
1 21世紀の実験分析化学

| | |
|-----------------------------------|----|
| 1.1 化学分析の変貌 | 1 |
| 1.1.1 分子認識化学の進歩 | 1 |
| 1.1.2 化学センサーの進化 | 4 |
| 1.1.3 マイクロチップ分析法の進展 | 10 |
| 1.2 物理分析の変貌 | 14 |
| 1.2.1 ナノサイエンス・ナノテクノロジーと分析化学 | 14 |
| 1.2.2 レーザー分光分析法の進歩 | 21 |
| 1.2.3 分離化学と分離力学 | 25 |

2 試料のサンプリング・前処理

| | |
|--------------------------------|----|
| 2.1 無機試料 | 31 |
| 2.1.1 試料の採取, 前処理に関する用語 | 32 |
| 2.1.2 固体試料 | 32 |
| 2.1.3 液体試料 | 39 |
| 2.1.4 気体試料 | 47 |
| 2.2 有機試料 | 51 |
| 2.2.1 有機試料処理法の概要と留意点 | 51 |
| 2.2.2 試料前処理法 | 53 |
| 2.2.3 各種試料のサンプリング・保存と前処理 | 68 |

3 分離分析

| | |
|---------------------|-----|
| 3.1 溶媒抽出 | 79 |
| 3.1.1 分配平衡と抽出速度 | 79 |
| 3.1.2 抽出試薬・金属抽出 | 85 |
| 3.1.3 超臨界流体抽出 | 98 |
| 3.1.4 生体分子抽出 | 103 |
| 3.1.5 新抽出系 | 108 |
| 3.2 クロマトグラフィー | 120 |
| 3.2.1 ガスクロマトグラフィー | 120 |
| 3.2.2 高速液体クロマトグラフィー | 129 |
| 3.2.3 キャピラリー電気泳動 | 151 |

4 熱分析

| | |
|----------------------------|-----|
| 4.1 熱分析総論 | 167 |
| 4.2 超高感度熱分析 | 169 |
| 4.2.1 従来型の熱分析装置の高感度化 | 169 |
| 4.2.2 コンピュータ利用による高感度化 | 170 |
| 4.2.3 超微細加工利用によるチップカロリメータ | 170 |
| 4.2.4 走査型プローブ顕微鏡の利用 | 171 |
| 4.2.5 共振周波数測定を利用した超微量熱重量測定 | 172 |
| 4.2.6 まったく別タイプの超微量熱分析 | 172 |
| 4.3 位置情報をもつ熱分析 | 174 |
| 4.3.1 走査型熱顕微鏡 | 174 |
| 4.3.2 赤外線カメラを用いた2次元熱分析 | 175 |

5 電気化学分析

| | |
|---------------------------|-----|
| 5.1 ボルタンメトリー | 179 |
| 5.1.1 ボルタンメトリーのための電気化学測定系 | 180 |
| 5.1.2 ボルタンメトリーのための実験構成 | 182 |
| 5.1.3 ボルタモグラムの基本形 | 184 |
| 5.1.4 ボルタモグラムの測定例 | 189 |
| 5.2 アンペロメトリー | 199 |

| | | |
|-------|--------------------------|-----|
| 5.2.1 | Clark 型酸素電極(ポーラログラフ酸素電極) | 200 |
| 5.2.2 | 回転円盤電極・微小電極 | 202 |
| 5.2.3 | 膜被覆電極 | 203 |
| 5.2.4 | 酵素電極 | 204 |
| 5.2.5 | メディエーター型酵素電極：第二世代型酵素電極 | 205 |
| 5.2.6 | フロー系における測定 | 206 |
| 5.2.7 | 酵素触媒反応の速度解析 | 207 |
| 5.3 | ポテンシオメトリー | 209 |
| 5.3.1 | はじめに | 209 |
| 5.3.2 | 液膜イオン選択性電極 | 211 |
| 5.3.3 | イオンサイズを認識する固体膜イオン選択性電極 | 219 |
| 5.4 | 分光電気化学法 | 221 |
| 5.4.1 | 透過法 | 222 |
| 5.4.2 | 反射分光法 | 223 |
| 5.4.3 | 電位変調分光法 | 224 |
| 5.4.4 | 非線形分光法 | 227 |
| 5.4.5 | 顕微ラマン分光法 | 230 |
| 5.4.6 | 準弾性レーザー散乱法 | 231 |

