

解説

熱のビーム偏向測定法による化学反応計測

呉 行正, 保母敏行, 北森武彦, 沢田嗣郎

Analytical Methods Based on Heat-induced Optical Beam Deflection and Their Chemometric Applications on Chemical Reaction

Xing-Zheng Wu*, Toshiyuki Hobo*, Takehiko Kitamori** and Tsuguo Sawada**

Analytical methods for chemical reaction based on heat-induced optical beam deflection are reviewed. The heat-induced optical beam deflection methods include photothermal beam deflection method and reaction heat-induced beam deflection method. The principles, instrumentations, and recent developments of the two methods are discussed. Applications of photothermal beam deflection method on photochemical reaction systems, single cell analysis, and immunoassays are emphasized. The applications of reaction heat-induced beam deflection method for obtaining quantitative and dynamic information on chemical reaction system are introduced.

1. 序 論

近年, 新素材, 生化学, 反応化学等における発展に伴って, 化学反応過程にできるだけ外から刺激を与えずその場でありのままに測定する, つまり非接触, 非侵襲的な *in-situ* 測定法の開発が望まれている。現在使用されている化学反応過程の計測法には大きく分けると, 反応物あるいは生成物の性質変化を測定する手法と反応過程で放出された反応エネルギーを測定する手法とがある。前者には吸光分光法などの各種分光法が, 後者には熱量測定法 (カロリメトリー), 化学発光分析法, アコースティックエミッション分析法が代表的な手法である。これらの方法の中で熱の測定に基づく分析法はすべての反応系に適用できる。従来の熱量測定分析法では, 試料とサーミスターを温度制御された密閉容器内に置き測定を行う^{1,2)}。最近, 酵素を熱電対の表面に直接固定し, センサー形式で酵素反応熱を直接測定する研究も行われている³⁾。この測定方式は測定環境の温度

制御を必要としないので従来の熱量測定法より優れたものとして, 一層注目されている。

一方, 熱レンズ法⁴⁾ やプローブ光の偏向法⁵⁾ などの光を用いる手法は微弱な熱変化でも測定できる高感度な熱測定法であり, しかも, 非接触, 非侵襲, *in-situ*, 遠隔測定が可能などの特徴を持つ。ここでは, プローブ光の偏向を利用する光熱変換現象から生じた熱, および化学反応熱の測定に基づく化学反応計測について最近の報告をもとに紹介する。

2. 光熱偏向分光法による化学計測

2.1 原理および測定系

物質が光を吸収すると高いエネルギー状態に励起され, 続いて無放射緩和過程などさまざまな失活過程により, 基底状態に戻る。励起状態と基底状態間のエネルギーの差は大部分熱として放出される。励起光が周期的に断続する場合, 無放射緩和過程により生じた熱も断続的に発生する

東京都立大学工学部工業化学科: 〒192-03 東京都八王子市南大沢1-1

東京大学工学部応用化学科: 〒113 東京都文京区本郷7-3-1

* Department of Industrial Chemistry, Faculty of Technology, Tokyo Metropolitan University, Minami-ohsawa, Hachioji, Tokyo 192-03, Japan

** Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113, Japan

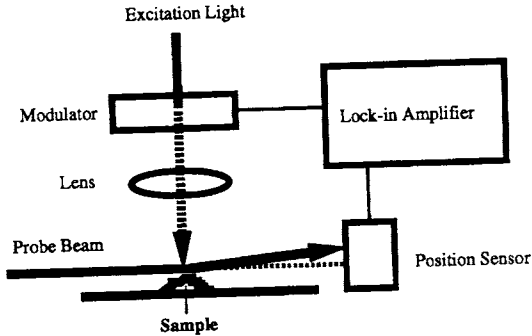


Fig.1 Illustration of the general experimental setup for photothermal deflection spectroscopy.

(熱波と言う)。この熱波により試料周辺は音響波や弾性波などを発生する。マイクロホンあるいは圧電素子で音響波あるいは弾性波を検出する従来の光音響分光法はよく知られており、さまざまな化学系に応用されている⁶⁾。最近、その熱波により生じた試料周辺の屈折率変化をプローブビームの偏向(ミラージュ効果)^{7,8)}で測定する手法、光熱偏向分光測定法、も行われている。ここでは光熱偏向分光法の測定原理およびそれによる化学反応計測の最近の進展について概説する。

