

# 分析装置総覧講習会

自然科学研究機構

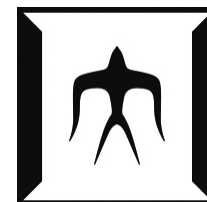
分子科学研究所 機器センター

チームリーダー 中村敏和



**NINS**  
National Institutes of Natural Sciences  
自然科学研究機構

EQ-NET  
EQUIPMENTS NETWORK FOR RESEARCH



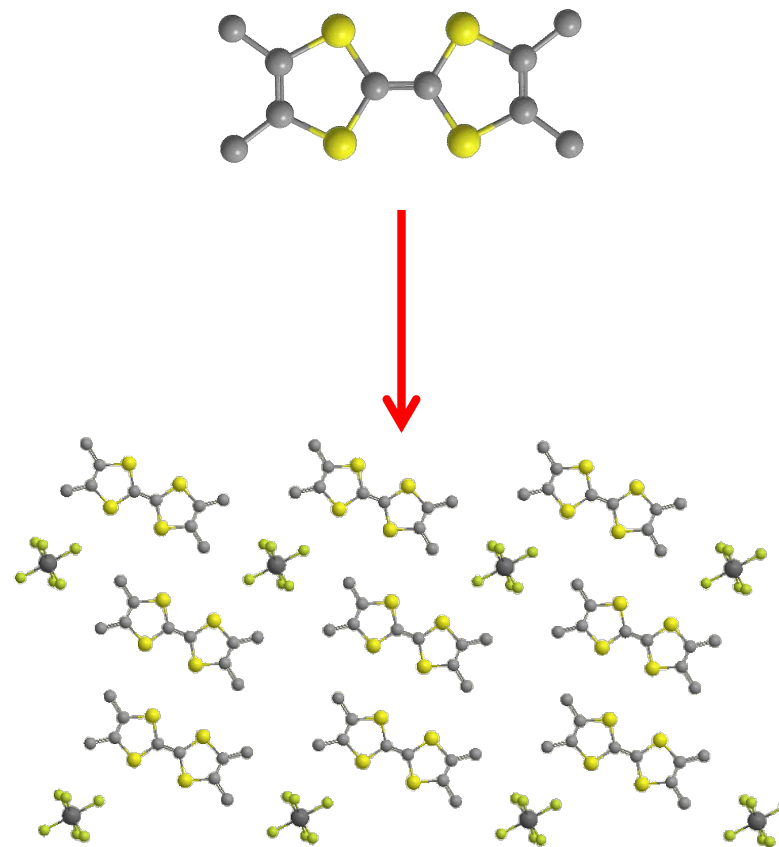
実は誠に恐縮ですが

私は分析の専門家ではありません…

# なぜ分子集合体か？




トップレベルの栽培と醸造は  
相乗効果を生み出します！



1つの分子には無い  
機能が発現

超伝導, 強磁性  
太陽電池 (電荷移動) ...

## 自然科学研究機構とは？

各研究所の詳細はこちら 

[研究内容を知りたい](#)

[イベントに参加したい](#)

[産学連携について](#)

[自然科学研究機構とは？](#)

[共同利用・共同研究](#)

[機構の役割と活動](#)

[国民・地域とのつながり](#)

[教育](#)



**大学共同利用機関法人！**

拠点として  
アレルギー、物質、生命など  
を運った使命を持つ5つの大学共同利用機関。  
自然科学研究機構は、5つの研究所を運営するとともに  
国際的・先進的な研究を推進し、全国の研究者へ  
共同利用・共同研究の場を提供しています。



自然科学研究機構とは

● ● ○   Stop

### 新着情報

2022年6月9日更新

[【分子研】伊澤誠一郎助教が自然科学研究機構第11回若手研究者賞を受賞](#)

### イベント情報

2022年6月9日更新

[【核融合研】オープンキャンパス オンライン \(9/10\) サイトオープン](#)

2022年6月9日更新

# 大学共同利用機関法人

出典: フリー百科事典『ウィキペディア (Wikipedia) 』

**大学共同利用機関法人**（だいがくきょうどうりようきかんほうじん、Inter-University Research Institute Corporation）とは、[国立大学法人法](#)に基づき、大学共同利用機関を設置することを目的として、同法の定めるところにより設立される**法人**である（同法第2条第3項）。

目次 [\[非表示\]](#)

大学共同利用機関は、大型測定機器や高速計算機など非常に高額で**大学単独では購入することが難しい研究施設を整備し、**あるいは、貴重な文献や資料を収集保存することによって、**学術研究の発展・振興に資するという国家政策に基づく研究機関**である。

「科学技術・学術審議会 学術分科会研究環境基盤部会（第44回）  
H22.2.26 「大学共同利用機関の創設経緯等について（資料3）」

[国立大学法人法](#)に基づき設置され、[大学](#)（国公立を問わない）の共同利用に供される国立の**研究所**である。設置される大学共同利用機関は、国立大学法人法施行規則別表第一によって、大学共同利用機関法人の区分に応じ定められている。

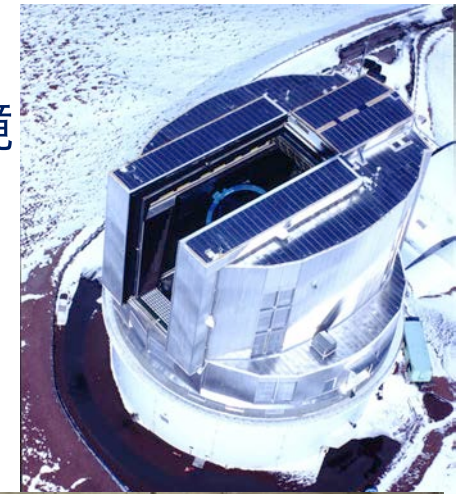
施行規則別表の主たる区分の目的は、学術研究の各専門分野に応じて定められている。あくまでも区分であって、各機関は文科系・理科系の区別にとらわれず、学術研究発展を目的とした専門研究の実施を目的としている。

また、各大学共同利用機関は、全国の大学、研究所の共同利用に供されるほか、[国立大学法人総合研究大学院大学](#)の学生に対する大学院研究専攻教育も行っている。詳細は、当該項目参照。

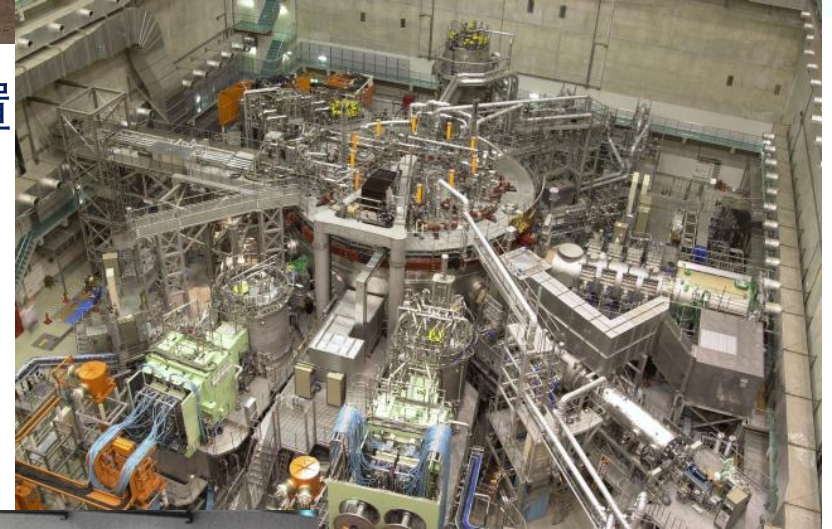
アルマ望遠鏡  
国立天文台



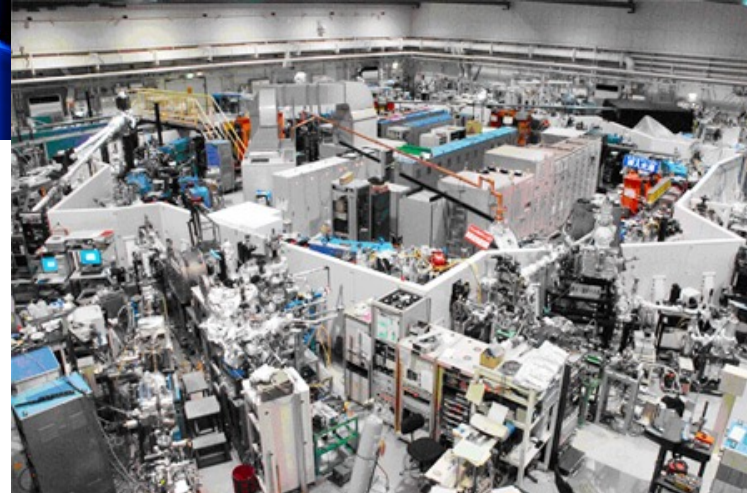
スバル望遠鏡  
国立天文台



大型ヘリカル装置  
核融合研



高性能分子シュミレータ  
(岡崎共通施設)  
計算科学センター



極端紫外光研究施設  
(UVSOR)  
分子研

# 機構の目指すところ

## 自然科学大学間連携推進機構

これまで、自然科学研究機構を構成する研究分野で、複数大学等による研究者間において構成し研究を推進してきた「共同利用・共同研究」ネットワークについて、関係する組織間の連携に発展させることにより、大学間連携研究の一層の推進に資するため、2017年度に「自然科学大学間連携推進機構(NICA: NINS Inter-university Cooperative Association)」を新たに構築しました。

NICAは、自然科学研究機構を構成する各研究所と複数の大学間連携研究を進める13大学の長または研究担当理事に参画いただき、大学組織としての様々な要望を踏まえるとともに、研究を推進するための具体的な取り組みとして、各分野の研究の発展に向けた議論や研究を支える様々な技術が抱える問題点への取り組み、PI等の育成を図るための活動を計画しています。

