

# モルと化学標準物質

国立研究開発法人産業技術総合研究所  
計量標準総合センター物質計測標準研究部門  
高津章子

# 目次

1. 物質質量とその単位モル
2. 物質質量を決定する方法
3. 化学分析の計量トレーサビリティ
4. まとめと今後へ向けて

# なぜ「物質質量」が必要か？

物質質量 : モル (単位記号 : mol)

- 同じ物質同士ならば、質量で比較が可能
- しかし、異なる物質の量的関係(化学量論:化学式、化学反応式)を表すのには要素粒子(原子分子)間の数の対応が便利
- 物質質量は人間取り扱うことができる大きさの量と、原子分子とを結びつける
- 物質質量を定めるには、「要素粒子」を特定する必要がある

# 基本単位としてのモルと定義

1971年 第14回国際度量衡総会において基本単位として物質質量(単位モル)の導入を決議(7つの基本単位の中で最後)

## 過去の定義：

1. 0.012キログラムの炭素12の中に存在する原子の数に等しい数の要素粒子を含む系の物質質量
2. モルを用いる時、要素粒子が指定されなければならないが、それは原子、分子、イオン、電子、その他の粒子またはこの種の粒子の特定の集合体であってもよい

## 2019年の定義改訂後

モル（記号はmol）は、物質量のSI単位であり、1モルには、厳密に  $6.022\ 140\ 76 \times 10^{23}$  の要素粒子が含まれる。この数は、アボガドロ定数  $N_A$  を単位  $\text{mol}^{-1}$  で表わしたときの数値であり、アボガドロ数と呼ばれる。

系の物質質量（記号は  $n$ ）は、特定された要素粒子の数の尺度である。要素粒子は、原子、分子、イオン、電子、その他の粒子、あるいは、粒子の集合体のいずれであってもよい。

# モルの定義改訂と関連する値

	定義
原子量(相対原子質量)	質量数12の炭素( $^{12}\text{C}$ )の質量を12としたときの相対質量 (原子量表としてIUPACが公表) モルの定義改訂の影響は受けない
モル質量	1モルあたりのその物質の質量
モル質量定数	炭素12のモル質量を原子量で割った値 新しいモルの定義のもとでは、厳密に0.001 kg/molに決まるわけではなく、不確かさを有する

$$n = m / (\text{Ar}(\text{X}) M_{\text{u}})$$

$n$  : Xの物質量

$m$  : 物質Xの要素粒子の質量

$\text{Ar}(\text{X})$  : Xの相対原子 (分子) 質量

$M_{\text{u}}$  : モル質量定数

- 炭素12のモル質量 $M(^{12}\text{C})$  : 正確に0.012 kg/mol ではなく不確かさを有する
- モル質量定数: 正確に0.001 kg/mol ではなく不確かさを有する
- 0.012 kgの $^{12}\text{C}$ の物質量は正確に1 mol ではなく不確かさを有する

不確かさはわずかであり、通常の化学分析には全く影響しない

# 物質量の決定—高精度な方法—

定義改訂時に $^{28}\text{Si}$ 結晶のアボガドロ定数を決定した方法は、  
きわめて高精度に $^{28}\text{Si}$ の物質量を定めることができる