Fig.1には光熱偏向分光法の一般的な測定概念図を示す。励起光を変調器で変調後試料に入射する。試料が励起光を吸収し、その後無放射緩和過程などにより熱を放射する。その熱が試料周辺に伝わり、温度勾配を生じる。一般に、物質の屈折率は温度の上昇に伴って小さくなるため、試料周辺に屈折率勾配が生ずる。そこで、試料周辺(例えばFig.1では試料の上方)にプローブビームを通過させると、その屈折率勾配により偏向する。偏向の大きさは位置検出器で検出できる。位置検出器からの信号はロックインアンプにより同期増幅し検出信号として記録する。

2.2 生体試料への応用

植物葉などのような試料では、光を吸収して光合成反応が発生する。この場合、吸収した光エネルギーの一部分は化学反応エネルギーに変換される。光熱偏向分光法は光合成過程での光エネルギーと化学反応エネルギーとの変換および蓄積の研究にも利用されている⁹⁾。Fig.2にはエンドウ豆の未処理葉について変調した680nmの励起光により生じた光熱偏向信号に対して、強い白色光照射の影響を示している。変調した680nmの励起光を照射すると同時に、強い白色光も照射すると、偏向信号は一層大きくなる。一方、強い白色光のみを照射する場合、偏向信号を生じない。これは変調した680nmの励起光のみを照射する時、吸収された光エネルギーの一部分は光化学反応エネルギーに変換され

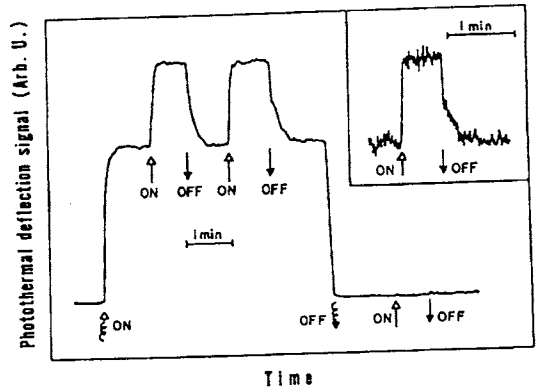


Fig.2 Typical photothermal beam deflection signal measured for pea leaves with a 680nm excitation beam modulated at 18Hz ($14\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$), and a strong non-modulated white beam ($270\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$). The insert was measured with a better time resolution, and indicate modulation beam on and off; and indicate nonmodulated beam on and off⁹⁾.

るが、強い白色光照射下では光化学反応は飽和となり、吸収した680nmの励起光のエネルギーはすべて熱として放出されるためである。このため、放出された熱量に比例する偏向信号は強い白色光照射下で大きくなる。これらのデータから、光化学反応エネルギーの蓄積あるいは光エネルギーの変換率などを求めることも可能である。

上述したように、光化学反応が飽和した時、生体試料の吸収した励起光のエネルギーはほとんどすべて熱として放出される。したがって、放出される熱量と比例する光熱偏向信号は励起光の吸収度合—吸光度を反映する。さらに、励起光の波長を変えながら測定した光熱偏向信号は試料の吸光スペクトルになる。これを利用して、強い散乱を示すため従来の吸光光度測定では困難である生体試料の吸収スペクトルが光熱偏向分光法では簡単に測定できる。最近光熱偏向分光法により植物葉および*in vivo*, *in vitro*光合成に使用されている色素の光吸収特性が調べられた¹⁰⁾。Fig.3-Aには光熱偏向分光法で測定した光合成色素クロロフィルaの単分子膜10層とクロロフィルaの無定形膜の吸収スペクトルを示した。440nmと680nm付近のピークはクロロフィルaの典型的な吸収帯である。単分子膜中のクロロフィルaより無定形膜中の方が680nm付近のピークが広い。これは無定形膜中のクロロフィルaの凝集に起因するものと考えられる。Fig.3-Bはトウモロコシの葉から抽出したクロロプラストおよび培養したalga *Dunaliella tertiolecta*細胞の吸収スペクトルである。Fig.3-Aと比較すると470nm付近にクロロフィルb特有のソーレー吸収帯が観察されることが