### NICA 自然科学大学間連携推進機構

#### 目的

- 機構と大学との組織的連携による大学の研究力強化への貢献
- 機構の機能強化
- 共同利用・共同研究ネットワークの発展

#### 構成

関係大学の長または研究担当理事等から構成



#### ● 大学連携バイオバックアッププロジェクト (基礎生物学研究所)

生物遺伝資源を安定的に供給するためのバックアップ拠点を構築し、保存・管理体制を継続的に整備・強化するとともに、多様な資源を安定保存するための新規冷凍保存技術を開発しています。

#### ● 超高磁場磁気共鳴画像装置を用いた双方向型連携研究によるヒト高次脳機能の解明 (生理学研究所)

7テスラ以上の超高磁場MRIを有する生理学研究所と国内4研究拠点(京都大、大阪大、新潟大、岩手医科大)との間で、基礎研究・機器開発から臨床画像研究にいたる双方向型連携研究を推進し、基礎技術の整備、高次脳機能研究を進めるとともに、超高磁場MRIを駆使できる人材の育成を推進しています。

#### ● 大学間連携 VLBI 連携観測事業 (国立天文台)

国立天文台や日本国内の大学・研究所が有する電波望遠鏡を組み合わせたVLBI(超長基線電波干渉計)の観測ネットワークを日本国内に構築し、各大学においてVLBIを用いた研究・教育を展開しています。さらに、東アジア地域でのVLBI連携も推進しています。

#### ● 大学間連携による光・赤外線天文学研究教育拠点のネットワーク構築 (国立天文台)

国立天文台や各大学・大学共同利用機関法人が持つ望遠鏡を機能的に統合する、可視光・赤外線での多地点・多機能な観測ネットワークを構築し、大学の特色を越えた研究拠点を形成しています。



日本全国の研究設備をインターネットで予約

### 大学連携研究設備ネットワーク

● 大学連携研究設備ネットワークによる設備相互利用と共同研究の促進事業 (分子科学研究所)

「大学連携研究設備ネットワーク協議会」の下に、全国大学に設置された共用研究設備を先端設備として復活再生するとともに、設備の相互利用の促進及びそれを軸とした共同研究の促進を行っています。

● 大学間連携による新規モデル生物の開発拠点形成 (基礎生物学研究所)

大学等研究機関において唯一の特長ある生物機能を持つ生物を戦略的にモデル生物化する拠点「新規モデル生物開発センター」において、特長ある生物機能を示す生物の新規モデル化を推進しています。

# 分析とは

分析は、ある物事を分解して、それらを成立させている成分・要素・側面を明らかにすること。物質の鑑識・検出、また化学的組成を定性的・定量的に鑑別すること。

【出典】 ウィキペディア

と書いてあるけど…？

# 分解して

- モノをバラバラにする  
(質量分析・元素分析)
- 構成原子を調べる (分子構造解析)
- 多成分のモノを分離する (分離)
- 空間を分解する (細かく観察：顕微)
- エネルギー分解 (分光・物性測定)
- 回折像を調べる (結晶構造解析)
- 機能を調べる (材料評価)



# おもな分析装置

- ・ 表面分析装置
- ・ X線回折
- ・ 物性測定
- ・ 核磁気共鳴装置(NMR)
- ・ 分光
- ・ 質量分析
- ・ クロマト装置
- ・ その他材料評価
- ・ 光学顕微鏡
- ・ バイオ装置
- ・ ものづくり・合成支援
- ・ その他

顕微観察  
結晶構造解析  
物性  
分子構造解析  
分光  
分子構造解析  
成分分析・分離  
材料評価  
観察

# 分析法の特徴を理解しよう

非破壊・破壊（壊す, ダメージ）

バルク・表面・イメージング

# おもな分析装置

- ・ 表面分析装置
- ・ X線回折
- ・ 物性測定
- ・ 核磁気共鳴装置(NMR)
- ・ 分光
- ・ 質量分析
- ・ クロマト装置
- ・ その他材料評価
- ・ 光学顕微鏡
- ・ バイオ装置
- ・ ものづくり・合成支援
- ・ その他

ということで、各装置群を見ていきます

# 表面分析装置

試料表面の物性を測定

走査型電子顕微鏡, 電子分光(XPS, UPS, AES)

その他 (イオン散乱分光, 走査型プローブ顕微鏡)

物質表面の原子を電子線やX線で励起した際に放出される光電子やイオンを検出し分析

物質表面の電子状態及び原子状態等を分析

励起に用いる電子線等の試料内への侵入深さが小さいため, 表面のみの情報を得られる

# 走査型電子顕微鏡

電子線を絞って対象に照射

放出される二次電子，反射電子，透過電子，X線，蛍光，内部起電力等を検出（通常は二次電子像）

観察試料は高真空中（ $10^{-3}$ Pa以上）

表面を電場・磁場で絞った電子線（焦点直径1～100nm程度）で走査軸を順次ずらし試料表面全体を観察

【出典】 日本電子HP

日本電子 JSM-7900F

ショットキー電界放出形走査電子顕微鏡



# 光電子分光 (XPS/UPS/AES)

固体に一定エネルギーAの電磁波を照射

光電効果で出てきた電子の運動エネルギーBを測定 A-Bが軌道の深さ

主に金属, 半導体が対象. 絶縁体はチャージアップの関係から不向き

X線光電子分光 (XPS) : 内殻電子 別名ESCA 元素組成が分かる

紫外光電子分光 (UPS) : 価電子帯 金属のバンド分散

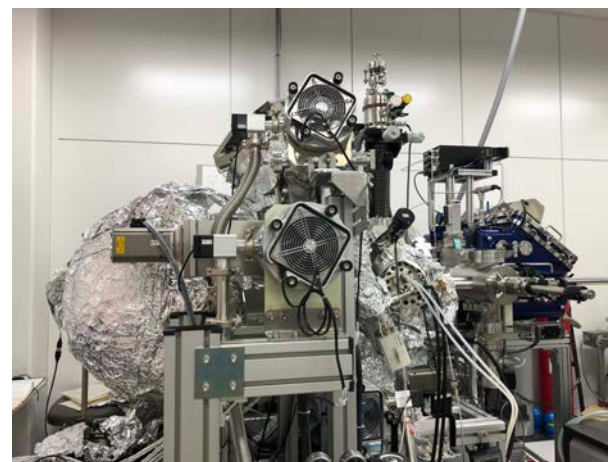
Auger Electron Spectroscopy, AES : オージェ電子\*のエネルギー計測による元素の検出分析法.

\*電磁波等で内殻電子を放出させ, 外殻電子が空いた内殻軌道に遷移する際に放出される電子

【出典】 分子研HP

X線光電子分光システム

Scienta光電子分光装置 (光電子分析器  
R4000L1、Al-K $\alpha$ 単色X線源MX-650、  
真空紫外光源VUV5k)



# その他表面分析

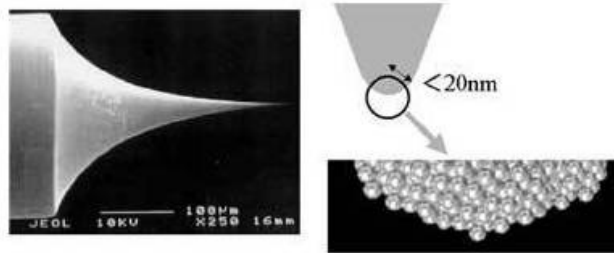
## ISS：イオン散乱分光法

光電子分光の光の代わりに数keV程度のイオンを照射。表面最近傍にきわめて敏感。元素分析と構造解析が同時にリアルタイム観測できる。

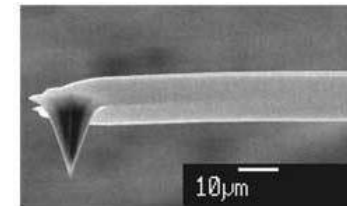
## SPM：走査型プローブ顕微鏡

先端が極めて鋭いプローブを用い、表面形状をトンネル電流や原子間力を検出しながら走査し観察。

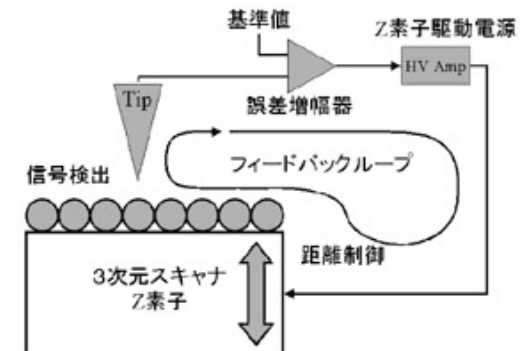
分解能が高い



STMプローブ



AFMプローブ(カンチレバー)



