

微量同位体分析の根本：同位体比とは何か

大澤崇人

日本原子力研究所 環境科学研究部分析科学研究グループ

緒言 近年、宇宙塵の分析に代表されるような微小試料中の極微量の同位体分析が盛んに行われている。同位体化学は当然同位体比を用いて議論がなされる場合がほとんどであるが、試料中の同位体の個数が極めて少なくなった場合にも同位体比という概念が正常に機能しえるかどうかは重大な問題である。今回私が行った統計学的研究では同位体比には 2 つの決定的欠陥があり、微量な同位体分析ではそれらの欠陥が無視できないこと、同位体比には試料中の目的元素の原子数に制御される不可避の潜在誤差が存在することを示し、それら適切な数学的評価方法と補正方法を示した。ここではその概要をなるべく数式を使わずに示す。

同位体比の定義

試料中に存在する原子数が極端に少なくなると、同位体比が単に同位体の数の比として表現することに矛盾が生じてくる。例えば、原子が 1001 個あり、そのうち X_1 が 1 個、 X_2 が 1000 個の場合、同位体比 X_1/X_2 を正確に 0.001 と結論してよいのだろうか。これは明らかに間違いである。ある均質で巨大な試料の場合であれば例えばそれを 1/10 に分解した試料でもほぼ同一の同位体比を持つが、極めて微小な分解片になると元の母体試料の同位体比を正確に反映している確率は小さくなる。よって、同位体比は、真の同位体比(母集団の同位体比)を反映している確率の分布函数として定義されることになる。

同位体比の欠陥 同位体比の欠陥とは①同位体比の平均が必ず真の同位体比よりも高くなること、②同位体比の分子と分母の可換性が無いこと、である。無限に

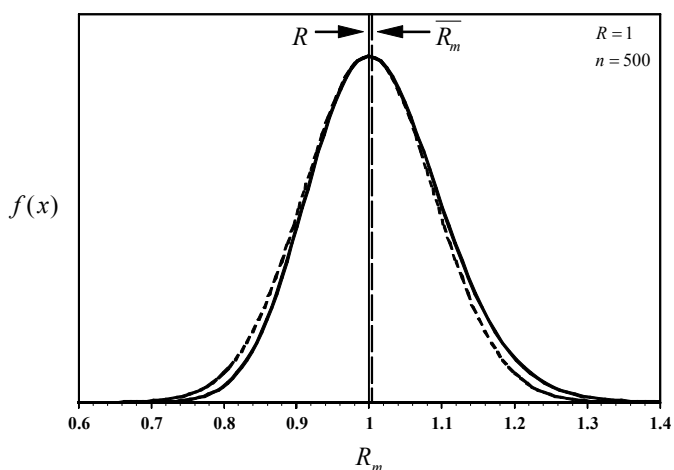


図 1 同位体比の確率分布函数の二項分布からのずれ
原子数 500、母集団の同位体比 $R=1$ の場合。実線が同位体比の分布函数、点線が二項分布。同位体比の平均は常に R より高くなる。

近い有限個の原子から構成されるある母集団（同位体比 R ）から無作為に n 個の原子を抽出する場合、 n 個の原子のうち同位体 X_1 と X_2 の数の分布関数は二項分布となり、ラプラスの定理から正規分布近似が可能である。しかし、同位体比 (X_1/X_2) は図 1 に示すように二項分布にならず、その平均は必ず母集団の同位体比（求めるべき真の同位体比）よりも高くなってしまふ。つまり、確率的に試料中の同位体比は真の同位体比よりも高いのである。真の同位体比からのずれは試料中の原子数と母集団の同位体比に依存しており、同位体比を 1 よりも高く設定することによって劇的に増幅される。 n が十分に大きい場合、同位体比の確率密度分布関数から計算される同位体比の近似平均は

$$\overline{R_m} \approx R \left(1 + \frac{1+R}{n} \right)$$

で示される。一方、分子と分母の非可換性に関しては算術平均が調和平均より大きいことから明らかであり、同位体比を取り扱う上で様々な問題を発生させる。最も大きな問題は上の式からも明らかのように、真の同位体比からのずれに関係している点である。よって、同位体比は 1 より小さくなるように設定しなければならない。

何故同位体比は正規分布しないのか

直感的に解りにくいと思われるため、ここで補足的に説明する。図 2 に示すように、母集団から無作為に抽出された n 個の原子のうち、同位体 X_1 の個数 (x_1) の確率分布は二項分布となり、 n が大きくなれば限りなく正規分布に近くなる。一方同位体比の分布関数は x_1 を同位体比 (X_1/X_2) に変換