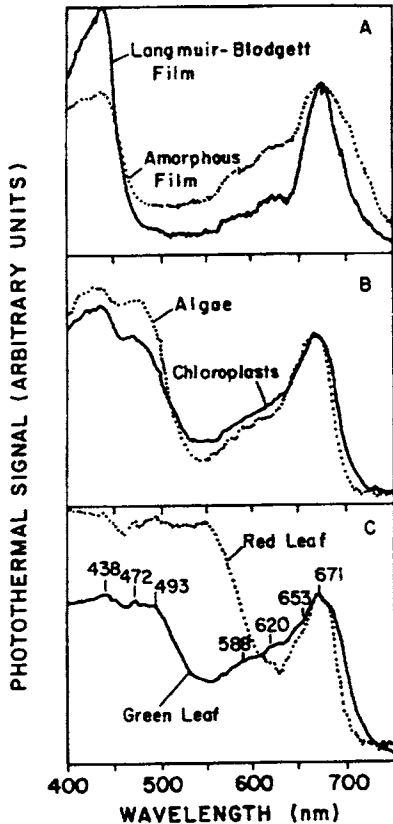


Fig.3 Photothermal deflection spectra of various in vitro and in vivo photosynthetic systems. A : 10 monolayers (solid line) and amorphous films (dot line) of Chlorophyll a. B : Isolated chloroplasts (solid line) and algal cells (*Dunaliella tertiolecta*) (dot line) deposited on filter paper. C : Green (solid line) and red (dot line) maple leaves. All spectra were measured in filtered water. The spectra shown in B and C were measured in the presence of a strong background light ($160\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$)¹⁰⁾.

わかる。**Fig.3-C**は未処理のエンドウ豆、カエデ糖植物の葉のin vivo吸収スペクトルである。緑色のエンドウ豆の葉の吸収スペクトルにクロロフィルa特有の438nm, 588nm, 620nm, 671nm, クロロフィルb特有の472nmと653nm, およびカロテノイド特有の493nm吸収バンドが見られる。また、赤色のカエデ葉に多量の色素アントシアニンと見られる500～600nm領域内の強い吸収が観察されている。

細胞、葉などの生体試料には通常多種類の色素が含有されている。通常の吸光分光法や光音響分光法ではセルに含

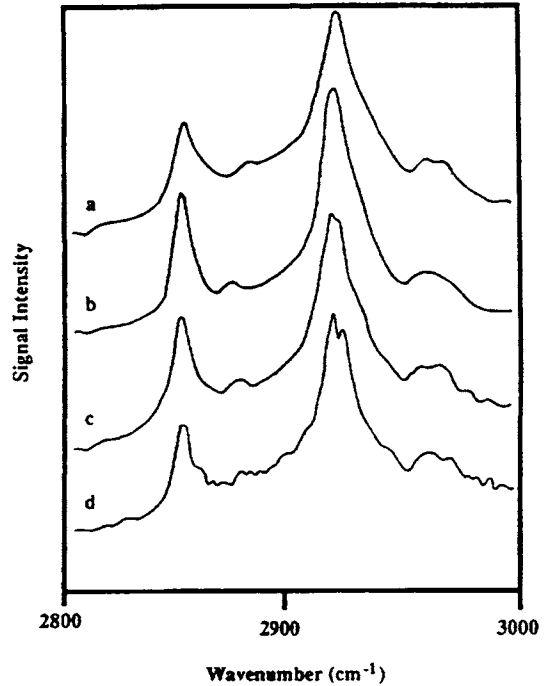


Fig.4 Photothermal deflection spectra of a monolayer of OTS on polished silicon in contact with (a) air; (b) CCl_4 ; (c) perfluorodecalin; and (d) etched silicon in contact with air¹²⁾.

まれる色素の吸光度の和あるいは平均値を測定するのに対して、光熱偏向分光法は試料中のある局所部分の色素の吸光度のみを測定できる。例えば、バクテリオクロロフィル-リポ蛋白質錯体の局所的な吸収スペクトルは錯体の平均的な吸収スペクトルと明確な差異があることが光熱偏向分光法と光音響分光法の測定結果の比較からわかった¹¹⁾。

2.3 単分子層試料の赤外吸収スペクトル測定への応用

光熱偏向分光法は可視領域の吸収スペクトルのみではなく、赤外領域の吸収スペクトルの測定もでき、しかも高感度である。波長可変のパルス赤外レーザーを励起光源として、また633nm He-Neレーザーをプローブ光として利用することにより、シリコン基板に吸着したオクタデシルトリクロロシラン (OTS) の単分子層の赤外吸収 (IR) スペクトルの測定が報告されている¹²⁾。**Fig.4**には空気、 CCl_4 、ペルフルオロデカリンと接するシリコン基板に吸着したOTSの単分子層のIRスペクトルおよび空気に接するエッチング処理したシリコンに吸着したOTS単分子層のIRスペクトルを示す。この手法は従来のフーリエ変換赤外分光光度法 (FT-IR) と比べると、時間分解IR吸収スペクトルの測定が可能であることと、表面吸着種のみのIRスペクトル

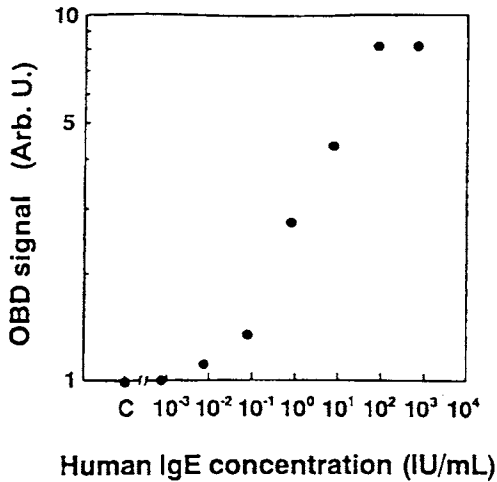


Fig.5 Determination curve of IgE in human serum¹⁴⁾.