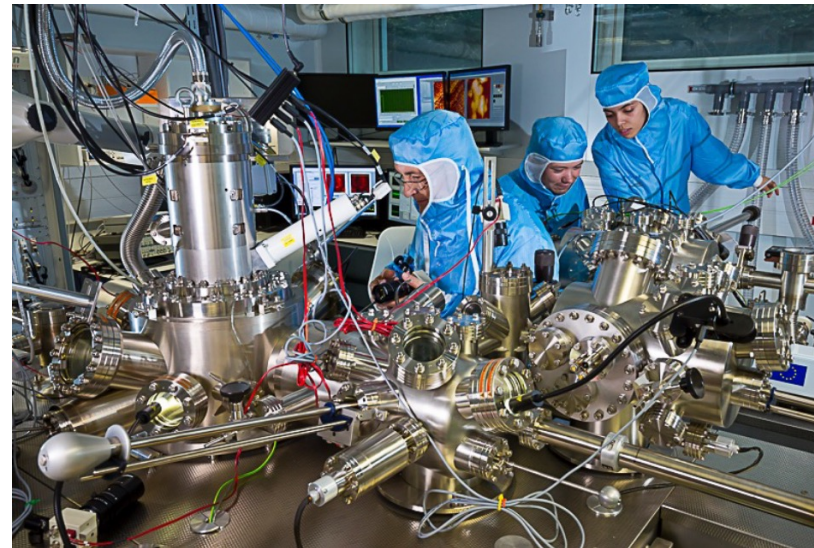
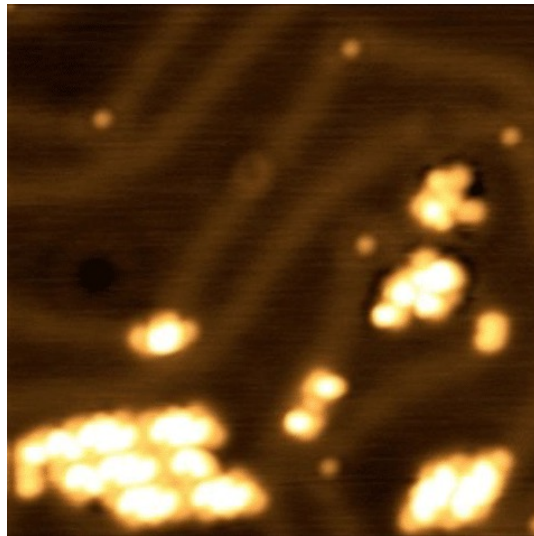
【出典】日本電子HP  
やさしい科学

<https://www.jeol.co.jp/science/spm.html>

# 国際ナノカーレース

トピックス

- <https://www.nims.go.jp/mana/nanocarrace2/>



レースで使用する車両は条件を満たした1分子  
各チームが走行に適した分子構造をデザインし、合成を行う

車両の確認には走査型トンネル顕微鏡 (STM) を使用、基板上の分子の位置を調べる  
動かす駆動力：機械的に動かすことは簡単すぎるのでスタートラインに分子を動かす時以外は禁止  
STMの尖った探針を近づけて電気を与えて動かす  
各チームが一つの部屋に集まり、共通のパソコンでSTMを遠隔操作し、分子を操作したり移動距離を測定

24時間の距離を競う



# 国際ナノカーレース：結果

- [https://www.nims.go.jp/mana/jp/news\\_room/news/2022032501.html](https://www.nims.go.jp/mana/jp/news_room/news/2022032501.html)

## ■レース結果

順位	チーム	所属	国籍	走行距離	ターン数
<b>1</b>	<b>NIMS-MANA</b>	物質・材料研究機構	日本	<b>1054 nm</b>	<b>54</b>
1	NANOHISPA	IMDEA ナノサイエンス	スペイン	678 nm	54
3	Stras Nanocar	ストラスブール大学	フランス	476 nm	28
4	Rice-Graz Nanoprix	ライス大学 グラーツ大学	アメリカ オーストリア	403 nm	15
5	GAzE	ドレスデン工科大学	ドイツ	259 nm	9
6	Franco-Japanese	ポール・サバティエ大学 奈良先端科学技術大学院大学	フランス 日本	150 nm	10
7	Ohio Bobcat Nanocar	オハイオ大学	アメリカ	136 nm	17
8	SanCar	ドノスティア国際物理センター	スペイン	29 nm	2

NHK：サイカルジャーナル

[https://www3.nhk.or.jp/news/special/sci\\_cul/2022/04/column/0330/](https://www3.nhk.or.jp/news/special/sci_cul/2022/04/column/0330/)

# X線回折

X線が結晶格子で回折を示す現象で， これを利用  
し物質の結晶構造を調べる

単結晶X線構造解析装置

粉末・薄膜X線回折装置

物質の格子定数や結晶構造の対称性， 結晶内部の  
原子配列などを決定

最近では， 分子構造を調べるツールとしても利用  
されている（結晶スポンジ法）

# 単結晶 X 線構造解析

単結晶試料にX線を照射し、

回折されたX線の角度・強度から構造を解析

X線は位相が分からないので、**散乱強度**から**結晶構造因子**（どこにどのような原子があるか）の絶対値を求める

結晶構造を仮定し、実験結果にあう構造を推定

【出典】 Rigaku HP

Rigaku XtaLAB Synergy-R/DW

回転対陰極線源搭載 超高速・超高精度  
単結晶 X 線構造解析装置



# 粉末・薄膜 X 線回折(XRD)

## 粉末X線回折

回折されたX線の**散乱角度**・**強度**から試料の構造解析を決定 通常、試料の同定のために行われる。

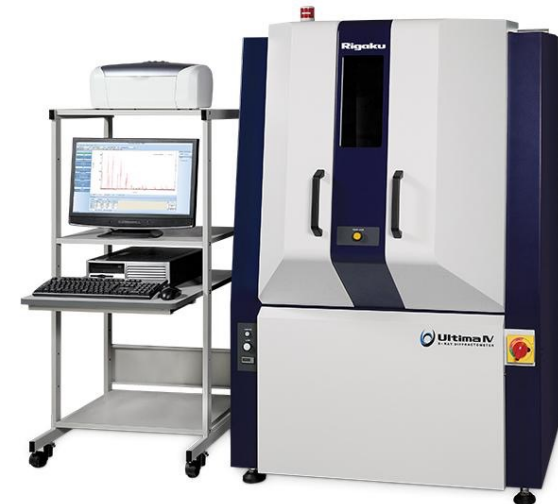
粉末X線回折の回折強度はランダムに向いた単結晶からの総和

既知の物質についてはデータベースと照合し試料を同定

## 薄膜X線回折

X線の入射角を調整し、**膜面内方向の格子定数や厚さ**を決定

【出典】 Rigaku HP  
Rigaku Ultima IV  
試料水平型多目的X線回折装置

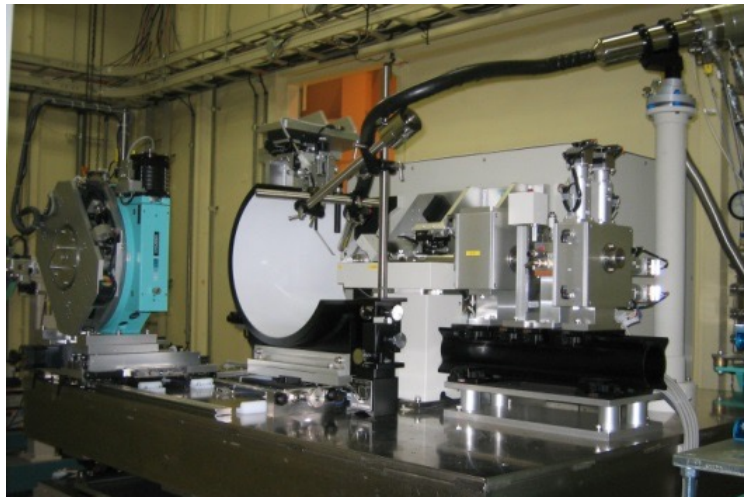


# SPring-8でのX線構造解析

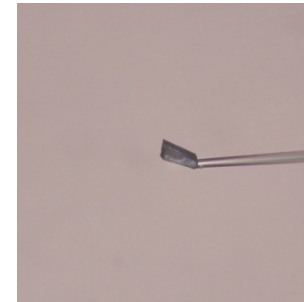
トピックス



Spring-8：播磨科学公園都市内に位置する大型放射光施設



ビームラインBL02B1の単結晶用回折系



結晶サイズの例  
 $20 \times 20 \times 70 \mu\text{m}^3$



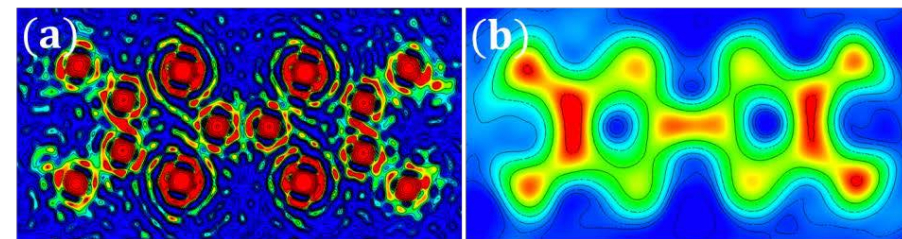
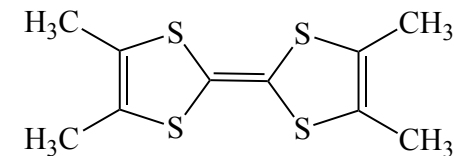
## 報 Press Release

(テレビ、ラジオ、インターネット)：平成29年7月27日午前9時  
(新聞)：平成29年7月27日夕刊



平成29年7月26日

SPring-8を用いた精密構造解析による  
分子軌道分布の可視化法を開発、電子状態の直接観測に成功  
— 電荷分布観測による新たな分子設計への提案 —



価電子の電子密度分布まで分かる

# 物性測定

試料の物性を測定する装置群

磁気特性評価装置 (SQUID磁束計など)

電子スピン共鳴装置 (ESR)

他に粘弾性測定装置, 力学特性測定装置など

試料の磁氣的性質 (原子価), 電子状態, 分子構造情報, 動的特性 (粘性・弾性・感触・テクスチャー) などの物性量を求めることができる。

# 磁気特性評価装置 (SQUID磁束計)

超伝導量子干渉素子 (SQUID) を搭載した高感度磁束計

微少な磁化を検出することができる

磁性体のみでなく常磁性体の磁化も測定可能なので、**無機・有機錯体化合物の磁氣的性質 (原子価・相互作用・相転移)** が測定可能

**磁性薄膜**や**ナノ磁性粒子**など、数mgの微小試料にも対応

【出典】 分子研 HP  
SQUID型磁化測定装置  
Quantum Design社製  
MPMS-XL7



# 電子スピン共鳴装置 (ESR)

ラジカルや金属イオンに存在する **不對電子スピンの** 磁気共鳴\*吸収を  
観測。 ESRスペクトルから、 **不對電子スピンの量、** 帰属 (起源)、  
ダイナミックス (運動) などの情報が分かる。