6 分子分光分析

| | | |
|-------|------------------|-----|
| 6.1 | 吸光光度法 | 233 |
| 6.1.1 | 紫外・可視分光法 | 233 |
| 6.1.2 | 赤外分光法 | 239 |
| 6.2 | 蛍光光度法 | 250 |
| 6.2.1 | 電子的励起状態からの諸過程と蛍光 | 250 |
| 6.2.2 | 装置と測定法 | 252 |
| 6.2.3 | 蛍光分析 | 253 |
| 6.2.4 | 顕微蛍光分光分析 | 256 |
| 6.3 | ラマン散乱法 | 260 |
| 6.3.1 | ラマン散乱法の特徴 | 261 |
| 6.3.2 | ラマンスペクトルの例 | 263 |
| 6.3.3 | いろいろなラマン散乱法 | 264 |
| 6.3.4 | ラマン散乱の実験法 | 267 |
| 6.4 | 化学発光法 | 270 |
| 6.4.1 | はじめに | 270 |

| | | |
|-------|---|-----|
| 6.4.2 | 化学発光過程と測定 | 271 |
| 6.4.3 | 化学発光を用いる分析法 | 272 |
| 6.4.4 | 実 施 例 | 274 |
| 6.5 | キラル分光分析 | 276 |
| 6.5.1 | 円二色性分光 | 276 |
| 6.5.2 | 振動円二色性分光 | 279 |
| 6.5.3 | 発光円二色性分光 | 282 |
| 6.5.4 | 旋光度分析, 旋光分散 | 287 |
| 6.5.5 | 分子集合系および固体のキラル分光分析 | 288 |
| 6.5.6 | 界面のキラル分光分析 | 289 |
| 6.6 | 近 接 場 分 光 | 294 |
| 6.6.1 | はじめに | 294 |
| 6.6.2 | 近接場顕微鏡 | 294 |
| 6.6.3 | 近接場顕微分光法 | 296 |
| 6.7 | 1分子分光分析 | 303 |
| 6.7.1 | はじめに | 303 |
| 6.7.2 | 基本的な蛍光パラメーター | 304 |
| 6.7.3 | 吸光係数 ϵ , 吸収断面積 σ , アインシュタインの B 係数 | 305 |
| 6.7.4 | 1個の分子による光吸収と蛍光放出 | 307 |
| 6.7.5 | 吸収の飽和による蛍光の飽和 | 307 |
| 6.7.6 | 色素分子の光退色と蛍光集光効率 | 309 |
| 6.7.7 | 1分子蛍光寿命測定 | 312 |
| 6.8 | 光熱変換分析 | 318 |
| 6.8.1 | はじめに | 318 |
| 6.8.2 | 各種の光熱変換分光法と特徴 | 318 |
| 6.8.3 | 熱レンズ分光法と光誘起レンズ効果 | 321 |
| 6.8.4 | 光誘起レンズ効果と顕微・超高速分光測定 | 324 |

7 原子分光分析

| | | |
|-------|---------------------------|-----|
| 7.1 | 原子吸光法 | 327 |
| 7.1.1 | はじめに | 327 |
| 7.1.2 | 水素化物生成 | 328 |
| 7.1.3 | 原子化方法(原子吸光測定) | 331 |
| 7.1.4 | 水素化物生成-原子スペクトル分析の感度(検出限界) | 332 |
| 7.1.5 | 水素化物生成-原子吸光分析による化学種分析 | 333 |