の測定, つまり, 高い表面選択性を持つことが特徴である。

2.4 免疫分析への応用

光熱偏向分光法は定量分析にも大いに使用されている。定量下限は濃度としてサブppt, 絶対量としてatmolレベルに達している¹³⁾。最近, 光熱偏向分光法が抗原抗体反応に応用され, 超高感度免疫分析が可能となった¹⁴⁾。この方法では, まずポリスチレン微粒子に抗原を吸着させ, 次に抗体で標識した金コロイド微粒子をポリスチレン溶液に加え, 抗原抗体反応させる。反応溶液をメンブランフィルターで濾過し, ポリスチレン微粒子をフィルター上に集める。金コロイド超微粒子が吸収を示す514.5nm Ar⁺レーザーをフィルターに当てる。生じた光熱偏向信号は実際血清中の免疫グロブリンEの濃度とFig.5のような関係がある。免疫グロブリンEの定量下限は10atmol/50mlである¹⁴⁾。

2.5 単一細胞測定への応用

光熱偏向測定法は高感度だけではなく, 微小空間内に局在する微量の試料の分析にも適用可能である^{15,16)}。特に, 微粒子のような高い曲率を持つ場合, 光熱偏向効果はより大きくなり^{16,17)}, 測定感度は一層高くなるため, 微粒子一個, 細胞一個の測定が可能となってきた。例えば, 15 μ mの血球にキセノンランプを照射し, He-Neレーザーをプローブ光として血球の上辺に通し, その偏向を測定することにより, 血球中のヘモグロビンの吸収スペクトルを測定できる¹⁷⁾。Fig.6に示した光熱偏向法で測定した血球一個の吸収スペクトルでは, 正常な人と白血病患者の血球のスペクトルの違いが明瞭に示されている。この方法は難病の早期診断など臨床分析への応用が考えられる。

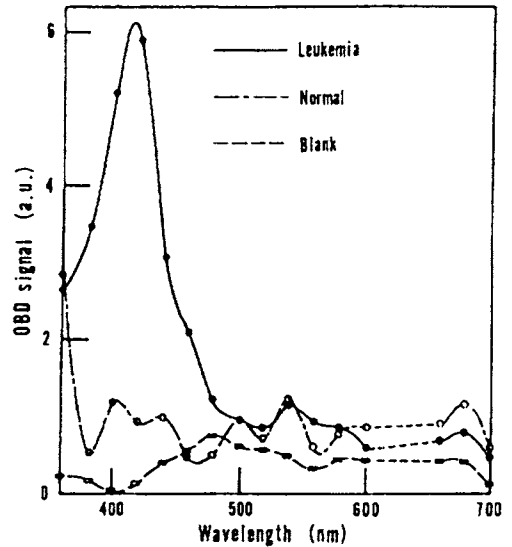


Fig.6 Absorption spectra of single leukemia and normal white blood corpuscles and buffer blank obtained by photothermal beam deflection method¹⁷⁾.

3. 反応熱によるプローブ光の偏向測定法

以上述べた偏向信号は光熱変換現象から生じた熱によるものである。一方, 化学反応過程でのエンタルピー変化(反応熱)も同様に反応媒質およびその周辺の温度勾配, 屈折率勾配, プローブ光の偏向を誘起すると考えられる。著者らはこの発想に基づいて化学反応熱によるビーム偏向効果を利用する新規*in-situ*計測法の開発を試みた¹⁸⁻²²⁾。すなわち, 反応熱によるプローブ光の偏向の大きさを測定することにより, 反応物質, 生成物質の定量分析を行い, 偏向信号の時間変化を解析することにより, 化学反応過程の動的挙動に関する知見が得られる。この手法は提案したばかりなので, まだ初期的なものであるが, 以下に今までの検討結果について概説する。

まず, 測定系について説明する。測定系はFig.7に示した。基本的にはプローブ光光源, 反応セルと偏向測定系から構成される。プローブ光の光源はHe-Neレーザー(632.8 nm)で, 偏光信号はナイフエッジ, フォトダイオードから構成した偏向検出器あるいは位置検出器により測定した。