レーザーと組み合わせた先端パルスESR装置では、光励起で生成した三重項スピンの緩和現象も測定出来る

\*磁気共鳴測定では、エネルギー分裂は磁場に比例するので、周波数が大きいほど高分解・高感度になる。

【出典】 分子研 HP  
Bruker社製 E680  
多周波CW・パルスESR  
+ナノ秒Nd:YAG OPOレーザー





# よく使われるESR装置：X-band ESR

X-band: 約 9.5 GHz (ギガヘルツ)

1GHz=10<sup>9</sup> Hz

共鳴磁場：約 0.34 T (テスラ)

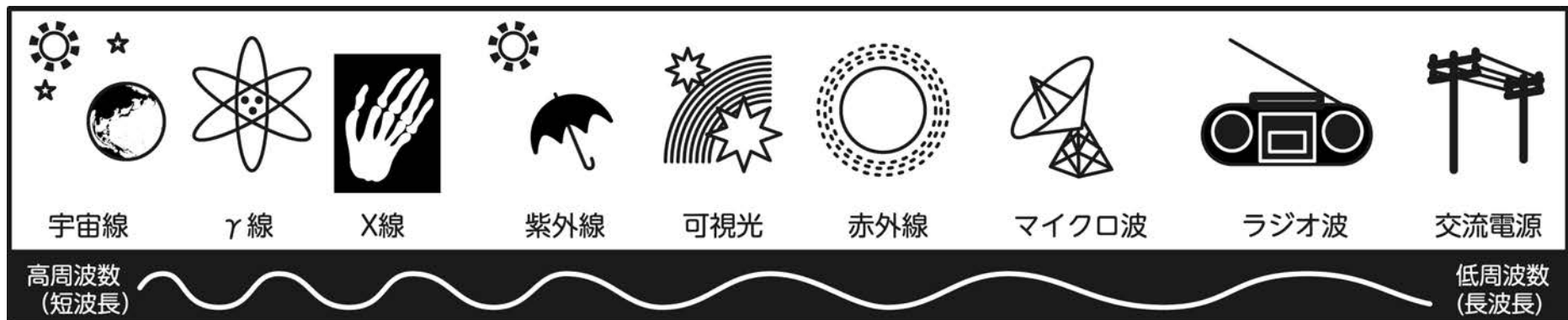
1T=10<sup>4</sup> G (ガウス)

電磁波は, ガン発振器(ガン効果を使った半導体素子)から

磁場は, 水冷の電磁石で発生 (磁場の発生法は後の講義)

電子レンジ 携帯電話

2.4GHz 0.8-2GHz



波長 10<sup>-9</sup> (1nm) (760~400nm) (10μm) 数cm 1m

周波数(Hz) 10<sup>17</sup> 10<sup>16</sup> 10<sup>15</sup> 10<sup>14</sup> 10<sup>13</sup> 10<sup>10</sup> 10<sup>9</sup> 10<sup>8</sup>

電子スピン共鳴 (ESR) は  
私の専門なのであとで紹介…

# 核磁気共鳴装置(NMR)

原子核スピンの磁気共鳴現象を利用

有機物・有機化合物・高分子化合物などの分子構造を  
非破壊で決定する装置

原子核スピンの必要のため、 $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{31}\text{P}$ などの原子核に適用される。分解能が良いために化学結合を区別することが可能で、分子構造が決定出来る

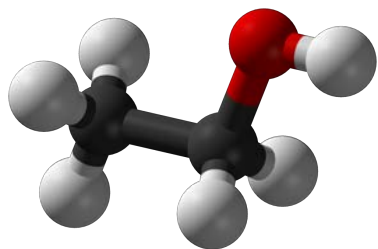
磁場の強さ（周波数の高さ）で分解能が決まる

# 汎用NMR (300~600MHz)

学科あるいはラボユース

有機化合物の構造解析に活用できる

【出典】 分子研 HP  
JEOL社製 JNM-ECS400  
400MHz 溶液NMR



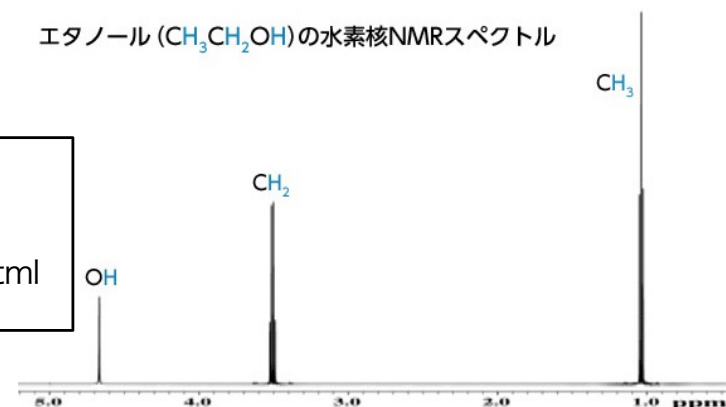
エタノール C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH

3種類の環境の<sup>1</sup>H

【出典】 日本電子HP

<https://www.jeol.co.jp/products/nmr/basics.html>

エタノール (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH) の水素核NMRスペクトル



# 高磁場NMR（800MHz～）

分解能が非常に高いため、タンパク質など複雑な生体高分子等の構造解析に活用

磁気共鳴測定では、エネルギー分裂は磁場に比例するので、周波数が大きいほど高分解・高感度になる。

【出典】 分子研 HP  
Bruker社製 AVANCE800  
800MHz 溶液NMR



# 固体NMR

固体試料の化学分析や局所的なダイナミックスを知るのにすぐれた装置

無配向固体試料では異方性相互作用が存在

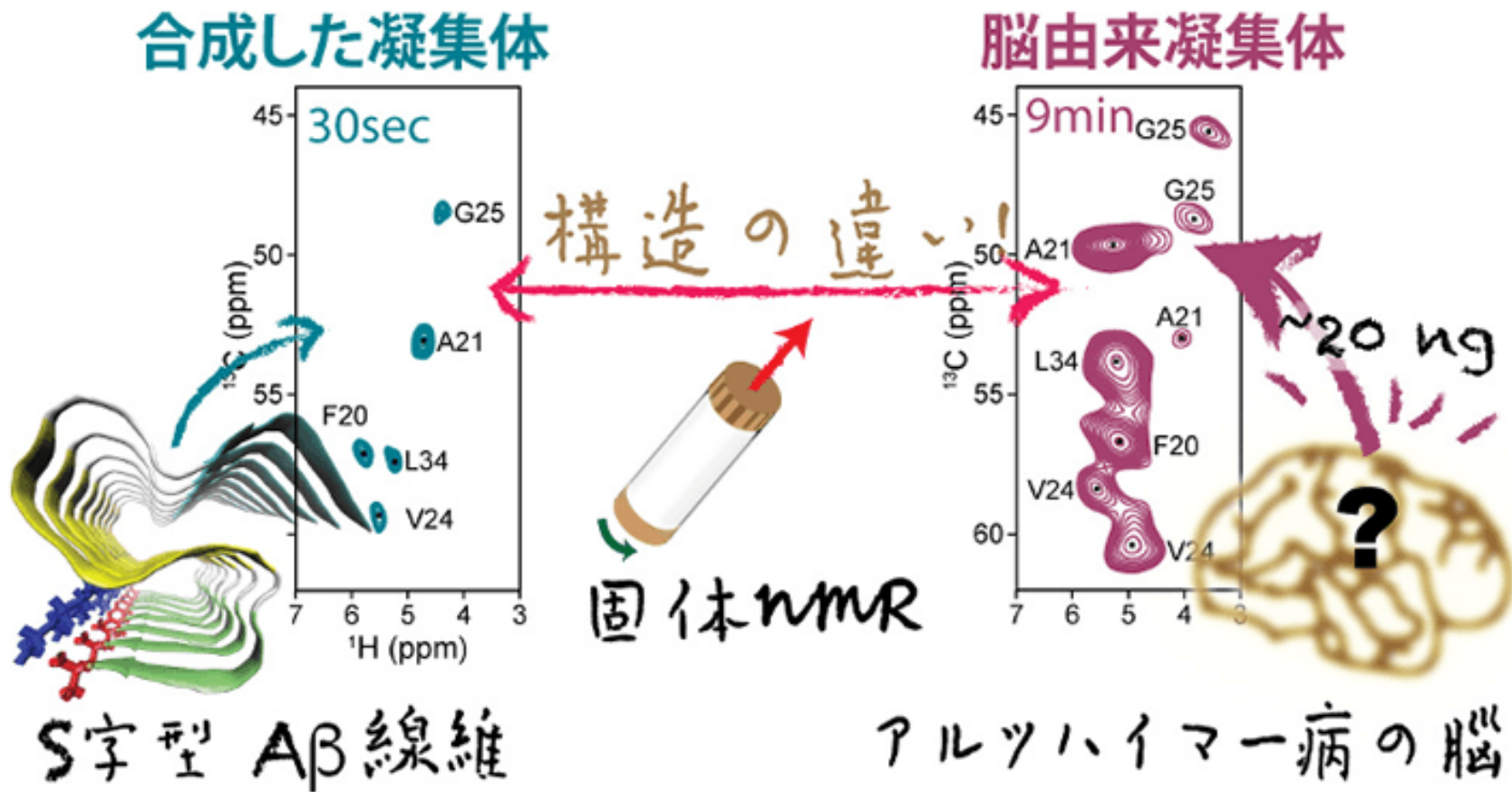
固体では「分子・原子運動が非常に遅い」ため、本来あるべき相互作用（化学シフト異方性、双極子-双極子相互作用など）がそのまま残る