| | | |
|-------|-----------------------|-----|
| 7.1.6 | お わ り に | 339 |
| 7.2 | 炎光・発光光度法 | 340 |
| 7.2.1 | 分 類 | 340 |
| 7.2.2 | 化学炎, 高温炉発光分析法 | 341 |
| 7.2.3 | アーク放電発光分析法 | 342 |
| 7.2.4 | スパーク放電発光分析法 | 344 |
| 7.2.5 | グロー放電発光分析法 | 347 |
| 7.2.6 | マイクロ波誘導プラズマ発光分析法 | 350 |
| 7.2.7 | レーザー誘起プラズマ発光分析法 | 352 |
| 7.3 | プラズマ発光分光法 | 354 |
| 7.3.1 | プラズマ発光分析用励起源 | 354 |
| 7.3.2 | ICP 励 起 源 | 355 |
| 7.3.3 | 試料導入部 | 357 |
| 7.3.4 | 分 光 器 | 357 |
| 7.3.5 | ICP 発光分析法の特長と検出限界 | 361 |
| 7.3.6 | ICP 発光分析における干渉 | 363 |
| 7.3.7 | 定 量 分 析 | 365 |
| 7.3.8 | 応 用 | 366 |
| 7.4 | ICP-MS | 371 |
| 7.4.1 | 原 理 | 371 |
| 7.4.2 | ICP-MS の装置 | 372 |
| 7.4.3 | ICP-MS の特徴 | 373 |
| 7.4.4 | ICP-MS 測定における干渉とその対策法 | 374 |
| 7.4.5 | 定 量 分 析 | 378 |
| 7.4.6 | 応 用 | 380 |

8 磁気分光分析

| | | |
|-------|----------------------|-----|
| 8.1 | ESR 法 | 387 |
| 8.1.1 | 標準分析法: X バンド定常法 | 387 |
| 8.1.2 | 種々の ESR 分析法 | 392 |
| 8.2 | NMR 法 | 397 |
| 8.2.1 | は じ め に | 397 |
| 8.2.2 | 装 置, 測 定 | 398 |
| 8.2.3 | NMR より得られる情報 | 401 |
| 8.2.4 | ^{13}C -NMR | 404 |

| | | |
|-------|----------------------------|-----|
| 8.2.5 | ^{31}P -NMR | 405 |
| 8.2.6 | 多次元 NMR | 405 |
| 8.2.7 | 実験例 | 407 |
| 8.2.8 | 固体の NMR | 409 |
| 8.2.9 | NMR イメージング | 409 |

9 質量分析

| | | |
|-------|---|-----|
| 9.1 | イオン化法 | 414 |
| 9.1.1 | 電子イオン化 | 414 |
| 9.1.2 | 化学イオン化 | 415 |
| 9.1.3 | 高速原子衝撃法 | 416 |
| 9.1.4 | マトリックス支援レーザー脱離イオン化 | 416 |
| 9.1.5 | DIOS | 418 |
| 9.1.6 | エレクトロスプレーイオン化 | 418 |
| 9.1.7 | ナノエレクトロスプレーイオン化 | 420 |
| 9.1.8 | そのほかのイオン化法 | 420 |
| 9.2 | 質量分離部 | 421 |
| 9.2.1 | 磁場型質量分析装置 | 421 |
| 9.2.2 | 四重極質量分析計(QMS) | 424 |
| 9.2.3 | イオントラップ質量分析計(ITMS) | 425 |
| 9.2.4 | 飛行時間型質量分析計(TOF-MS) | 427 |
| 9.2.5 | フーリエ変換イオンサイクロトロン共鳴質量分析計(FT-ICR-MS) | 429 |
| 9.2.6 | 検出器 | 431 |
| 9.3 | 生体分子の質量分析 | 432 |
| 9.3.1 | 生体分子の質量 | 432 |
| 9.3.2 | タンパク質 | 434 |
| 9.3.3 | ペプチド | 437 |
| 9.3.4 | MS/MS 法 | 438 |
| 9.3.5 | 安定同位体を用いる定量 | 439 |
| 9.3.6 | LC-MS | 441 |
| 9.3.7 | GC-MS | 441 |
| 9.4 | 合成高分子の質量分析 | 442 |
| 9.4.1 | 合成高分子のイオン化 | 442 |
| 9.4.2 | ESI-MS | 443 |

| | |
|----------------------|-----|
| 9.4.3 MALDI-MS | 447 |
| 9.4.4 お わ り に | 453 |