反応熱により生じた偏向信号は反応媒質あるいはその周辺の温度勾配 dT/dz に比例するので, 原理的には, プローブ光を反応場内に直接通過させれば最大偏向信号を得るはずである。しかし, この場合, 反応場で反応物の混合により生じた不安定, しかも複雑な密度変化により, 不安定な屈折

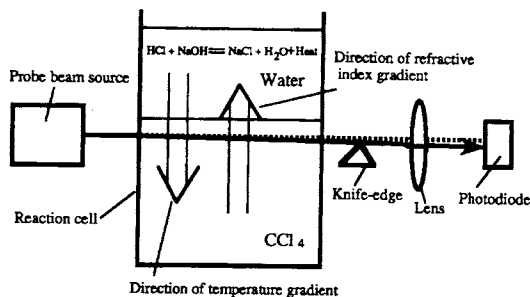


Fig. 7 Illustration of the experimental setup for reaction heat-induced beam deflection method¹⁸⁾.

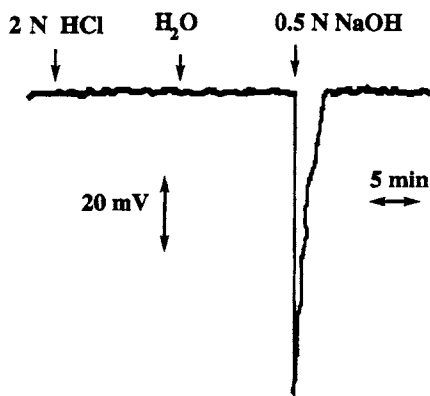


Fig. 8 Typical decay curve of probe beam deflection signal induced by neutralization heat¹⁸⁾.

率変化を生じるため、反応熱による偏向信号は正確に測定できない。そこで、我々はプローブ光をFig. 7に示すようにCCl₄相に通し、その上に設置した水相中で反応を起こさせる測定方式を用いた¹⁸⁾。

モデル反応として中和反応を選んだ。Fig. 8にCCl₄相の上に設置した2M HCl溶液に2M HCl, H₂O, 0.5M NaOH溶液をそれぞれ50μl滴下した時得られた信号を示した。HClまたはH₂Oを滴下した時、プローブ光の偏向信号は生じなかったが、NaOH溶液を滴下した時フォトダイオードで検出したプローブ光の光量はまず減少し、ある時間後滴下する前のレベルに戻った。中和反応は発熱反応であり、その熱がCCl₄相に伝わり、Fig. 7に示したような温度勾配さらに屈折率勾配を誘起する。この屈折率勾配により、プローブ光がCCl₄側に曲がる。したがって、ナイフエッジによりブロックされたプローブ光の部分が増し、検出される部分は小さくなる。時間が経つと、温度勾配がなくなり、プローブ光が元の通過方向に戻る。

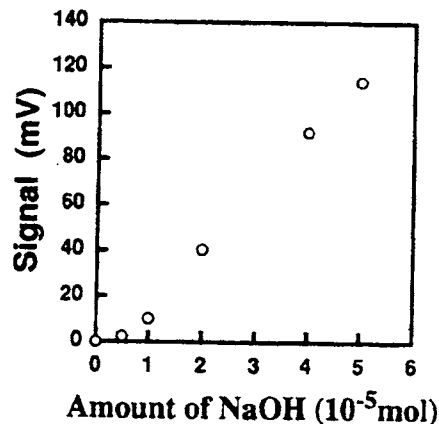


Fig. 9 Calibration curve of NaOH by reaction heat-induced beam deflection¹⁸⁾.

プローブ光のCCl₄相内の通過位置はビーム偏向信号に大きく影響する。プローブ光が界面に近いほど信号が大きい。これは反応熱により生じた dT/dz が界面に近いほど大きいからである。一方、滴下による界面の揺れにより生じたノイズも界面に近いほど大きい。分光光度計用のセル(1 cm × 1 cm × 5 cm)を用いる場合、界面から1 mmで最も大きなS/Nを得た。偏向信号とNaOHの量との関係をFig. 9に示す。偏向信号は滴下したNaOHの量と直線関係にあることがわかる。NaOHの定量下限は5μmol (S/N = 3)で、定量範囲は5 ~ 50μmolである。計算から求めた反応熱の範囲は67 ~ 670 mcalに相当する。NaOHの量が50μmolを越えると、偏向信号は大きくなりすぎてプローブ光はすべてナイフエッジにより遮断されてしまう。より良好な位置検出器を使用すれば、定量範囲は広げられる。

