薬学生のための
機器分析

滝谷昭司
渡辺光夫　編
木下俊夫

廣川書店

需要全本请访问 www.ertongbook.com

薬学生のための
機器分析

東京理科大学助教授　浅部喜博

北里大学教授　木下俊夫

東京理科大学教授　滝谷昭司

元科学警察研究所法科学第一部長　丹羽口徹吉

中央温泉研究所所長　益子安

帝京大学教授　渡辺光夫







北里研究所
大村智先生贈

97.4.10

東京　廣川書店　発行

0657

薬学生のための 機器分析

編者承認
検印省略

定価 7,416円（本体 7,200円・税 216円）

編者 滝谷昭司 / 渡辺光夫 / 木下俊夫

平成4年4月1日 初版発行 ©
平成8年2月15日 7刷発行

発行者 廣川節男
東京都文京区本郷3丁目27番14号

印刷 大日本法令印刷株式会社
製本

発行所 株式会社 廣川書店

〒113-91 東京都文京区本郷3丁目27番14号
電話 東京〔03〕(3815) 3651（代表）
振替 東京 8 2 6 9 4 番
自然科学書協会員・高等教科書協会員

Hirokawa Publishing Co.
27-14, Hongō-3, Bunkyo-ku, Tokyo

ISBN 4-567-25302-8

まえがき

19世紀に自然科学の一分野として誕生した化学の基礎および発展に対して分析化学は大きな貢献をしてきたが，その分析手法は，特に第二次世界大戦前後から近年に至る目覚しいエレクトロニクスの進歩発展と，分析に対する強い社会的要請により，現在は従来の化学反応性に基づく狭義の化学分析から，物性に着目したいわゆる機器(または物理)分析法が主流を占めるようになってきた．したがって化学を学ぶ学生にとっては機器分析の学習は必須であり，そのための教科書や参考書はすでに数多く出版されているが，本書は特に「薬学」の学部学生を対象として作られた機器分析の入門書である．

各章はまず最も基本的な原理を簡潔に分かりやすく，しかし正確に記述するようにつとめ，ついで装置，操作法および応用例と問題を配した．各章とも薬学領域で対象となる医薬品および生体内薬物，生体成分，環境物質などの分析や構造解析を念頭におき，さらに薬局方においては各種の機器分析法が局方薬品の純度試験，確認試験，定量法に多く採用されており，この傾向は今後益々増大するものと思われるので，薬剤師国家試験も考慮して薬学生の立場に立って執筆するように努めたつもりである．したがって学生諸君は学習にあたり自ら各章の例題，練習問題にも積極的に取り組み，機器分析への親しみと理解を深めてもらいたい．さらに将来，分析の実務や，生物化学，天然物化学等の研究に従事する人々にとっても，解説書として役立つことを期待している．

各章の執筆にあたっては多くの著書を参考にさせていただいた．機器分析の総合的な参考書はこの項の終りに，また章毎の参考書は各章末に記した．各著者には心から感謝と敬意を表する．

本書は分担執筆(序論，3, 15：渡辺，1, 2, 6, 7：木下，4, 5, 11：丹羽口，8, 9, 10：滝谷，浅部，12, 13, 14：益子）のため不統一，不備，重複などがあるやもしれず，内容と共に今後諸賢の御叱正により改訂する所存である．

最後に，著者らの無理な注文を快く聞き入れ，本書出版に御尽力いただいた廣川書店社長廣川節男氏ならびに同書店編集部の各氏に厚く御礼申し上げます．

1992年3月

著者代表　滝谷昭司

需要全本请访问 www.ertongbook.com

参　考　書

Strants, C. R. N.. Wilson, H. N., Parry-Jones, P. T. 著，日本分析化学会訳編，“分光分析．化学分析—機器の活用—Ⅳ”，丸善，1962.

“基礎分析化学講座”，共立出版，1965.

上田陽著，“機器分析”，廣川書店，1966.

下村滋，杉井篤，岡崎雄交編，“最新機器分析”，廣川書店，1967.

日本分析化学会訳編，“改訂4版機器による化学分析”，丸善，1968.

日本分析化学会近畿支部編，“機器分析実験法”，1969.

田村善蔵編，“機器分析化学”，南山堂，1974.

藤原鎮男監訳，“コルトフ分析化学〔V〕物理分析”，廣川書店，1975.

柳沢三郎，橋本芳一著，“機器分析概説”，廣川書店，1976.

田中誠之，飯田芳男著，“機器分析”，基礎化学選書7，裳華房，1977.