幅の広い吸収線となるため、化学分析を行うためにはある角度(54.7°)で試料を高速回転させる専用の固体NMR装置が必要

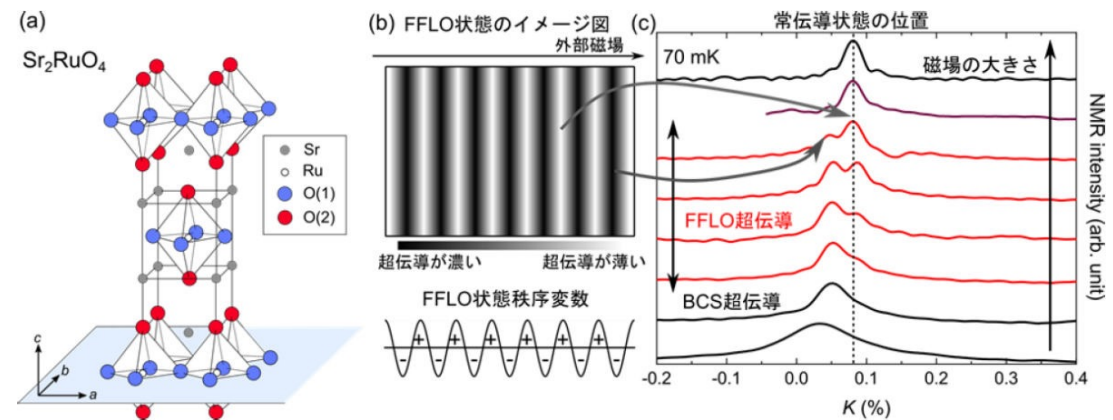
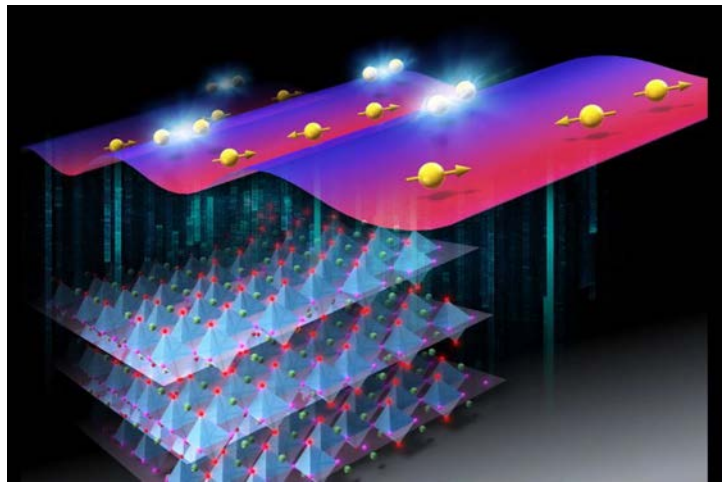
【出典】 分子研 HP  
Bruker社製 AVANCE600  
600MHz 固体NMR



# アルツハイマー病のタンパク質凝集体の構造の違いに迫る



# 60年近く前に理論的に予言された「FFLO超伝導状態」、 京大が酸化物から発見



NMRが物性物理に使われている

→ 意外に思える分野でも使われる

→ 分析機器と先端研究の装置の境界は不可分

2022年4月22日

京都大学プレスリリース

<https://www.kyoto-u.ac.jp/ja/research-news/2022-04-22>



# 分光

光の強度を周波数・エネルギー・時間などの関数として計測する手法

紫外可視近赤外分光・赤外分光・蛍光分光・ラマン分光・ICP発光分光・円二色性分光・薄膜用紫外～赤外反射

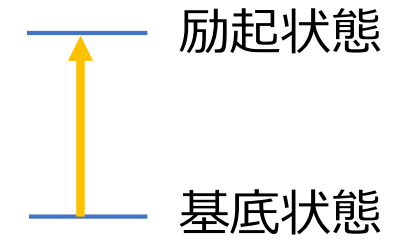
透過率・反射率・蛍光

分子振動・格子振動・集団運動

結晶性や配向性や歪み

元素の定性・定量分析, 試料のキラリティー

# 紫外可視近赤外分光



紫外，可視および近赤外領域の光吸収を測定

通常200~1,500 nm 程度(0.8~6.2eV)の波長範囲

測定が容易であること，結果が肉眼での観察でわかりやすい

分子に特徴的なスペクトルを示す（同定）

（分子内遷移，分子間や配位子との電荷移動領域）

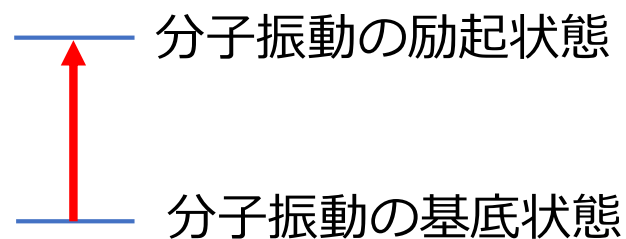
広く化学分野で活用

【出典】 分子研 HP  
SHIMADZU社製  
UV-3600Plus

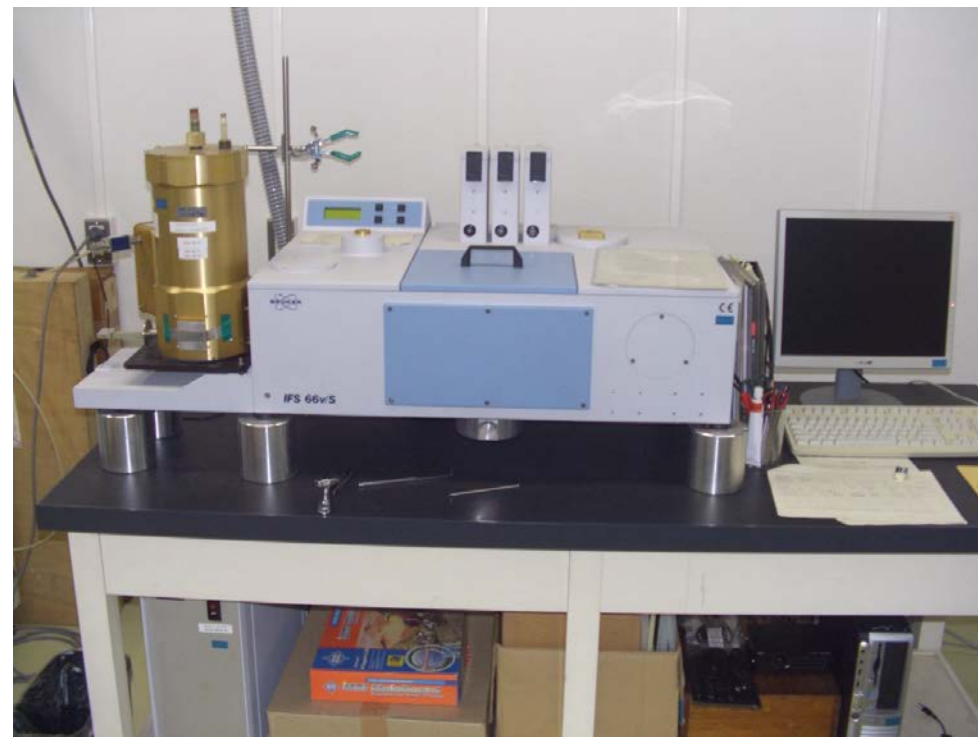


# 赤外分光

測定対象の物質に赤外線を照射し、透過（あるいは反射）光を分光することでスペクトルを得て、対象物の特性を知る方法。分子振動の領域であり、結合状態から試料の分子構造や状態を知ることができる。



【出典】 分子研 HP  
Bruker社製  
IFS66v/S



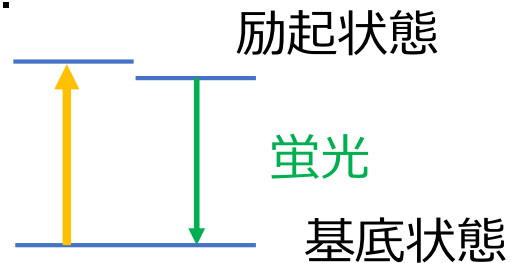
# 蛍光分光

蛍光：電子励起状態から自然放出によって電子基底状態に戻る発光過程

この光を検出器に受けて定性や定量を行う

蛍光は弱く、蛍光光度法の感度は吸光光度法の1000倍程度

蛍光の有無，目的物質の有無・濃度，最適励起波長，蛍光波長，蛍光性分子の置かれている環境（溶液のpH，温度，溶媒の種類，共存塩）などがわかる。



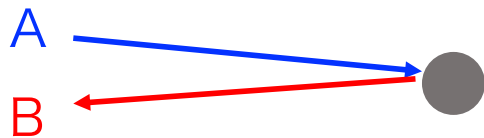
【出典】分子研 HP  
HORIBA社製  
SPEX Fluorolog 3-21



# ラマン分光

物質に光を照射すると、光と物質の相互作用により反射，屈折，吸収などのほかに散乱と呼ばれる現象が起こす。散乱光のなかには入射した光と同じ波長の光が散乱されるレイリー散乱（弾性散乱）と、分子振動によって入射光とは異なる波長に散乱されるラマン散乱（非弾性散乱）がある。

ラマン散乱光はレイリー散乱よりも $10^{-6}$ 倍ほど微弱  
その微弱なラマンスペクトルより，分子振動を解析する手法



$A - B = \pm$  振動のエネルギー

を充たすラマン散乱が観測される。  
特にAが電子励起のエネルギーに近いと  
強い散乱（共鳴ラマン）が観測される

【出典】 分子研 HP  
RENISHAW社製 inVia Reflex



# ICP 発光分光

高周波誘導結合プラズマ (ICP) を光源とする微量元素分析法。

試料溶液を霧状にしてArプラズマに導入し，励起された元素が基底状態に戻る際に放出される光を分光して，波長から元素の定性，強度から定量を行う。通常，濃度既知の元素標準液により検量線を作成し，検量線法により定量を行う

