

自然界における同位体変動と原子量の不確かさ



谷水 雅治

1 はじめに

質量の単位であるキログラムは、キログラム原器を基準としてきたが、2019年の改定により、プランク定数を基準とした値に変更されたことは本誌でも紹介されている¹⁾。一方、元素の原子量は1961年に「質量数12の炭素 (¹²C) の質量を12 (端数なし) としたときの相対質量とする」と決められた。今回の質量単位の改定では、物質量の基準単位モルはアボガドロ定数を用いて再定義されたことにより、従来の1モルの¹²Cが0.012 kgという定義は、不確かさを持つ量となった。ただしその相対不確かさは10⁻⁹未満であり、ほとんどの計測において無視できるとともに、原子量の定義自体に変更はない。それでは、ほとんどの場合、化学分野の基礎定数として利用されている原子量には、どの程度の不確かさが付いているのだろうか？ IUPACは2年ごとに原子量の改定を行っており、その改定作業で近年重要となっている、元素の安定同位体の自然界における同位体存在度の変動について解説する。

2 原子質量と同位体存在度

現在の原子量定義では、元素の原子量はそれぞれの元素の各安定同位体の原子質量と同位体存在度から決定される。元素Eの原子量 $A_r(E)$ は、各安定同位体ⁱEの原子質量 $A_r(^iE)$ と同位体存在度 $x(^iE)$ を用いて

$$A_r(E) = \sum [x(^iE) \cdot A_r(^iE)]$$

で表される。したがって、原子量表に記載されている各元素の原子量の値は、一つの安定同位体のみからなる単核種元素と、複数の安定同位体が存在する元素では、その元素を含む物質の起源や処理の仕方などによって変わり得る。

表1に示したのは、IUPACが2000年と2009年にまとめた原子量表のうち、第三周期元素の原子量を抜粋したものである²⁾³⁾。2000年の値では、原子量の数値をみると、陽子数つまり原子番号が偶数と奇数の場合で、有効数字の桁数に傾向があることが分かる。これは、安定同位体がひとつしか存在しない単核種元素のほとんどは

表1 IUPACから2000年と2009年に発表された原子量のうち、第三周期を抜き出して比較したもの

原子番号	元素記号	Review 2000			Review 2009		
		原子量	脚注		原子量	脚注	
11	Na	22.989770(2)			22.98976928(2)		
12	Mg	24.3050(6)			24.3050(6)		
13	Al	26.981538(2)			26.9815386(8)		
14	Si	28.0855(3)		r	[28.084; 28.086]		
15	P	30.973761(2)			30.973762(2)		
16	S	32.065(5)	g	r	[32.059; 32.076]		
17	Cl	35.453(2)	g	m r	[35.446; 35.457]		m
18	Ar	39.948(1)	g	r	39.948(1)	g	r

括弧内の不確かさは有効数字の最後の桁につけられる。脚注はそれぞれ、異なる理由により不確かさの範囲内に入らない例外が存在する元素 (g, m), 自然界での同位体組成変化が大きい元素 (r) を示している。

原子番号が奇数の元素であり (より正確には質量数が偶数と奇数の場合に応じて許容できる安定同位体の数が異なる)、これらの元素の原子量は、安定同位体の原子質量がそのまま原子量となるため、小さな不確かさが付いている。一方、複数の安定同位体が存在する元素は、同位体存在度に付随する不確かさが原子量の有効数字桁数を律則する。これには、同位体存在度が正確に決定しにくい場合と、天然での同位体存在度の変動が大きい場合がある。

2009年の原子量改定で大きく異なるのは、10元素について原子量が範囲で示されていることであり、第三周期の元素では、Si, S, Clが該当する。この改定により、知られているすべての試料の原子量が変動範囲内に含まれるように示され、原子量は一定でないことを明確にした。この変動範囲のなかで、試薬に含まれる元素の原子量の値の分布は元素によってさまざまであることから、変動範囲の中間点を原子量の値とすべきでないこと、変動幅の半分を不確かさとして表記すべきでないこと、などのいくつかの注釈が書かれている。なお、最新の日本化学会が出版する原子量表 (2023) では、14元素の原子量が変動範囲で示されている。