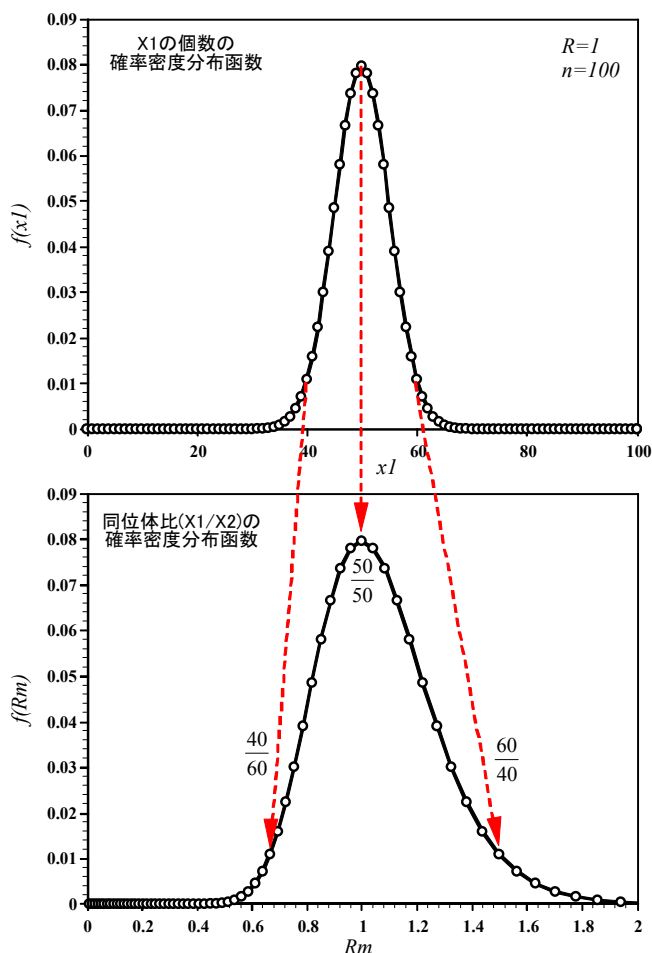


図 2 x_1 の確率分布関数から同位体比の確率分布関数への変換 原子数 100、母集団の同位体比 $R=1$ の場合。

することで得られる。すると、この場合分母となる X_2 の個数 (x_2) は x_1 が大きくなればなるほど小さくなり、結果として分布関数は右側に膨らんだ形となる。特に x_1 が大きい場合には同位体比は極めて大きな値となってしまう。母集団の同位体比からのずれはこのようにして発生する。このずれは試料がある限定された数の原子から構成されている以上絶対に避けられない。なぜならば、どれほど正確に試料中の同位体比を決定できたとしても、既に試料が母集団から抽出されてしまっているからである。つまり、母集団の同位体比 (= 真の同位体比) とは抽出原子数を果てしなく増加させた時の極限である。 n が増加することで同位体比の確率密度分布関数は限りなく正規分布に近くなり、同位体比の平均は真の同位体比と一致していくことになる。

無限個の原子から構成される母集団を設定できない理由

これも解りにくいと思われるため説明する。母集団としてあくまでも有限個の原子を設定している理由は、無限個の原子が存在した場合、母集団の同位体比を決定する方法がなくなってしまうためである。同位体比とはあくまでも 2 つの同位体の個数の比であって、同位体の数を全て数えることができなければ同位体比は決定できないのである。一見すると X_1 と X_2 を抽出する確率を設定すれば問題がないと思われるが、 X_1 と X_2 を抽出する確率はそれぞれの同位体の数を数えられなければ決定できない。数学的には無限の要素を持つ集合を考えることはできない (これは私の哲学ですが) ので、母集団は無限に近い有限個の原子から構成されなければならない。

同位体比異常の確認条件

同位体比の異常が統計的に有意であるかどうかを評価することは重要である。試料中に含まれる原子数によって制御される不可避の潜在誤差から必要最低限の原子数を見積もることには意味がある。危険率を 0.05 とした場合の同位体比異常の確認条件は幾つかの近似を用いて次式のような簡単な式で評価できる。

$$|R_n - R| > 1.645 \cdot \frac{\sqrt{nR_n(1 + R_n)}}{n}$$

ここで R_n は正常な同位体比を示している。

測定値から真の同位体比の推定

実際の測定で得られた同位体比から試料の同位体比を推定することができる。しかし、試料の同位体比は真の同位体比ではないため、問題が生じる。結論から言えばここで推定された試料の同位体比を、母集団から試料が抽出された時の同位体比の確率的平均と見なすことによって、最も真の同位体比らしい値を

以下の式で推定することができる。

$$R_{est} = \frac{-(n+1)}{2} + \frac{1}{2} \sqrt{(n+1)^2 - 2n(\bar{p}+1) + 2n\sqrt{(\bar{p}+1)^2 + 4\bar{p}R_d}}$$

ここで \bar{p} は一回の測定で検出された検出原子数、 \bar{R}_d は測定で得られた同位体比の平均である。この式から、測定誤差 S_m と潜在誤差を合わせた同位体比の全誤差は以下の式で計算できる。

$$S_{total} = \sqrt{S_m^2 + \frac{nR_{est}(1+R_{est})^2}{(n-R_{est})^2}}$$

結論

本研究は微量同位体分析において発生する極めて深刻な問題点を明らかにし、かつそれらの対策法を示した。すなわち、①真の同位体比からのずれを軽減するためには同位体比を 1 以下に設定すること、②試料中の原子数に応じた潜在誤差を考慮すること、である。しかし、①の対処方法は不完全である。よって、微量な同位体分析を行う場合は同位体比を用いるべきではなく、同位体存在度を用いるべきである。同位体存在度（例えば $X_1/(X_1+X_2)$ ）であれば真の同位体組成からの系統的なずれは生じない上、分子と分母を交換することに意味は無いので、分子と分母の非可換性を気にする必要もないからである。