原子吸光分光に比べて多元素・同時測定

化学干渉を受けないのメリット

装置は高い

【出典】 Agilent HP  
Agilent社製  
マルチ型 ICP 発光 (ICP-OES)  
5900 ICP-OES



# 円二色性分光

円(偏光)二色性とは、\*キラルな物質が円偏光を吸収する際に左円偏光と右円偏光に対して吸光度に差が生じる現象のことである。

この左右円偏光に対する吸光度差から得られる円偏光二色性スペクトルより試料のキラリティーを評価できる。

\*鏡像が自身に重ならないもの

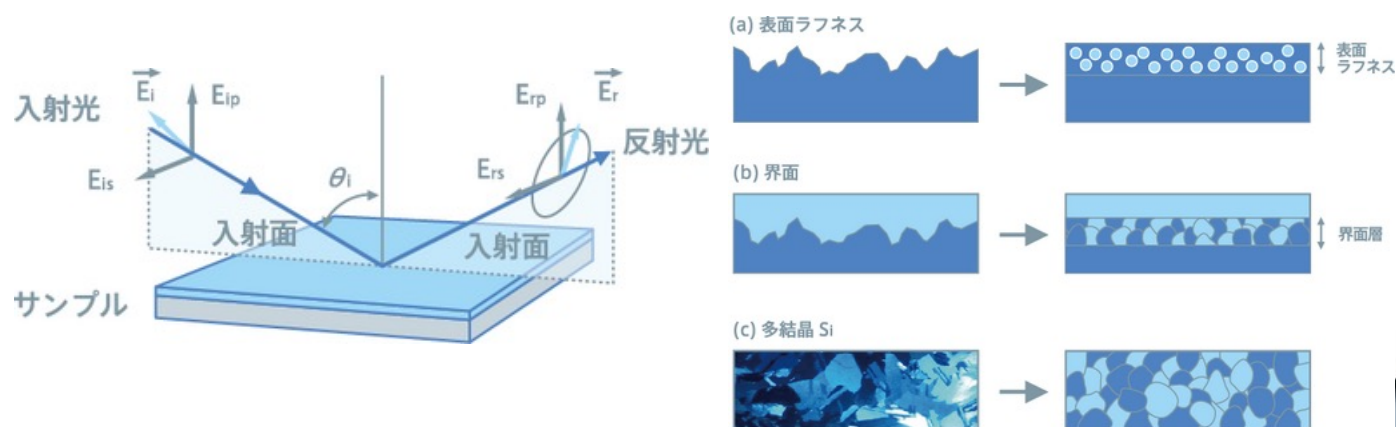
【出典】 分子研 HP  
JASCO社製  
円二色性分散計 J-1500



# 薄膜用紫外～赤外反射

## 薄膜の精密評価

物質の表面で光が反射するときの膜の状態で変わる偏光状態（入射と反射）を観測し、そこから物質に関する情報を求められる。  
非接触光学式薄膜計測システム，分光エリプソメーター，位相変調型分光エリプソメーター等を用いる。



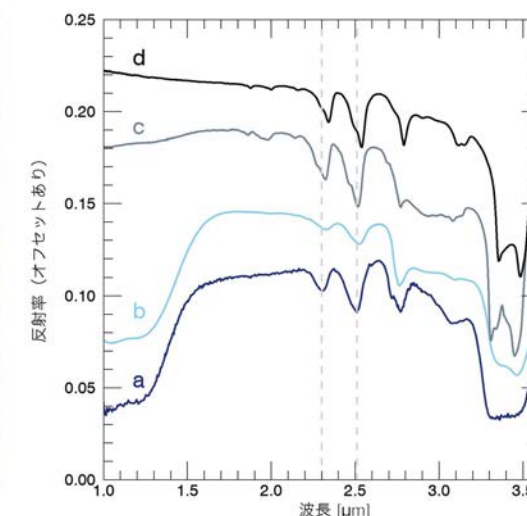
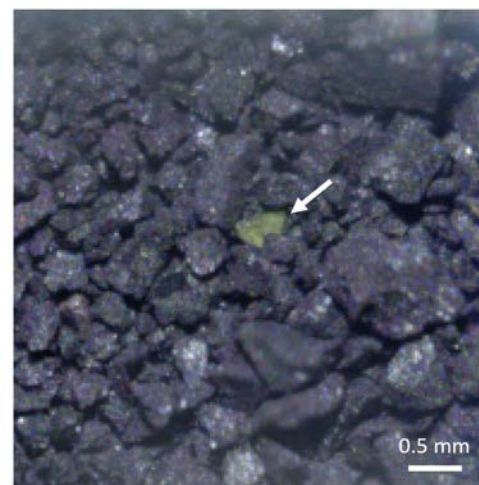
【出典】 堀場製作所 HP  
HORIBA社製 分光エリプソメーター UVISEL Plus



# 赤外分光顕微鏡マイクロオメガによる リュウグウ帰還試料の初期成分測定



マイクロオメガとは、「はやぶさ2」の小型ランダー・MASCOTや欧州の火星探査機ExoMars用に開発された、フランスの誇る着陸機用の主力観測機器



画素あたり約25マイクロメートルの解像度で組織の観察や含まれる鉱物の種類、水を含む鉱物の量、有機物の検出などを行うことができる

リュウグウは全球規模にわたってOH基、CH基、NH基に富む物質が分布し、さらに炭酸塩のような変成相も存在する多様性に富んでいる

2021年12月21日  
JAXAプレスリリース

<https://www.isas.jaxa.jp/topics/002892.html>

# 質量分析

試料を真空中でイオン化し高電圧を印加すると、静電力によって\*断片化した試料は装置内を飛行する。飛行しているイオンを電場及び磁場により質量電荷比に応じて分離し、その量を検出することにより、元素及び組成の分析を行う手法。

\*断片(フラグメント)切れやすいところでバラバラになった分子の一部

MALDI-MS, ESI-MS・CSI-MS・LC-MS, SIMS

有機分子, 生体高分子 (タンパク質, ペプチド, 糖鎖など) の分析などができる。

# MALDI-MS (マトリックス支援レーザー脱離イオン化法)

MALDIは質量分析におけるサンプルのイオン化法の一つ

試料と大過剰のマトリックス試薬の均一な混合物にレーザー\*を照射

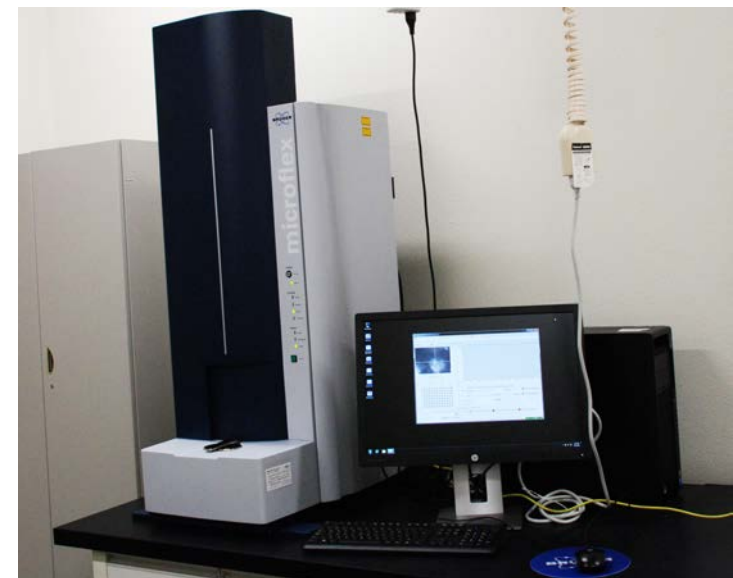
マトリックス試薬がそのレーザー光を吸収

マトリックス試薬は周囲の試料分子とともに気化し、試料分子にプロトンおよびカチオンが付加することによりイオン化

主に生体高分子（タンパク質，ペプチド，糖鎖など）の分析ができる。

\*窒素レーザー（波長337nm）

【出典】 分子研 HP  
Bruker Daltonics  
MALDI-TOF質量分析計  
microflex LRF



# ESI-MS, CSI-MS, LC-MS

**ESI-MS**：エレクトロスプレーイオン化質量分析，高分子をフラグメント化することなくイオン化できるため，**生体高分子**の分析に向く。

**CSI-MS**：流入させる窒素ガスを低温にし，温和な条件でイオン化させる，**不安定な分子**などの質量を測定できる。

**LC-MS**：液体クロマトグラフィーと質量分析の組み合わせ，多数の成分からなる分析対象物をLCでこれらの成分を分離し，MSで定性分析を行う。**多成分系の定性・定量分析**

【出典】 分子研 HP  
Bruker Daltonics社製  
ESI-TOF型質量分析装置  
maXis



# SIMS (二次イオン質量分析法)

固体試料の表面にビーム状のイオン（一次イオン：Ar<sup>+</sup>など）を照射し、そのイオンと試料表面の分子・原子レベルでの衝突によって発生するイオン（二次イオン）を質量分析計で検出することにより元素分析を行う表面計測法。

【出典】 アルバック・ファイHP  
アルバック・ファイ社製  
四重極型二次イオン質量分析装置  
(D-SIMS)  
ADEPT-1010



# クロマト装置

## 物質を分離・精製する技法

物質の大きさ・吸着力・電荷・質量・疎水性などの違いを利用し、物質を成分ごとに分離

固定相または担体の表面あるいは内部を、移動相が通過する過程で物質が分離されていく。

ガスクロマトグラフィ、高速液体クロマトグラフィ (HPLC)、ゲル浸透クロマトグラフィ、液体クロマトグラフィ (FPLC, GPC)