$$n = 8V_s / (a(^{28}\text{Si})^3 N_A)$$

$n$ : 物質量

$V_s$ : 結晶の体積

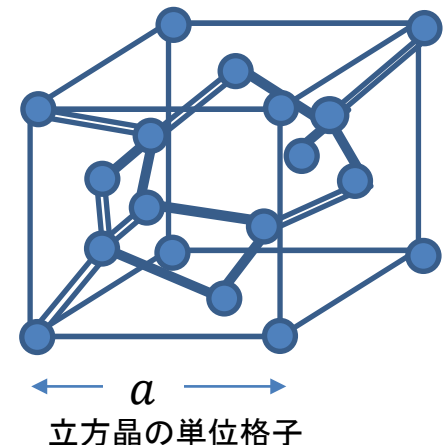
$a(^{28}\text{Si})$ : 格子定数

$N_A$ : アボガドロ定数



定義に基づく最も高精度なモルの現示

現実の化学分析への展開は困難



# 一次標準測定法

最高位の標準物質の値付けに用いる方法  
SIトレーサビリティを確保

最高の計量学的な質を有し、その方法の操作が完全に記述され理解され、不確かさをSIによって完全に書き出せ、測定しようとする(種類の)量を参照しない。

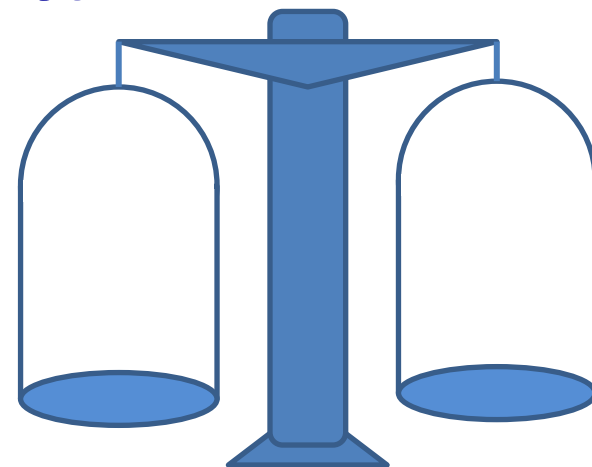
- (1) 重量法 (Gravimetry)
- (2) 容量法 (Titrimetry)
- (3) 電量分析法 (Coulometry)
- (4) 同位体希釈質量分析法 (Isotope dilution / mass spectrometry)
- (5) 凝固点降下法 (Freezing-point depression method)

直接的(に近い方法)で物質量を定めることができる

# 一次標準測定法

## (1) 重量法(Gravimetry)

化合物の質量を測定する。  
質量比混合法を含む。



$$n = m / (Ar(X) M_u)$$

$n$  : Xの物質量

$m$  : 物質Xの質量

$Ar(X)$  : Xの相対原子 (分子) 質量

$M_u$  : モル質量定数

質量を測定する物質が他の物質を含まないことが前提(純度の決定)

適用例: 質量測定による溶液調製



# 一次標準測定法

## (2) 電量分析法(Coulometry)

ファラデーの法則に基づく。  
電極反応に要した電気量とファラデー定数から、  
物質質量(モル)を正確に決定できる。  
(ファラデー定数は、不確かさを伴わない定数)

$$n = \frac{Q}{zF}$$

$n$  : Xの物質質量  
 $Q$  : 電気量(電流 × 時間)  
 $z$  : イオンの価数  
 $F$  : ファラデー定数

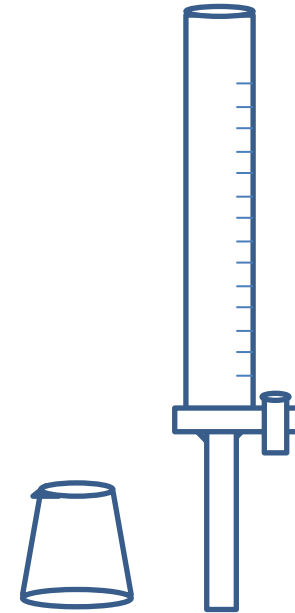
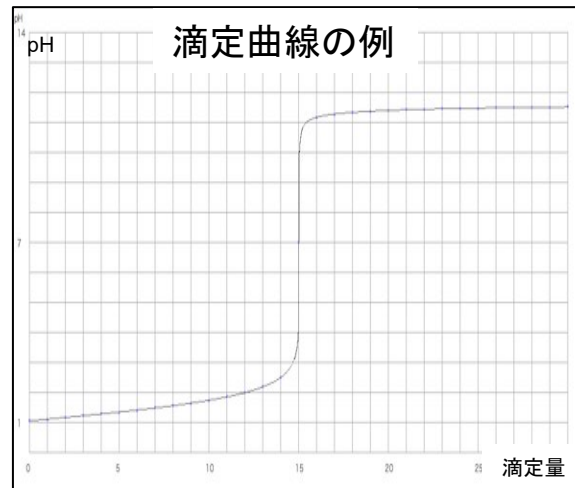
適用例： 電量滴定法