3 誘導結合プラズマ質量分析法を用いた同位体存在度の測定

複数の安定同位体が存在する元素の原子量の決定には、同位体存在度の正確な測定が必要であるため、質量分析装置を用いた同位体比測定が不可欠である。しかし、質量分析装置には、装置内での同位体差別効果を含めたさまざまな要因のため、試料そのものの同位体比 r を求めることができない。質量分析装置により得られた測定値である同位体比 R と r との間には単純には、

$$R = K \cdot r$$

で表される関係式がある⁴⁾。真の同位体比 r を求めるには、両者の間の係数 K を決定する必要がある。この補正係数 K を決めるためには、同位体存在度既知の校正用試料が必要であり、そのために、一つの安定同位体のみを高度に濃縮した物質 (スパイク) から作製した溶液を複数混合する、ダブルスパイク法が利用されている。

Natural Isotopic Variation and Uncertainty of Standard Atomic Weight.

一つの安定同位体のみを含む物質では、単核種元素と同様に秤量値と原子質量の厳密な対応関係からモル量が正確に算出できるため、そのようにして作成した溶液を複数混合した溶液では、同位体比 r が計算から求められ、測定値 R との関係から、 K を決定することができる。この補正係数 K を実際の元素の同位体比測定に適用し、測定値 R' から真の値 r' を求める。

このような補正法は、従来から表面電離質量分析法 (TIMS) を用いて実施されているが、測定中に K の値が時間とともに変化する性質をもつため、校正試料と実試料の間の測定条件を正確に合わせる必要があった。これに対して、誘導結合プラズマ (ICP) をイオン源とする二重収束型の同位体分析用質量分析装置では、真値 r と測定値 R の差である補正係数 K の大きさ自体は TIMS の場合よりも大きいものの、 K の値の時間的な変動が小さいために、とくに自然界での同位体存在度の変動の把握に威力を発揮している。その成果のうち、筆者の知る代表的な報告としては、マグネシウムの同位体標準物質である NIST-SRM 980 (金属 Mg 粉末) の容器中での同位体的不均質性の発見や⁵⁾、亜鉛の高純度精錬の過程での大きな同位体分別の報告などがある⁶⁾。

4 自然界での元素の同位体存在度の変動幅

自然界での安定同位体存在度の変動は、放射壊変に由来するものを除けば、基本的には同位体平衡反応と動的な同位体分別によって引き起こされる。従来は重元素については、その変化は小さいとされていたが、原子量が変動幅で表された 10 元素の中にタリウムが含まれているように、重い元素でも変動範囲で原子量が表されるほど、自然界のなかで同位体変動が起こることがある。同位体平衡反応における同位体分別係数 α は同位体の質量数 m に対して以下の式で示される⁷⁾：

$$\ln \alpha = \frac{1}{24} \cdot \left(\frac{h}{2\pi kT} \right)^2 \cdot \Delta a \cdot \frac{\Delta m}{m^2}$$

ここで、 h と k はプランク定数とボルツマン定数、 T は化学反応のケルビン温度、 Δa は反応の両辺における結合エネルギーの差である。もしも標準状態において、 Δa 項が周期表の元素すべてで一定の場合、 α は $\Delta m/m^2$ 変化に応じて、質量数に伴って単純減少するはずである。しかし実際には、 Δa 項が元素の反応前後の化学種変化によって異なることにより、重元素においても一定の分別が認められる。とくに、酸化還元反応を伴う反応では、 Δa 項が大きくなるため、単純な傾向との間にずれが生じる (図 1)。自然界で各元素がどのような化学種で存在し、どのような化学反応が起こっているか、元素ごとに置かれた状況が違うことが、重元素のタリウムについても、原子量が変動幅で表記されることとなった理由である。