気体化合物、液体化合物または溶質、分子、タンパク質等の生体高分子の分離精製・分析ができる

# ガスクロマトグラフィ

気化しやすい化合物の同定・定量

サンプルと移動相が気体であることが特徴

測定感度は高感度な検出器を用いれば市販品でも

数十fg/s（フェムトグラム毎秒）オーダーレベルにまで及ぶ。

各種の科学分野で微量分析技術として汎用される。

【出典】 SHIMADZU HP  
SHIMADZU社製  
Nexis GC-2030



# 高速液体クロマトグラフ (HPLC)

液体の移動相をポンプなどによって加圧してカラムを通過させ、分析種を固定相及び移動相との相互作用（吸着，分配，イオン交換，サイズ排除など）の差を利用して高性能に分離して検出する。分析目的以外に天然物成分や化学合成品などの分離精製するための分取装置としても用いられる。

【出典】 JASCO HP

JASCO社製

高速液体クロマトグラフ

EXTREMA





## ヘリウム品薄 水道水検査に影… 世界的供給不足 大阪市など6政令市が調達困難

2022年5月17日

読売新聞オンラインなど

<https://www.yomiuri.co.jp/local/kansai/news/20220517-OYO1T50029/>

ガスクロマトグラフィのキャリアガスは  
ヘリウムなど不活性ガスが使われている

# 熱測定

**DSC**：測定試料と基準物質との間の熱量の差を計測。融点・結晶化点・ガラス転移点などの熱力学的性質が分かる。

**TG-DTA** 熱重量測定(TG)：試料を一定速度で加熱しながらその重量変化を連続的に測定。示差熱分析(DTA)：基準物質とともに試料を加熱したときの両者の温度差の変化を測定

【出典】 分子研 HP  
Rigaku社製  
DSC8231  
TG-DTA8122



# 光学顕微鏡

光を用いて試料の形状や表面の性質を観測

実体顕微鏡

蛍光顕微鏡, 位相差顕微鏡, 微分干渉顕微鏡,

共焦点レーザー顕微鏡・全反射顕微鏡,

超高解像顕微鏡,

試料観察, 3次元像構築, バイオイメージング,

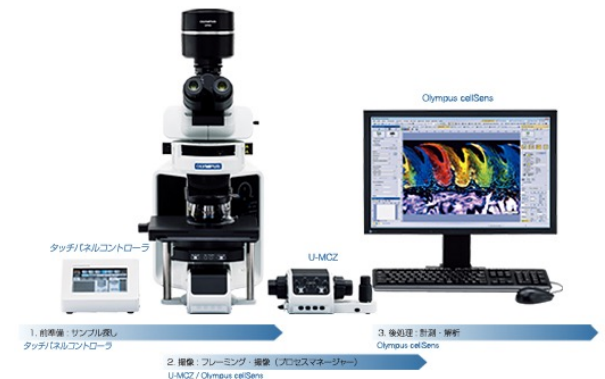
立体像観察等

# 蛍光、位相差、微分干渉顕微鏡

**蛍光顕微鏡**：試料の**蛍光物質**からの**蛍光・燐光現象**を**観察**。反射光や透過光画像と同時に観察することもある。生物学・医学，臨床検査，浸透探傷検査

**位相差顕微鏡**：無色透明な試料などに対し，**光の位相差をコントラストに変換**して観察する光学顕微鏡。標本を無染色・非侵襲的に観察可能，生物細胞の観察，臨床検査

**微分干渉顕微鏡**：無色透明な試料などに対し，光が試料を通過する「**屈折率**」や「**厚さ**」によって生じた「**光路差**」を**コントラストに変換**。干渉を利用



【出典】 オリンパスHP  
オリンパス社製 BX63

# 共焦点レーザー顕微鏡、全反射顕微鏡

**共焦点レーザー顕微鏡**：レーザーで微少なポイントを照射し蛍光を撮る。レーザーで試料を走査し、コンピューターで3次元構造を再構築する。**厚い試料であってもボケのない像を得られる。**

**全反射顕微鏡**：浅い角度で入射させた全反射光の裏側にわずかにしみだすエバネッセント光を励起光源とした顕微鏡。**表面近傍**の空間的に**限定された領域**のみを観測出来る。



【出典】 オリンパスHP  
オリンパス社製 FV3000  
オリンパス社製 IX71

# 機器分析の盲点？利点？

装置の使われ方や分野は1つではない

# 電子スピン共鳴(ESR)で何が分かるのか？

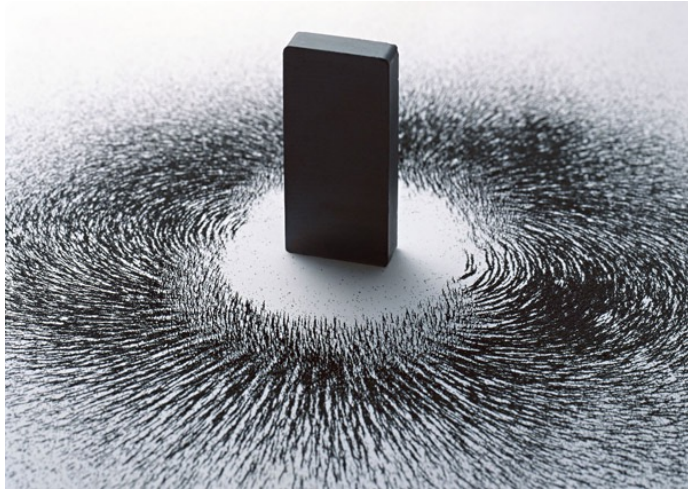
物理, 化学, 生物など基礎学術他

材料分野, 医療分野

食品など応用にも利用されている

年代計測など地質学や考古学にも使われている

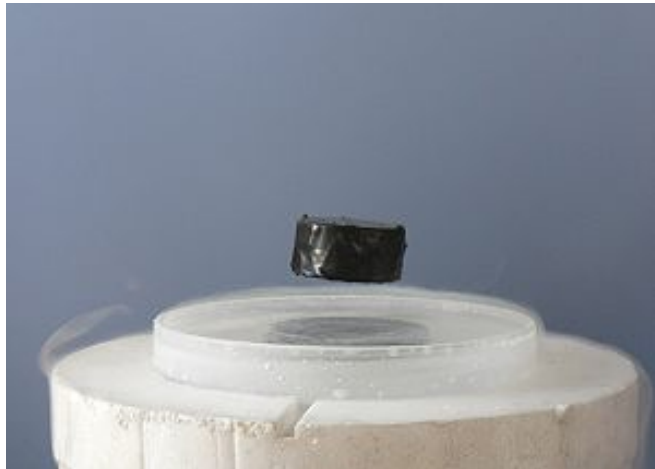
# 中村がESRで行っている研究対象



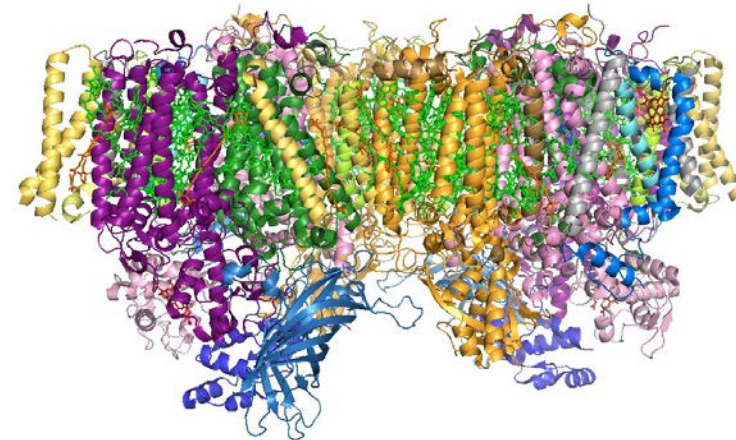
磁性



分子デバイス (太陽電池)



電気伝導性 (超伝導)



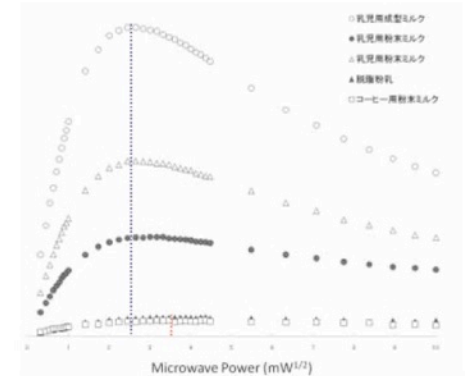
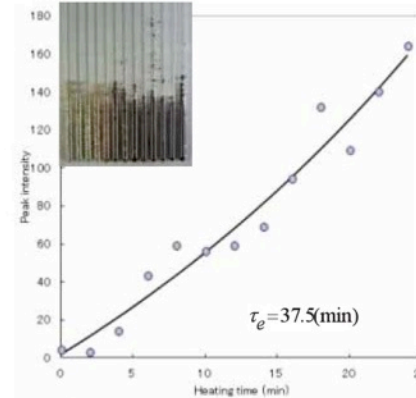
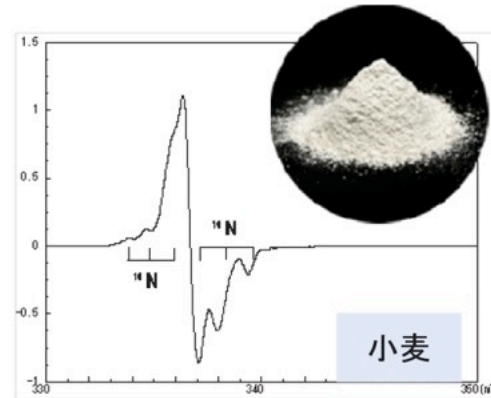
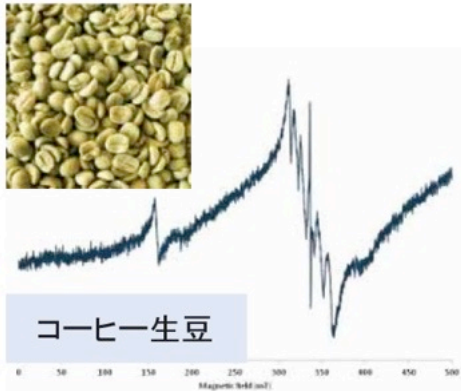
生物機能