## 一次標準測定法

## (3) 容量法(滴定法)(Titrimetry)

目的成分と化学量論的に反応する別の化合物との量的関係から物質量を求める。(別の物質をよりどころとする)

- ・中和滴定
- ・沈殿滴定
- ・酸化還元滴定
- ・キレート滴定



(必要条件)

反応は定量的であり、平衡は生成系に偏っていること

反応は特異的であり、迅速であること

終点検出の手段があること

別の化合物についての定量情報をよりどころとする

# 一次標準測定法

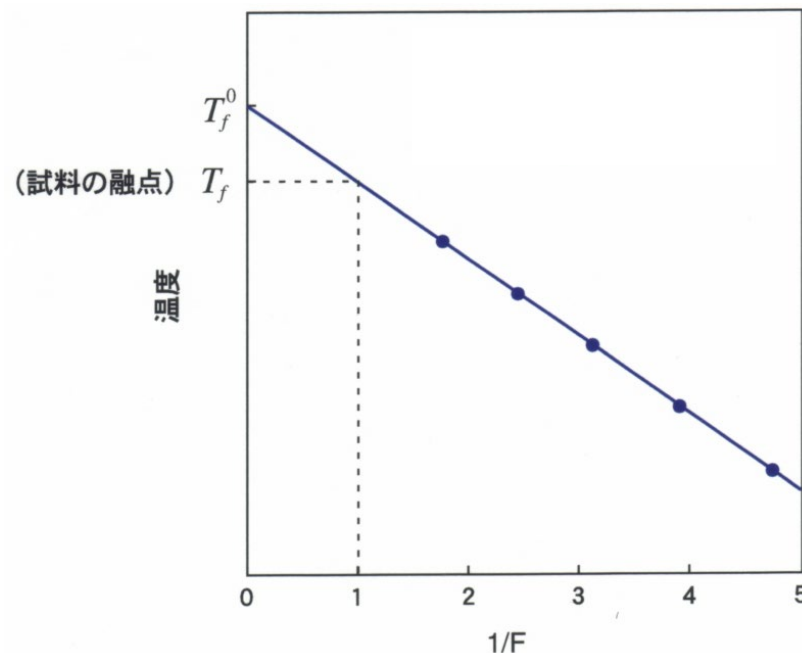
## (4) 凝固点降下法

融解中、固相には不純物が存在せず、液相にのみ不純物が存在する場合、van't Hoffの式が成立する。

融解中の試料の融解分率( $F$ )の逆数に対して温度をプロットし、得られた直線の傾き $a$ 及び切片である純物質の融点 $T_0$ を用いて以下の式より試料の純度を決定することができる。