目　　次

序　論 …… 1

1　紫外可視吸光光度法 …… 5

1. 1　分光分析法について …… 5
1. 2　原　理 …… 7
1. 3　装置と測定法 …… 10
   1　光　源 …… 10
   2　分光部 …… 11
   3　試料部 …… 17
   4　測光部 …… 17
   5　測定法 …… 18
1. 4　吸光の法則 …… 19
1. 5　吸収スペクトル（吸光曲線） …… 23
1. 6　発色団と助色団 …… 24
1. 7　確認試験（定性分析）および純度試験への応用 …… 31
1. 8　定量分析への応用 …… 35
1. 9　発色反応による分析 …… 39
1.10　多成分系の分析法 …… 43
1.11　数種の混合物中の各成分の定量 …… 49
1.12　微分スペクトル法 …… 52
1.13　吸光度比法 …… 57
1.14　平衡定数の決定 …… 60
1.15　反応速度定数の決定 …… 63
1.16　その他の測定法 …… 64

2　原子吸光分析法 …… 69

2. 1　原　理 …… 69
2. 2　装　置 …… 71

1 光源部 ……71
2 試料原子化部（アトマイザー）……72
3 分光部（モノクロメーター）……73
4 測光部 ……74
2. 3 定量分析法……76
1 検量線法 ……76
2 標準添加法 ……77
3 内標準法 ……77
4 注意事項 ……78
2. 4 応 用 ……79
3 蛍光およびりん光分析法 ……87
3. 1 蛍光およびりん光の原理 ……87
3. 2 蛍光またはりん光スペクトルと吸収スペクトルとの関係 ……90
3. 3 化学構造と蛍光性およびりん光性との関係 ……92
3. 4 環境条件の影響 ……93
3. 5 物質濃度と蛍光強度との関係……94
3. 6 蛍光およびりん光分析法の特色 ……94
3. 7 装 置 ……96
1 定性分析 ……96
2 定量分析 ……96
3 蛍光の偏光 ……97
4 蛍光の寿命 ……98
3. 8 測定法 ……98
1 蛍光定量法 ……98
2 蛍光スペクトル ……99
3 りん光定量法 ……100
4 蛍光量子収率の測定 ……100
5 蛍光の偏光度の測定 ……101
6 蛍光またはりん光の寿命 ……102
3. 9 蛍光およびりん光定量の実例……103
4 フレーム分析法……107

4. 1 緒　論 …… 107
4. 2 原　理 …… 108
1 スペクトルの種類 …… 108
2 スペクトルの起源 …… 108
4. 3 装置と測定法 …… 110
1 フレーム光度計の構成要素 …… 110
2 フレームとスペクトル強度 …… 114
3 測定条件 …… 117
4 試料溶液調製法 …… 118
4. 4 応　用 …… 119
1 定性分析 …… 119
2 定量分析 …… 120
3 応用例 …… 123

5 発光分光分析法 …… 127

5. 1 緒　論 …… 127
5. 2 原　理 …… 128
5. 3 装置と測定法 …… 128
1 装置の構成要素 …… 128
2 試料調製法 …… 137
5. 4 応　用 …… 139
1 定性分析 …… 139
2 定量分析 …… 146
3 応用例 …… 153

6 屈折率測定法 …… 157

6. 1 原　理 …… 157
6. 2 装置と測定法 …… 160
1 Pulfrich 屈折計 …… 160
2 アッベ型屈折計 …… 161
3 液浸屈折計 …… 163
6. 3 応　用 …… 164

1 日局12における応用 …… 164
2 臨床化学における応用 …… 165

7 旋光度測定法，旋光分散法，および円偏光二色性法 …… 169

7. 1 旋光度測定法 …… 169
1 原 理 …… 169
2 装置と測定法 …… 173
3 旋光度の表示法 …… 175
4 分子構造と旋光性 …… 178
5 応 用 …… 182
7. 2 旋光分散と円偏光二色性 …… 183
1 原 理 …… 183
2 装置と測定法 …… 188
3 オクタント則 …… 189
4 生体高分子への応用 …… 192

8 赤外吸収およびラマンスペクトル分析法 …… 199

8. 1 緒 論 …… 199
8. 2 赤外吸収およびラマンスペクトルの原理 …… 200
1 振動スペクトルで用いられる単位 …… 200
2 分子の振動 …… 201
3 ラマン効果の原理 …… 206
4 赤外吸収およびラマンスペクトルにおける選択律 …… 207
8. 3 赤外吸収スペクトル測定法 …… 208
1 分光光度計の概要 …… 208
2 分光光度計の構成要素 …… 210
3 分光光度計使用上の注意 …… 211
4 試料調製法 …… 212
8. 4 赤外吸収スペクトルの応用 …… 217
1 定性分析 …… 217
2 定量分析 …… 238
8. 5 ラマンスペクトル測定法 …… 243
1 ラマン分光光度計 …… 243