3.1 フローインジェクション分析 (FIA) の新規検出器としての応用

さらに、筆者らはこの手法をFIAの新規検出器として応用した¹⁹⁾。水/CCl₄界面を有するフローセルを設計、作製し、そのフローセルに予めCCl₄を入れておき、その上に2M HCl溶液をペリスタポンプで流し、NaOH溶液を試料として100μl注入した。結果として、試作したフローセルは広い流量範囲で安定なベースラインを与え、良好なS/Nを与えた。検出下限0.05M (100μl注入)で、定量範囲は0.05 ~ 0.5Mであった。FIAに適用する場合、フローセル内の水/CCl₄界面をいかに安定にするかが本測定法の検出感度を左右する。フローセルについては後述するような水相とCCl₄相とを金箔で仕切るタイプも考えられる。

3.2 酵素反応系への応用

カタラーゼによる過酸化水素の分解反応をモデル酵素反応として用い、酵素反応熱によるプローブ光の偏向特性を

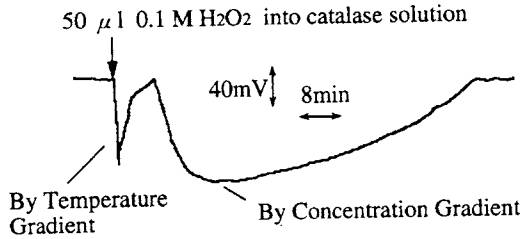


Fig.10 Beam deflection signal for decomposition reaction of H_2O_2 catalyzed by enzyme catalase with a reaction cell where reaction medium is interfaced with CCl_4 phase²⁰⁾.

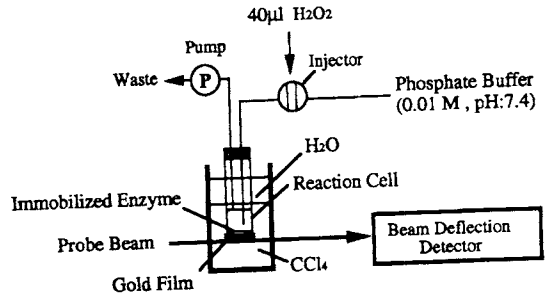


Fig.11 Illustration of the thermo-optical flow injection determination system for H_2O_2 ²¹⁾.

検討した²⁰⁾。

まず、酵素反応場を CCl_4 層上に置き、反応を起こさせた。この場合、Fig.10に示すような偏向信号が測定される。Fig.10には二つのピークがあり、最初のピークは反応熱による偏向信号で、次のピークは酵素反応の生成物である O_2 の CCl_4 相への溶解、拡散により生じた濃度勾配による偏向信号である。このことから本法はガスなどの液液界面での拡散計測に利用できることを示唆している。ここでは反応熱による偏向信号に着目したため、Fig.11に示したように、熱容量が小さい薄い金箔（ $10\mu\text{m}$ ）で反応セルの底を封じた。この場合、反応熱による偏向信号のみを測定できた。

偏向信号と過酸化水素の濃度および酵素活性との定量関係についてパッチ実験で検討したところ、偏向信号は H_2O_2 の濃度および酵素活性と直線関係にある。 H_2O_2 の定量範囲は $4 \times 10^{-3} \sim 4 \times 10^{-2}\text{M}$ で、検出下限は $4 \times 10^{-3}\text{M}$ である。酵素活性の定量範囲は $50 \sim 500\text{unit/ml}$ である²⁰⁾。

さらに、金箔上に酵素カタラーゼを蛋白質質血清アルブミンと架橋法で固定した。Fig.11に示すようにりん酸緩衝溶液を酵素固定化したセルに連続的に流し、そこへ H_2O_2 溶液を $40\mu\text{l}$ 注入した。流量 1.6ml/min の時、偏向信号は H_2O_2 の濃度と $2.5 \times 10^{-2} \sim 5 \times 10^{-1}\text{M}$ の範囲内で直線関係を示した。検出下限は $2.5 \times 10^{-2}\text{M}$ であった。この固定化酵素と結合した H_2O_2 のFIA 偏向測定法の安定性については、13時間内100回の連続測定を行ったところ、測定信号はまったく変化しなかった。さらに、固定化酵素の活性は二週間内安定であることも確認した。これらのことは本手法を固定化酵素と組み合わせ、新規バイオセンサーとして利用できることを示唆している²¹⁾。

3.3 反応速度の解析への応用

次に偏向信号の時間変化から反応速度などの動力学過程に関する動的情報の解析にも利用できる²²⁾。この場合、著者らは $\text{MnO}_4^- - \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 酸化還元反応をモデル反応として用いた。