$$x_p = 1 - x_{ip} = 1 - \frac{\Delta H_{fus}}{R \cdot T_0^2} \cdot a$$

$\Delta H_{fus}$ : モル融解エンタルピー  
 $R$ : 気体定数

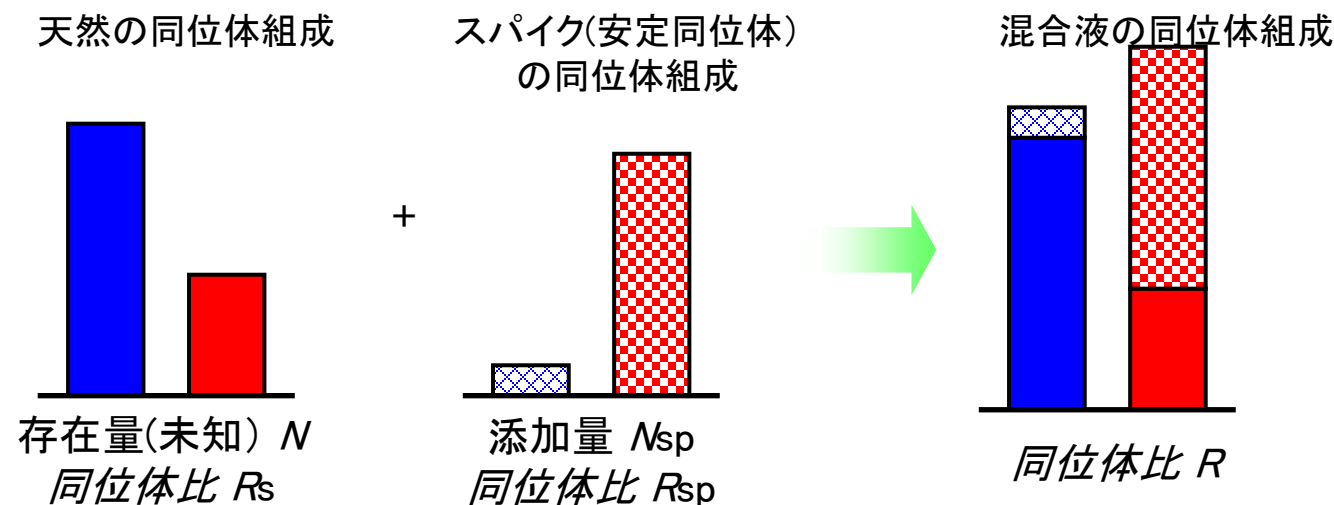


- モル凝固点降下度から不純物総量(種類はわからない)を測定
- 標準物質は不要

# 一次標準測定法

## (5) 同位体希釈質量分析法

同じ物質だが、同位体比の異なるスパイクを既知量加えて、同位体比を測定