2　試料調製法 …… 245
8. 6　ラマンスペクトルの応用 …… 245

9　磁気共鳴スペクトル分析法 …… 251

9. 1　緒　論 …… 251
9. 2　核磁気共鳴および電子スピン共鳴の原理 …… 252
1　核および電子の磁気的性質 …… 252
2　才差運動と共鳴 …… 255
3　緩和現象と飽和 …… 256
9. 3　プロトン磁気共鳴スペクトルの測定法 …… 258
1　分光計の概要 …… 258
2　試料調製法と測定上の注意 …… 260
9. 4　プロトン磁気共鳴スペクトルと化学構造 …… 263
1　化学シフト …… 264
2　スピン-スピン相互作用 …… 277
9. 5　プロトン磁気共鳴スペクトルの応用 …… 291
1　スペクトルデータ集 …… 293
2　構造解析，立体化学への応用 …… 293
3　化学反応論への応用 …… 297
4　定量分析への応用 …… 299
9. 6　他核種の磁気共鳴スペクトル …… 302
1　^{19}F …… 303
2　^{13}C …… 304
9. 7　電子スピン共鳴スペクトルの測定法 …… 309
1　装置の概要 …… 309
2　測定法 …… 312
9. 8　電子スピン共鳴スペクトルと化学構造 …… 313
1　超微細分裂(または超微細構造) …… 314
2　g 値の決定法 …… 317
9. 9　電子スピン共鳴スペクトルの応用 …… 318
1　不対電子の分布状態の決定 …… 319
2　遊離基の構造決定 …… 320

需要全本请访问 www.ertongbook.com

3 反応機構の研究 …… 321
4 スピンラベル法 …… 323

10 質量スペクトル分析法 …… 335

10. 1 緒 論 …… 335
10. 2 質量スペクトルの原理 …… 336
1 イオンの生成 …… 336
2 イオンの分離 …… 337
10. 3 質量スペクトルの測定法 …… 341
1 質量分析計の概要 …… 341
2 質量分析計の構成要素と測定法 …… 342
10. 4 質量スペクトルと化学構造 …… 350
1 ピークの種類 …… 353
2 開裂様式 …… 362
10. 5 質量スペクトル分析法の応用 …… 392
1 スペクトルデータ集 …… 392
2 高分解能質量スペクトル …… 392
3 定量分析 …… 397
4 製剤分析 …… 398
5 他の分析機器との結合による分析法 …… 399
6 電子衝撃以外の方式によるイオン化 …… 406

11 X線分析法 …… 425

11. 1 緒 論 …… 425
11. 2 原 理 …… 426
1 X線とは …… 426
2 X線の発生機構 …… 427
3 X線スペクトルの起源 …… 428
4 X線と物質との相互作用 …… 430
5 X線の検出 …… 436
11. 3 X線回折分析法 …… 440
1 緒 論 …… 440

2　X線回折計の構成要素 …… 442
3　測定条件 …… 445
4　試料の調製 …… 446
5　応　用 …… 447
6　写真法によるX線回折分析法 …… 452

11. 4　蛍光X線分析法 …… 455

1　緒　論 …… 455
2　装置の構成要素 …… 456
3　測定条件 …… 460
4　試料の調製 …… 461
5　応　用 …… 462

12　電導度法 …… 469

12. 1　電気の単位 …… 469

1　電気量と電流 …… 469
2　抵抗と電位差 …… 470

12. 2　比電導度 …… 470

12. 3　分子電導度と当量電導度 …… 473

12. 4　電導度滴定法 …… 478

1　滴定法 …… 479
2　応　用 …… 480

12. 5　高周波滴定法 …… 482

1　原　理 …… 483
2　装　置 …… 486
3　応　用 …… 487

13　電位差法 …… 493

13. 1　電池と電池反応 …… 493

1　電池式と電極での反応 …… 494
2　起電力の測定 …… 497
3　起電力と Nernst の式 …… 499
4　単極電位と標準単極電極電位 …… 500
5　活量係数と平均活量係数 …… 504

6 液間電位差 …… 509
7 起電力の計算例 …… 511
8 参照電極 …… 513
13. 2 pH の測定 …… 516
1 水素電極法 …… 518
2 ガラス電極法 …… 519
13. 3 イオン選択電極 …… 522
13. 4 電位差滴定法 …… 526
1 手動法 …… 528
2 自動滴定装置 …… 529
3 中和滴定 …… 529
4 沈殿滴定 …… 532
5 錯イオンまたはキレートを生成する滴定 …… 533
6 酸化還元滴定 …… 535

14 電解分析法 …… 541

14. 1 ファラデーの法則 …… 541
14. 2 電解の装置 …… 542
14. 3 電解電流と加電圧 …… 544
1 分解電圧 …… 544
2 電解の機構 …… 545
3 平面電極への直線拡散による電解電流 …… 546
4 加電圧と分解電圧 …… 549
14. 4 電解重量分析法(定電流電解法) …… 552
14. 5 水銀陰極法 …… 553
14. 6 定電位電解法 …… 554
14. 7 ポーラログラフィー …… 557
1 電解液 …… 558
2 滴下水銀電極と対極 …… 559
3 滴下水銀電極の拡散電流 …… 559
4 滴下水銀電極電位と拡散電流 …… 562
5 半波電位，波高(拡散電流値)の測定 …… 566
6 応 用 …… 567