Fig.12-A), B), およびC) はそれぞれ中和反応系、酸化還元系（予め Mn^{2+} が存在する場合と存在しない場合）の偏向信号の時間変化を示す。速い中和反応の場合、反応開始直後に偏向信号はすぐ最大になり、一方、酸化還元反応の場合、ある時間経ってから偏向信号が最大になる。これは酸化還元反応の反応速度が中和反応より遅いことを意味している。さらに、反応系に Mn^{2+} が予め存在すると、酸化還元反応速度が速くなることも示した。

非常に速い反応（インパルス反応）の偏向信号を $\theta(t)$ とする。遅い反応の偏向信号 $\Theta(t)$ はその反応速度 $R(t)$ とパルス反応の応答 $\theta(t)$ とのコンボリューションに比例すると考えられ、(1)式のように表される。

$$\Theta(t) \propto \int_0^t R(\tau) \theta(t-\tau) d\tau \quad \dots\dots\dots (1)$$

したがって、遅い反応の反応速度 $R(t)$ は $\Theta(t)$ および $\theta(t)$ からデコンボリューションすることにより解析できる。

ここでは、中和反応をインパルス反応に近似し、その偏向信号を $\theta(t)$ とする。酸化還元反応の反応速度 $R(t)$ をその偏向信号 $\Theta(t)$ および中和反応の信号 $\theta(t)$ から、(1)式のデコンボリューションにより解析した。Fig.13はその結果を示している。また、 MnO_4^- が吸収を示す 543nm のHe-Neレーザービームの透過率測定結果もFig.13に示した。Fig.13-A) からわかるように、透過率は350秒以後ほとんど変化しない。これはすべての MnO_4^- がすでに反応したことを、つまり反応がすでに終わったことを意味している。これは偏向信号の解析結果と一致している。350秒以前の透過率については、本実験中の MnO_4^- の濃度が高すぎるため、すでにベールの法則に従わず、反応速度の情報が得られない。また、Fig.13-B) において透過率が途中から0になったのは酸化還元反応の生成物である CO_2 の気泡がレーザービームに当たって、光を散乱させたからである。したがって、吸光法あるいは透過法はこのような気泡や、沈殿生成反応系

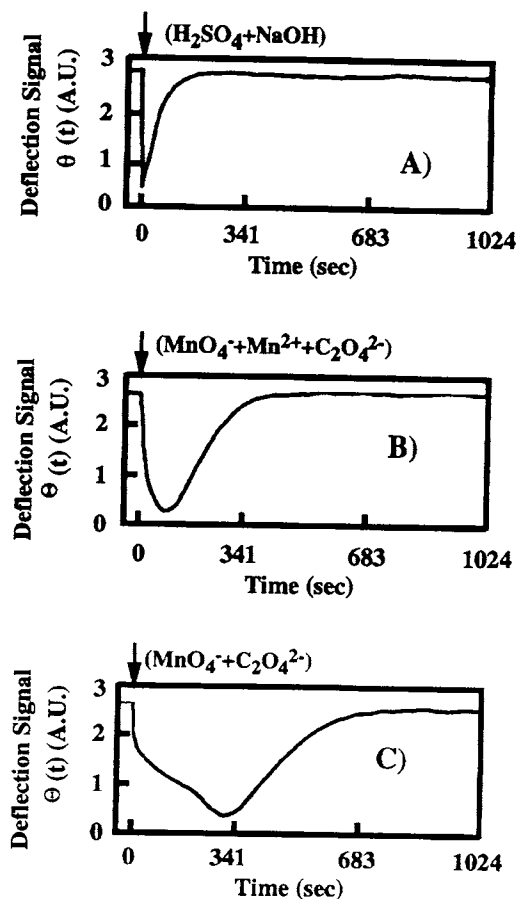


Fig.12 Deflection signals for neutralization reaction (A) and redox reactions in the presence (B) and absence (C) of Mn^{2+} in the reaction medium beforehand²²⁾.

の計測には利用できない。一方、本法ではこのような問題がない。

3.4 これからの課題と展望

光熱偏向分光法は励起光をある周波数で変調できるため、偏光信号はその変調周波数と同一な周波数を持つ交流信号となる。ロックインアンプによりその交流信号を検出するとき、その変調周波数と同一な周波数のノイズ成分のみを拾うので、ノイズレベルは低くて微小な熱、温度変化でも検出できる。一方、反応熱によるプローブ光の偏光信号はある特定の周波数の成分ではなく、無限多数周波数成分の和である。この場合、偏向信号に含まれるノイズも無限多数周波数成分の和であり、ノイズレベルは光熱偏向分光法より遥かに大きい。このため、光熱偏向分光法は 10^{-3} ℃程度の温度変化が簡単に検出できるが、反応熱によるプロ