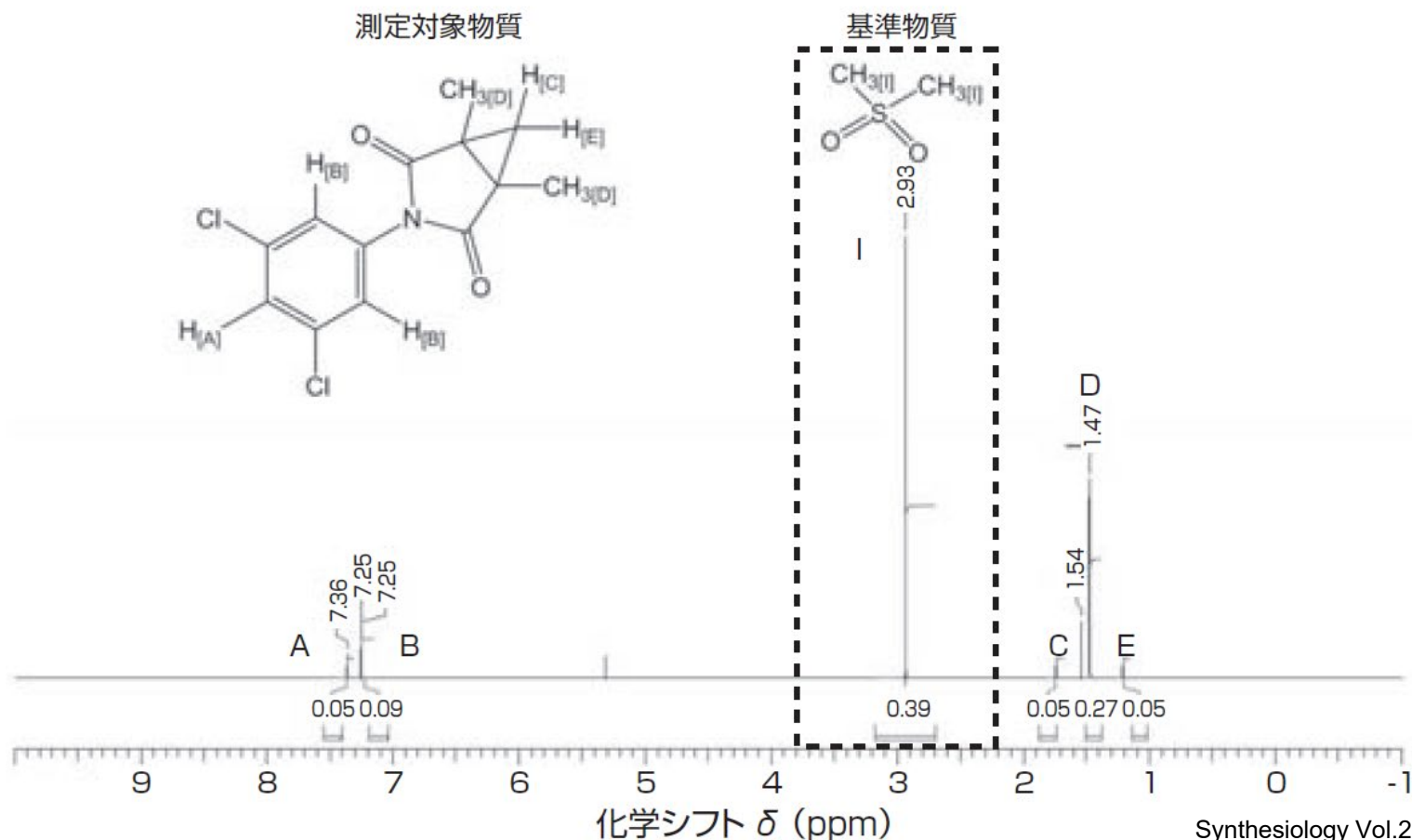
$$N = N_{sp} \frac{R_{sp} - R}{R - R_s} \frac{\sum R_s}{\sum R_{sp}}$$

- スパイクの濃度及び同位体存在比が求められている必要があるため、現実的には濃度既知の標準液を使用する(→一次比率法に分類)
- 比率の測定のみであり、組成試料の分析に有効な測定法

