもHを保持し、金属粒子が体内に吸収され、運搬されて、活性酸素生成部位まで到達することを示す必要がある。
- 水素保持・金属粒子吸収の直接証拠が出るまで、判断保留にすべき。

トルマリン処理の誤解について

そもそも . . .

トルマリン（電気石）とは

焦電体（誘電体，絶縁体），電氣的に自発分極を示す

圧電素子及び温度センサとして利用

研究は多数あるが，水との相互作用を扱ったものは論文3つだけ。マイナスイオンについてはまともな文献無し。

誤解のもとになった論文

もともとは、単にpHを変える話である

久保哲次郎「電気石が作る水の界面活性」、固体物理
24(1989)1055-

Nakamura, T. and Kubo, T. : Tourmaline group crystals
reaction with water, Ferroelectrics 137(1992) 13-31

Nakamura, T., Fujishira, K., Kubo, T. and Iida, M. :
Tourmaline and lithium niobate reaction with water,
Ferroelectrics 155(1994) 207-12

Nishi, Y., Yazawa, A., Oguri, K., Kanazaki, F. and Kaneko, T.
: pH self-controlling induced by tourmaline, J. Intell. Mater.
Syst. Struct. 7(1996) 260-3

誤解の内容

- ☑ トルマリンによる水処理を流行させた原因は、久保哲次郎氏の「固体物理」掲載の報文による（「固体物理」は学術雑誌だが判断を誤ったか？）
- ☑ 久保氏の主張
電気石は自発分極している→正・負の電極間に電位が発生→微弱電流が流れ続けて水が電気分解される→水が界面活性などの効果を示す、塩素臭を減少させるなど。
- ☑ 静電現象によって生じた電位を、電流源になると誤解したのがそもそもの原因。トルマリンは絶縁体だから、電流が内部を流れないので、久保氏が考えた電気分解は起きない。これ以外にも、酸化数が変わらないのに酸化還元反応が起きたと主張するなど、誤りが多すぎる。

「マイナスイオン水」を測るー1

- ☑ トルマリン20.0 g, 備長炭20.0 g, トルマリン及び備長炭 各20.0 gをそれぞれ250 mL ポリ瓶(PP製)にはかり採った後、MilliQ水 200 mLを加え、良く攪拌した。表面積を増やすため、試料は粉末状にして用いた。
- ☑ 室温下約1時間放置後、平均孔径 $0.45\mu\text{m}$ のメンブランフィルタを用いる過し、そのろ液を測定した。
 - ☑ Na, K, Ca, Mg: 原子吸光光度法
 - ☑ Al, Si: ICP発光分光分析法
 - ☑ Li^+ , F^- , Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , SO_4^{2-} : イオンクロマトグラフィー
 - ☑ CO_3^{2-} : 全有機炭素分析計
 - ☑ B: ICP-AES

「マイナスイオン水」の成分分析結果

単位：mM 大阪府立産業総合研究所 中島陽一博士による

	トルマリン	備長炭	トルマリン+備長炭
Li	0.02	-	0.02
Na	0.37	0.01	0.45
K	0.31	0.2	0.52
Mg	0.09	0.04	0.13
Ca	-	0.1	0.01
Al	0.03	0.01	0.03
Si	0.05	-	0.06
B	0.48	-	0.44
C	0.4	0.4	0.6
F	0.09	-	0.08
Cl	0.01	0.01	0.01
SO ₄	-	0.01	0.01
NO ₂	0.01	-	0.01
NO ₃	0.02	-	0.02

「マイナスイオン水」を試薬で再現

	pH	ORP vs. Ag/AgCl (mV)
トルマリン	9.8	205
備長炭	9.6	202
トルマリン+備長炭	9.9	196
モデル水溶液	9.4	234

- ☑ モデル溶液の組成は、0.4 mM HNaCO_3 , 0.3 mM KOH , 0.48 mM H_3BO_3
- ☑ ナトリウム, カリウム, 炭酸, ホウ酸でおよその調整が可能
- ☑ ORP (酸化還元電位) は測定のために100mV近く動くので, 水の評価基準として使っても無意味。希薄な溶液 (たとえば飲料水など) での変動が大きい。
- ☑ このときの水道水の測定値560mV

トルマリンに関する注意

- 空気の「マイナスイオン」を出すために、放射性同位元素を含むものが使われ始めた
- 部屋の隅に石を置いておく程度なら比較的危険は少ない
- 間違っても水処理に使った場合、元素によっては、代謝経路に入って、長期間体内で蓄積され、被爆の可能性がある

健全な浄水器・活水器

ビジネスのために

科学リテラシーの視点から

信じたがる脳

- 「Aの後にBが起きる」を認識したら、脳は因果関係を信じる。**脳の基本的性質**
- 真実かどうかに関係なく信じる
- 脳の構造自体は、狩猟・採集生活の頃から変わっていない
- 生存には有利な性質
- しかし、そのままでは騙されるので、チェックすることが必要 (cf. 体験談だけで商売するやり方は一向に減らない)

「信じたがる脳」とつき合う

- 「信じたがる脳」が認識した因果関係と、自然観察の積み重ねを一致させるものが科学である。
- 再現性をチェック、対照実験、2重盲検など。暗示や主観によるバイアスを取り除くことが重要となる。
- もしかしたら、科学は、脳本来の性質に逆らうもので、ちょっとしんどいものかもしれない。

科学の現場：誤りをチェックするしくみ

- 新しい発見
- 同僚や仲間と議論
- 学会発表（この段階ではまだ業績ではない）
- 学術雑誌に論文投稿（専門家の追試が可能な情報を記載することが必要条件）
- レフェリーによる査読（匿名），審査にパスしたら学術雑誌に掲載され，業績となる。リジェクトの場合もある。
- 直接・間接の追試。歴史による評価。

病的科学(pathological science)

- プロの研究者が間違いを発表，研究者の業界を巻き込んで2分する騒ぎになることがある
- 業界だけで騒ぎが収まる（例：ポリウオーター）
- 社会を巻き込む場合（例：常温核融合）
- 論文発表のプロセスを経していないものは危険。特に，プレスリリースが先行したり，特許を理由に実験の詳細が隠されて追試が不可能な場合など（常温核融合はこのパターン）
- 水の場合の例：NMRによるクラスター測定

論文の構造：実験の場合

- ☑ 要約
- ☑ イントロダクション これまでの成果とその分野の様子
がわかる
- ☑ 実験（材料，条件，装置，方法など）
- ☑ 結果 装置の改良等がなされてより精密になることはあるが，
間違っていないければ後まで残る
- ☑ ディスカッション モデルの提案などをする。研究が進
めばいつ変わるかわからない。
- ☑ 結論 ディスカッションを含む部分は変わる可能性あり。実験
結果自体は残る。

混乱しないために

- これまでの科学の成果と矛盾するなら，実験的証拠が出るまで判断保留
- 極端な主張には決定的な証拠が必要
- 学術論文と追試の状況をチェック。1次資料にたどりつけるか？
- 論文の読み方：結果と議論や結論の間のギャップに注意。議論や結果は検討対象である。
- 「なんちゃって学者」は論外（特にマスコミによく登場する）
- 言論と出版は自由。特許は間違いでも出せる。

水は余分な機能は持たない

- 水が大事であることは事実だが、通常の生理学的意味以上のものではない
- 水そのものが機能を持つのではないし、持たせることもできない
- 機能は、水にどんな化学物質がどれだけ入っているかで決まる。水以外の物質の性質にほかならない。