

定義

以下、 ${}^6\text{C}$ の同位体存在比は ${}^{12}\text{C} : {}^{13}\text{C} = 0.989 : 0.011$ とします。これ以外の同位体も存在しますが、存在比が非常に小さいため存在しないものとして扱います。

1 プリントの誤り

1月10日の機器分析の授業で配布された資料に、以下のような記述がありました。

誤った記述

炭素を9個含む分子イオンは、 $1.1\% \times 9 = 10\%$ の確率で ${}^{13}\text{C}$ をひとつ含む。

これは、明らかに誤りです。この考え方が正しいとすると、極端な例を考えた時に破綻してしまいます。例えば、炭素を100個含む分子イオンを考えると、 ${}^{13}\text{C}$ をひとつ含む確率は

$$\begin{aligned} 1.1\% \times 100 &= 1.1 \\ &= 110\% \end{aligned}$$

となり、1(100%)を超えてしまいます。確率が1より大きくなるのはナンセンスであるので、プリントの考え方が誤りであることがわかります。

2 正しい考え方

では、正しく計算するにはどうすればいいのでしょうか。ある分子の中の炭素は ${}^{12}\text{C}$ か ${}^{13}\text{C}$ のどちらかです。また、余程のことがない限り、その存在比は他の炭素に影響されないはずで¹。ここまでわざわざらしく書かなくとも、優秀なる同級生のみなさんは

炭素の質量数を調べることはベルヌーイ試行じゃないか。

ベルヌーイ試行であるなら、炭素の同位体の個数の分布は二項分布に従うはずだ。

と気づくはずで。そこに気づけば、あとは電卓を叩くだけです。炭素を9個含む分子イオンが ${}^{13}\text{C}$ をひとつ含む確率は

$$\begin{aligned} {}_9C_1 \times (0.011)^1 \times (0.989)^9 &\approx 0.08962 \\ &= 8.962\% \end{aligned}$$

となります。また、先ほど110%になってしまった100個の炭素を含む場合では ${}^{13}\text{C}$ をひとつ含む確率は

$$\begin{aligned} {}_{100}C_1 \times (0.011)^1 \times (0.989)^{99} &\approx 0.36798 \\ &= 36.789\% \end{aligned}$$

となります。²

¹絶対に影響しないかどうかは知りませんが、同位体存在比の差の方が因子として大きいはずで。

²言うまでもありませんが数が多くなってきたらポアソン分布で近似できます。

2.1 積の解釈

それでは、同位体の存在比と炭素数を掛けた値は何の意味もないのでしょうか。炭素同位体の個数の分布が二項分布であると見抜いた優秀なる同級生のみなさんなら、その値の意味もわかるはずです。二項分布における確率と試行数の積は、期待値を表します。今の場合、炭素同位体の個数の期待値になります。つまり、炭素を 100 個含む分子イオンについての「1.1」は、 ^{13}C をひとつ含む確率ではなく ^{13}C の個数の期待値を表していたということです。

また、この二項分布の素晴らしさにより、水素の同位体をほとんど無視していいことがわかります。例えば、Q3 では水素は 20 個含まれていますが、 ^2H の個数の期待値は $0.016\% \times 20 = 0.0032$ より 0.0032 個であるので、無視できる量であることを確かめられます。