10 高エネルギー分光分析

| | |
|-----------------------------------|-----|
| 10.1 X線分光分析 | 457 |
| 10.1.1 は じ め に | 457 |
| 10.1.2 蛍光 X 線分析 | 460 |
| 10.1.3 シンクロトロン放射光励起蛍光 X 線分析 | 464 |
| 10.1.4 全反射蛍光 X 線分析 | 465 |
| 10.1.5 X 線吸収分光法 | 466 |
| 10.1.6 EPMA による状態分析 | 468 |
| 10.1.7 ま と め | 469 |
| 10.2 電子分光分析 | 469 |
| 10.2.1 X 線光電子分光 | 469 |
| 10.2.2 オージェ電子分光 | 481 |
| 10.3 放射化分析 | 486 |
| 10.3.1 は じ め に | 486 |
| 10.3.2 放射化分析の原理 | 486 |
| 10.3.3 放射化分析の種類と特徴 | 488 |
| 10.3.4 品 質 管 理 | 490 |
| 10.3.5 今 後 の 展 開 | 491 |

11 表面・界面分光分析

| | |
|--------------------------------------|-----|
| 11.1 反射分光法 | 493 |
| 11.1.1 反射とフレネルの式 | 493 |
| 11.1.2 2 および 3 相系界面の反射率の入射角依存性 | 495 |
| 11.1.3 ATR 法における測定量 | 496 |
| 11.1.4 ATR スペクトルの測定 | 497 |
| 11.2 光散乱分光分析 | 498 |
| 11.2.1 は じ め に | 498 |
| 11.2.2 測 定 原 理 | 499 |
| 11.2.3 測 定 装 置 | 501 |
| 11.2.4 測 定 応 用 例 | 502 |
| 11.2.5 今 後 の 展 望 | 504 |

| | | |
|---------|-------------------|-----|
| 11.3 | 非線形分光分析(SHG, SFG) | 505 |
| 11.3.1 | はじめに | 505 |
| 11.3.2 | 原理および特徴 | 506 |
| 11.3.3 | 測定装置 | 508 |
| 11.3.4 | 測定例 | 508 |
| 11.3.5 | おわりに | 511 |
| 11.4 | 表面プラズモン分析 | 512 |
| 11.4.1 | はじめに | 512 |
| 11.4.2 | 用途 | 513 |
| 11.4.3 | 測定原理 | 513 |
| 11.4.4 | 光学系 | 516 |
| 11.4.5 | 装置構成 | 517 |
| 11.4.6 | 測定システム | 517 |
| 11.4.7 | 金基板センサー | 518 |
| 11.4.8 | リガンドの固定化 | 518 |
| 11.4.9 | 表面プラズモン共鳴現象の測定 | 520 |
| 11.4.10 | 応用 | 521 |
| 11.5 | 界面反応分光分析 | 525 |
| 11.5.1 | 液液界面の単一分子検出 | 525 |
| 11.5.2 | 第二高調波発生-円偏光二色性分光法 | 529 |
| 11.5.3 | 遠心液膜法 | 534 |
| 11.5.4 | そのほかの液液界面反応分光法 | 536 |