## (一次標準測定法)

## (6) 定量核磁気共鳴分光法

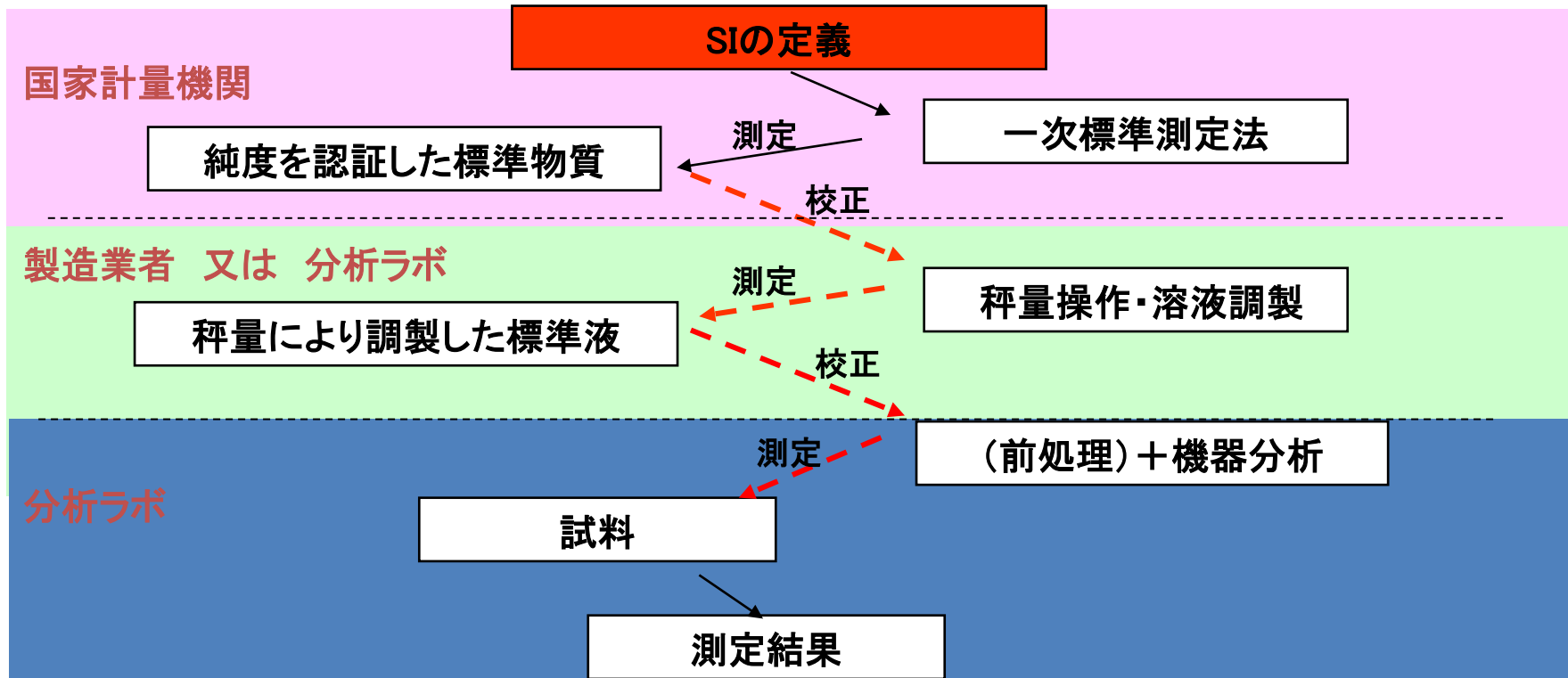
対象物質(化学構造既知)と添加量既知の別の物質(基準物質)の<sup>1</sup>Hシグナルの比率をもとに物質量を求める(別の物質をよりどころとする)