# 食品の鮮度, 風味, 産地, 安全性とESR強度

北海道教育大 鵜飼光子教授  
食品総合研究機構 亀谷宏美 博士

ESRは非常に高い感度で食品中のラジカルを直接検出できる



- 試料を非破壊計測
- 試料中のラジカルを直接検出
- 試料特有のスペクトル

## スペクトル解析

- 試料の加工調理による変化
- 成分の違い

コーヒー豆の焙煎評価

乳児用ミルクの分析<sup>2)</sup>



食品総合研究所 (2012年研究成果展示会)

[https://www.naro.affrc.go.jp/nfri/seikatenji/files/2012\\_p-79.pdf](https://www.naro.affrc.go.jp/nfri/seikatenji/files/2012_p-79.pdf)

→食品に限らず, 材料 (プラスチックやゴム等) の劣化検査にも使われる

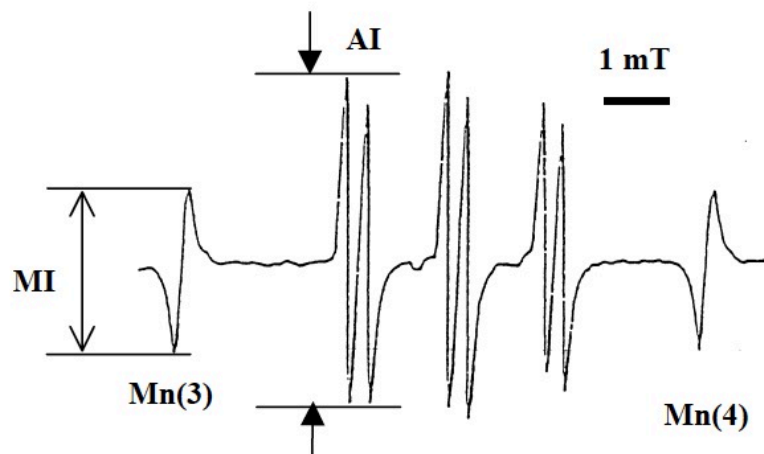
# みんな興味あるビールの味覚と鮮度！

JEOL アプリケーションノート

Application Note ER-040006 (1)

ビールの品質をラジカルでコントロールする方法

～ビール・フレーバーテスト～



$$RI = \frac{AI}{MI}$$

MI: marker intensity\*  
AI: PBN adduct intensity  
RI: relative intensity

\*The marker is manganese oxide (Mn) inserted cavity for ESR spectra.

JEOL  
RESONANCE 社  
アプリケーションノート

[http://www.j-resonance.com/  
category/appnotes/esr/](http://www.j-resonance.com/category/appnotes/esr/)

Application Note ER-040006 (1)

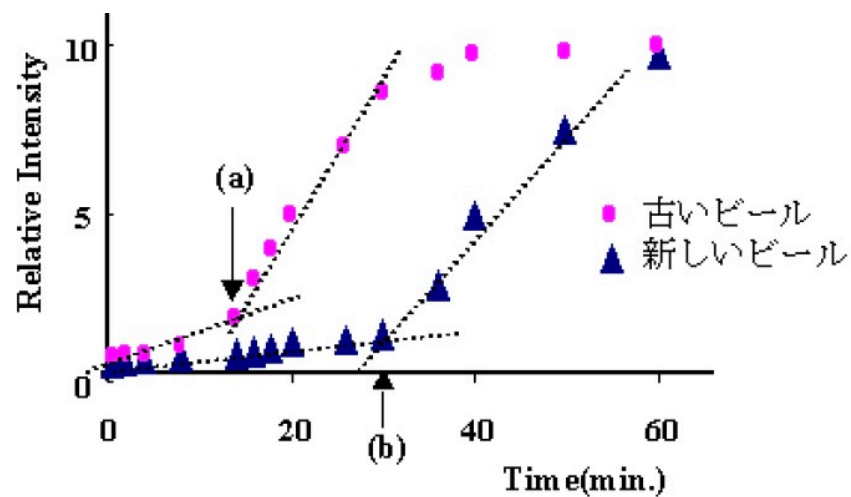
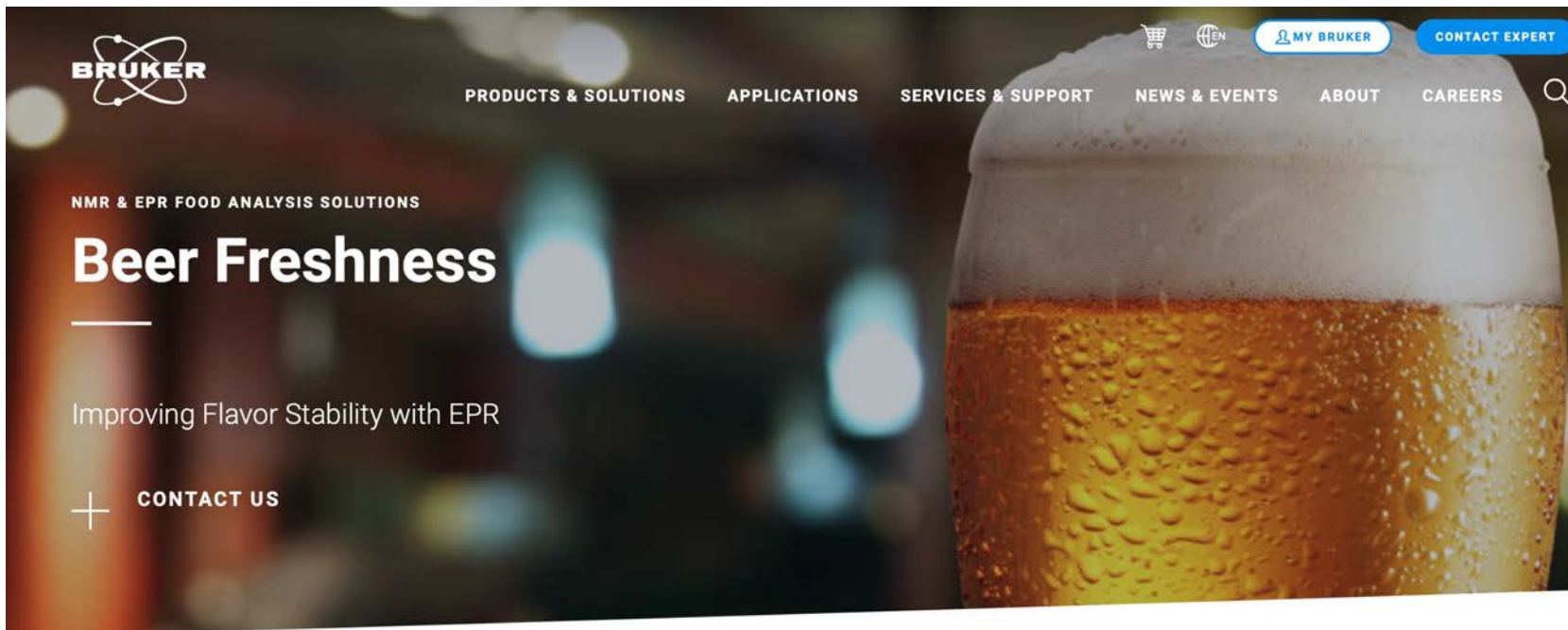


Fig.2 ビールを加熱して得られたラジカルの生成量の時間的変化  
(a)古いビールの“lag time” (b)新しいビールの“lag time” 同じ銘柄で比較します。種類など異なると、この方法による比較検討が難しくなります。



## Bruker社 Beer Analyzer

### Electron Spin Resonance for Beer Freshness

The Beer Freshness Package, a joint collaboration between Bruker and FlavorActiv, is the only method to measure how materials, process design and operations can damage or optimize beer freshness throughout the entire beer production cycle.

#### Benefits of Benchtop Electron Spin Resonance

Oxidative staling of beer occurs by a free radical process. During storage, even trace amounts of transition metals such as iron or copper will catalyze the conversion of molecular oxygen to what are known as "reactive oxygen species" (ROS). One such ROS is the hydroxyl free radical which rapidly oxidizes components of the beer to free radicals. Beer derived free radicals react further, creating a chain reaction that results in carbonyl end products such as aldehydes and ketones, giving beer a "cardboard like" flavor.

Antioxidants in beer help them to resist free radical oxidation and although oxidation is inevitable over time, it can be minimized by optimizing brewing operations and storage conditions to provide maximum antioxidant content in packaged beer.

The EPR oxidation profile provides an analytical measure for evaluating the overall antioxidant status of a beer



Web検索重要  
しかし、見当違いの事も有り

ある程度自力で調べた後は  
最終的には専門家に聞く

装置のスペックは  
最高の物が良いか？

# 分子研の電子スピン共鳴装置

多周波 (X-, Q-, W-band\*),  
パルスESR with AWG  
ENDOR, DEER測定  
光誘起時間分解ESR

\*X-band 9.5GHz  
Q-band 34GHz  
W-band 95GHz



E680

EMX, E500 CW-ESR  
E580, E680 CW/Pulse-ESR



EMX

E500



E580

さて、どれを使う？

# 装置のスペックは 最高の物が良いか？

スーパーマーケットにお買い物に行くのに  
F1カーが必要か？

スペックが高い装置は扱いが難しかったり、  
時間が掛かったり、費用が高かったりする

ベストエフォートを考えよう  
あるいは、プロ(従事者)と相談する



ご清聴ありがとうございました

2022.03 黒塚古墳