12 分子認識

| | | |
|--------|-------------------------|-----|
| 12.1 | 無機イオンの分子認識 | 539 |
| 12.1.1 | 無機カチオン | 539 |
| 12.1.2 | 無機アニオン | 547 |
| 12.2 | 生体分子の分子認識 | 552 |
| 12.2.1 | はじめに | 552 |
| 12.2.2 | 認識と情報変換 | 554 |
| 12.2.3 | アニオン認識 | 554 |
| 12.3 | バイオイメージング用分子プローブ | 563 |
| 12.3.1 | 蛍光プローブ | 563 |
| 12.3.2 | イオンや低分子を測定する蛍光プローブの分子設計 | 564 |
| 12.3.3 | 代表的な蛍光プローブ | 568 |

| | | |
|--------|-----------------------|-----|
| 12.3.4 | タンパク質ベースの蛍光プローブ | 570 |
| 12.3.5 | 細胞内カルシウムのイメージング | 572 |
| 12.3.6 | 展 望 | 572 |
| 12.4 | ナノ粒子分析試薬 | 574 |
| 12.4.1 | 金ナノ粒子 | 574 |
| 12.4.2 | イムノクロマトグラフィ | 579 |
| 12.4.3 | 金ナノロット | 580 |
| 12.4.4 | 量子ドット | 584 |

13 マイクロ分析

| | | |
|--------|--|-----|
| 13.1 | マイクロTAS | 587 |
| 13.1.1 | マイクロ化学チップに集積化されたコバルト(II)イオンの湿式分析システム | 587 |
| 13.1.2 | マイクロELISA法によるヒトインターフェロンガンマの定量 | 600 |
| 13.2 | 微粒子分析 | 605 |
| 13.2.1 | レーザー光泳動 | 605 |
| 13.2.2 | 誘導泳動 | 608 |
| 13.2.3 | 磁気泳動 | 611 |
| 13.2.4 | 電磁泳動法 | 616 |

14 顕微・形態分析

| | | |
|--------|--------------------------------|-----|
| 14.1 | 共焦点蛍光顕微鏡 | 623 |
| 14.1.1 | 共焦点蛍光顕微鏡の原理と装置 | 623 |
| 14.1.2 | 共焦点蛍光顕微鏡の空間分解能 | 626 |
| 14.1.3 | 共焦点蛍光顕微鏡の測定例と応用 | 629 |
| 14.2 | 新しいレーザー顕微鏡 | 632 |
| 14.2.1 | はじめに：非線形光学現象を利用したレーザー顕微鏡 | 632 |
| 14.2.2 | 第二高調波顕微鏡 | 632 |
| 14.2.3 | コヒーレントアンチストークスラマン散乱顕微鏡 | 637 |
| 14.2.4 | ま と め | 641 |
| 14.3 | 電子顕微鏡 | 642 |
| 14.3.1 | はじめに | 642 |
| 14.3.2 | 電子レンズと電子顕微鏡の特徴 | 644 |
| 14.3.3 | 走査型電子顕微鏡, XMAの分解能と電子銃 | 645 |

| | | |
|--------|-------------------|-----|
| 14.3.4 | 今後の電子顕微鏡法を占うキーワード | 646 |
| 14.4 | 走査プローブ顕微鏡 | 651 |
| 14.4.1 | はじめに | 651 |
| 14.4.2 | 走査トンネル顕微鏡 (STM) | 652 |
| 14.4.3 | 原子間力顕微鏡 (AFM) | 654 |
| 14.4.4 | 原子・分子の同定 | 656 |

付録 分析データの統計処理と検定

| | | |
|----|-------------------------------|-----|
| 1 | 分析プロセスの不確かさ | 661 |
| 2 | 系統誤差とランダム誤差 | 662 |
| 3 | 真の値と偏り, 標準物質 | 663 |
| 4 | 正規分布 | 663 |
| 5 | サンプリング分布と母集団の平均値の信頼区間 | 664 |
| 6 | 系統誤差の検定 (t 検定) | 666 |
| 7 | 二つの分析方法の測定値のばらつきの比較 (F 検定) | 667 |
| 8 | 異常値の検定 | 667 |
| 9 | 適合度検定 (χ^2 検定) | 668 |
| 10 | 判定限界, 検出限界, 定量限界 | 668 |
| 11 | トレーサビリティ | 670 |
| 12 | 最後に | 670 |
| | 索引 | 673 |