# 化学分析の計量トレーサビリティの構築(1)

- ・使用する上位標準と校正
  - ・測定方法(試料調製を含む)
- のいずれもが重要

物質                      校正値付け                      測定操作法



機器分析による測定における計量学的トレーサビリティの例

## 化学分析の計量トレーサビリティの構築(2)

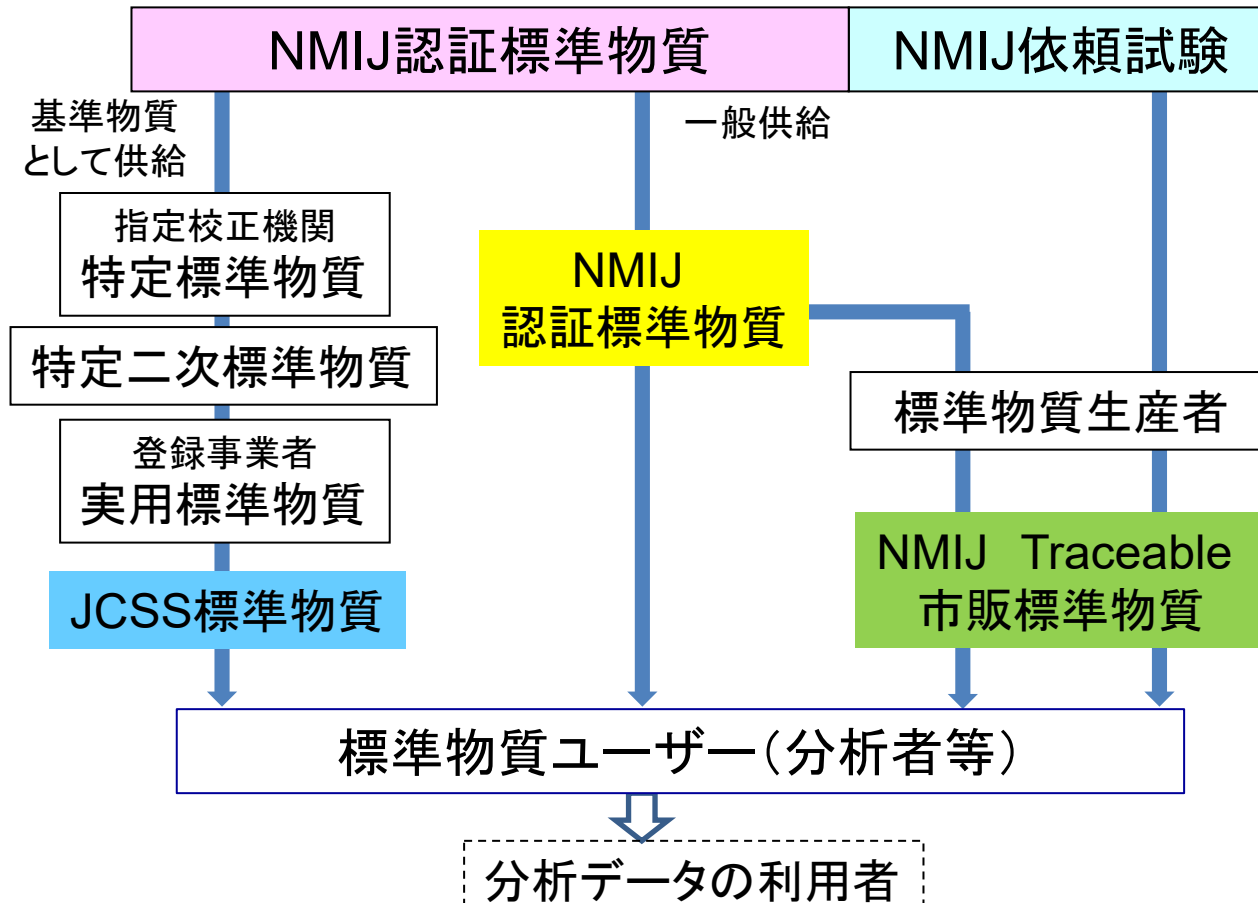
- ◆標準物質が物差しの役割(校正、分析法等の評価)
- ◆時間や場所、分析方法による変動がない**普遍的な値**に基づくのが理想(=SIトレーサビリティの確保)

可能ならば、最高位の標準物質の値付けには、検証された一次標準測定法を利用

- ◆化学分析の計量トレーサビリティ構築には、**標準物質**と**測定方法**の両方が重要
- ◆階層性を持つスキームにより利用しやすい標準を供給することが現実的である  
(分野や目的によって利用しやすい標準は多様)

# 標準物質の供給ルートへの例 (産総研が関与する標準物質供給)

産総研計量標準総合センター  
SIトレーサブルな値付け



用途に応じた多様な標準供給 ← 関係機関の協力・連携



# まとめと今後へ向けて

- 物質量は化学における量的な関係を表す基本的な量
- 新しいモルの定義は明瞭であり、わかりやすさが増した
- これまでの定義との継続性も維持
  
- モルの定義においては、「要素粒子の特定」が必要
- SIトレーサブルな標準物質整備において一次標準測定法が最上位の測定を担う
  
- 化学分野においては、対象ごとの標準物質が必要であり、さまざまな分析に対応した使いやすい標準物質整備の要望がある

分析技術の向上が信頼できる化学分析の実現への鍵