7　定量分析 …… 570
14. 8　電流滴定法 …… 571
1　方法と装置 …… 572
2　各種の滴定曲線と応用 …… 573
14. 9　デッド・ストップ電流滴定法 …… 575
14.10　クーロメトリー …… 578
1　電気量の測定 …… 578
2　定電位クーロメトリー …… 579
3　定電流クーロメトリー …… 582
4　応　用 …… 585

15　クロマトグラフィー …… 589

15. 1　緒　論 …… 589
15. 2　クロマトグラフィーの基礎理論 …… 591
1　固定相と移動相 …… 591
2　Rf 値と溶出曲線 …… 593
3　段理論 …… 596
15. 3　液体クロマトグラフィー …… 600
1　液体クロマトグラフィー一般 …… 600
2　吸着クロマトグラフィーと分配クロマトグラフィー …… 602
3　イオン交換クロマトグラフィー …… 602
4　ゲルクロマトグラフィー …… 605
5　アフィニティークロマトグラフィー …… 607
6　高速液体クロマトグラフィー …… 608
15. 4　ペーパークロマトグラフィー …… 616
15. 5　薄層クロマトグラフィー …… 618
15. 6　ガスクロマトグラフィー …… 622
1　概　説 …… 622
2　装　置 …… 623
3　定性および定量分析への応用 …… 628

索　引 …… 635

序　論

化学における分析とは，試料の中にどんな物質が含まれているか，あるいは特定の物質がどれだけ含まれているかを知ることである．試料に「何が含まれているか」を調べる操作を**定性分析** (qualitative analysis)，試料に特定の物質が「どれだけ含まれているか」を測る操作を**定量分析** (quantitative analysis) と呼ぶ．定性あるいは定量分析は，製品の品質の検定，環境に存在する物質の測定，病院における臨床検査，種々の領域の研究に必要な分析等社会の甚だ広い範囲において行われ，重要な意味を持っている．

こうした定性あるいは定量分析はかつては主に化学反応を利用した**化学分析** (chemical analysis)，すなわち定性分析については化学反応を利用した沈殿あるいは呈色，定量分析については反応後生成物の重量を測定する重量分析あるいは反応に消費された液あるいはガスの容積を測定する容量分析等が行われていた．しかし，のちに物質の物性を機器を用いて測定することによって分析を行う方法が次第に発達し，操作が簡易で迅速であること，微量の物質を分析することができることから広く普及して分析方法の主流を占めるようになってきた．こうした方法は一時は物理分析 (physical analysis) と呼ばれたこともあるが，最近では**機器分析** (instrumental analysis) と呼ぶのが一般的になっている．

一方以前には主として化学反応による分解，合成等の操作の積み重ねで行われていた物質の化学構造の解析を機器を利用して行う技術が近年急速に発達し，このような化学構造の研究も広い意味で一種の定性分析と考える見方から，こうした技術をも機器分析の中に含めて取り扱われるようになった．こうして現

主な機器分析の方法

方法		主な用途			備考
		定性	定量	構造解析	
光分析	紫外可視吸光光度法（吸光度測定法）		◎	○	第1章
	原子吸光分析法（原子吸光光度法）	○	◎		第2章
	蛍光分析法		○		第3章
	りん光分析法		○		第3章
	フレーム分析法	○	◎		第4章
	発光分析法	○	◎		第5章
	屈折率測定法	○	○	○	第6章
	旋光度測定法		○		第7章
	旋光分散			○	第7章
	円偏光二色性			○	第7章
	赤外吸収スペクトル	○	○	◎	第8章
	ラマンスペクトル			○	第8章
	マイクロ波分光			○	
	光音響分析		○		光のパルスを送り，吸収によるパルス状の発熱に伴う音波を測定．固体表面，にごった液の分析もできる．
	濁り測定		○		透過光の減少によりにごりを測定
	比濁法		○		乱反射光によりにごりを測定
	蛍光X線	○			第11章
	X線回折			○	第11章
電子分光		○	○		電子，X線，イオン，光等を照射し，発生する電子のエネルギー，角度分布等を測定．固体表面の分析，物理学的研究等に応用． 光電子による光電子分光，オージェ電子によるオージェ電子分光，X線によるESCA分光，イオンによるイオン中性化分光法等がある．
メスバウアー分光		○	○		γ線を照射し共鳴放射されるγ線を測定．固体表面の分析，核物理学の研究等に応用．

需要全本请访问 www.ertongbook.com