原子量の不確かさが 0.015 % を超える元素として、1980 年代の終わりには 16 元素が挙げられており⁴⁾、技術的には、イオン化しにくい、理想的なダブルスパイク法が適用しにくい、などの要因があった。その後の分析装置の発展により、原子量数値の不確かさは小さくなる一方で、元素の同位体存在度の自然界でのわずかな変動幅も検出できるようになっている。このことは、複数の安定同位体が存在する元素の原子量の不確かさは、同位

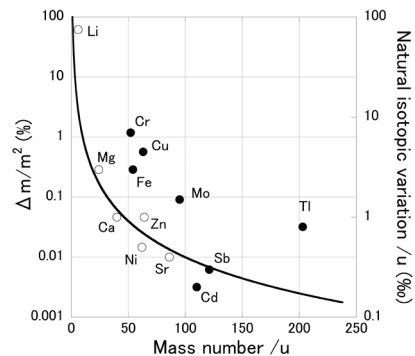


図 1 自然界での同位体変動幅の元素ごとの報告値 (右軸) と相対質量差 (左軸) と質量数との関係を示すグラフ

白丸は酸化数変化がない元素、黒丸は複数の酸化数が自然界で存在する元素 (谷水 (2011)⁸⁾ をもとに改変)。同様の試みが Wiederhold (2015)⁹⁾ などでもなされている。

体存在度の自然界での変動幅から計算される原子量不確かさよりも小さくできないことを示している。さらにいえば、市販試薬の各原料にどれだけの同位体存在度の不確かさ、つまりは原子量の不確かさが存在するのかを評価しないと、試薬の正確な分子量が決定できない。このような有効数字の不確かさが実際に必要な計測はほとんどないため、日本化学会原子量専門委員会では、実効的には十分な 4 桁の原子量を独自に出版している。それでも原子量を化学分野の基礎定数として信頼度高く扱えるよう、IUPAC 原子量および同位体存在度委員会では 2 年に一回、原子量の改定作業を行っている。日本化学会原子量専門委員会でも、その報告を受けて原子量表を毎年出版しており、ホームページから閲覧することが可能となっている。

文 献

- 1) 倉本直樹：ぶんせき (bunseki), **2019**, 193.
- 2) J. R. de Laeter, J. K. Böhlke, P. de Bièvre, H. Hidaka, H. S. Peiser, K. J. R. Rosman, P. D. P. Taylor : *Pure Appl. Chem.*, **75**, 683 (2003).
- 3) M. E. Wieser, T. B. Coplen : *Pure Appl. Chem.*, **83**, 359 (2011).
- 4) J. R. de Laeter : *Mass. Spectrom. Rev.*, **11**, 193 (1992).
- 5) J. Vogl, W. Printzkow, P. Klingbeil : *Anal. Bioanal. Chem.*, **380**, 876 (2004).
- 6) M. Tanimizu, Y. Asada, T. Hirata : *Anal. Chem.*, **74**, 5814 (2002).
- 7) J. Bigeleisen, M. G. Mayer : *J. Chem. Phys.*, **15**, 261 (1947).
- 8) 谷水雅治：地球化学, **45**, 129 (2011).
- 9) J. G. Wiederhold : *Environ. Sci. Tech.*, **49**, 2606 (2015).



谷水 雅治 (TANIMIZU Masaharu)

関西学院大学生命環境学部環境応用化学科 (〒669-1337 兵庫県三田市学園 2-1)。名古屋大学大学院理学研究科博士 (後期) 課程修了。博士 (理学)。《現在の研究テーマ》高精度同位体分析による元素の地球表層での物質循環の定量的把握。《主な著書》“質量分析活用スタンダード” (分担執筆)。(羊土社), (2023)。《趣味》サイクリング、トレッキング、古本屋 & DIY ショップ巡り。

E-mail : tanimizum@kwansci.ac.jp