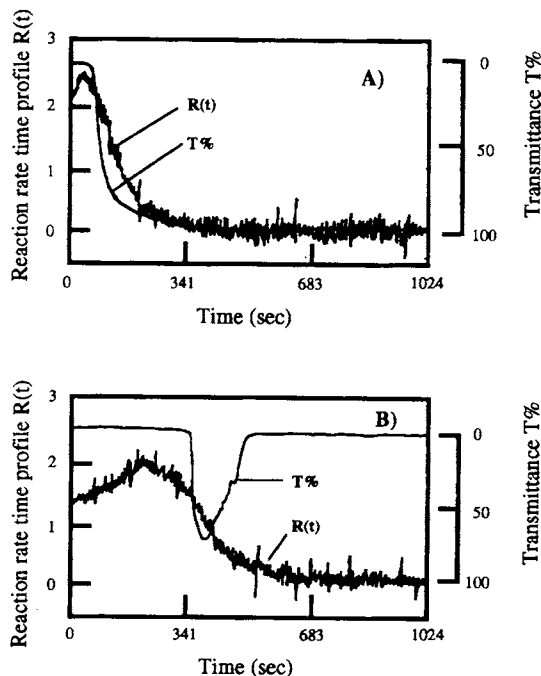


Fig.13 Reaction rates obtained by deconvolutions of deflection signals and transmittances of 543nm laser beam. A) : in the presence of Mn^{2+} beforehand, B) : in the absence of Mn^{2+} beforehand²²⁾.

ブ光の偏向測定法は反応セル周辺の温度制御を行わない *in-situ* 測定でセル周辺の温度変化 (通常 0.1 ℃程度) 以下の反応熱による信号の測定は困難である。現在、検出感度の向上を図るため、反応セルの最適化、ノイズの補正技術などを検討中である。

また、反応熱によるプローブ光の偏向信号から、反応熱自体の測定については原理的には可能であるが、反応速度や熱導電率、屈折率の温度変化係数などの物理化学定数の正確な測定が必要とされる。一方、反応熱および反応速度が既知のモデル反応を参照反応として用いれば、未知反応の反応熱を求めることも可能と考えられる。現在、反応熱の測定への応用については検討中である。

文 献

- 1) W. Wendlandt, "Thermal Methods of Analysis", 3d ed., Wiley, New York (1986).
- 2) 藤枝修子, ぶんせき **8**, 615 (1993).
- 3) M. J. Muehlbauer, E. J. Guilbeau and B. J. Towe,

- Anal. Chem.* **61**, 77 (1989) .
- 4) T. Imasaka and N. Ishibashi, *Trends Anal. Chem.* **1**, 273 (1982) .
- 5) A. C. Boccara, D. Fournier and J. Badoz, *Appl. Phys. Lett.* **36** (2) , 130 (1980) .
- 6) 沢田嗣郎, " 光音響分光法とその応用－PAS", 学会出版センター (1982) .
- 7) L. C. Aamodt and J. C. Murphy, *J. Appl. Phys.* **52**, 4903 (1981) .
- 8) J. C. Murphy and L. C. Aamodt, *J. Appl. Phys.* **51**, 4580 (1980) .
- 9) M. Havaux, L. Lorrain and M. Leblanc, *Photosynth. Res.* **24**, 63 (1990) .
- 10) L. Lorrain, M. Havaux, A. Tessier and R. M. Leblanc, *Photochem. and Photobiol.* **51**, 497 (1990) .
- 11) D. Frackowiak, R. Cegielski, I. Abdourakhmanov and R. M. Leblanc, *Biochem. Biophys. Res. Com.* **186**, 327 (1992) .
- 12) C. D. Bain, P. B. Davies and T. Huiong, *Chem. Phys. Lett.* **194**, 391 (1992) .
- 13) T. Kitamori and T. Sawada, *Spectrochim. Acta, Rev.* **14**, 275 (1991) .
- 14) C-Y. Tu, T. Kitamori, H. Kimura, S. Matsuzawa and T. Sawada, *Anal. Chem.* **65**, 3631 (1993) .
- 15) Y-M. Hsueh, A. Harata, T. Kitamori and T. Sawada, *Anal. Sci.* **6**, 71 (1990) .
- 16) J. Wu, T. Kitamori and T. Sawada, *Anal. Chem.* **63**, 217 (1991) .
- 17) J. Wu, T. Kitamori and T. Sawada, *Anal. Chem.* **62**, 1676 (1990) .
- 18) X-Z. Wu, H. Shindoh, M. Yamada and T. Hobo, *Anal. Chem.* **65**, 834 (1993) .
- 19) X-Z. Wu, H. Shindoh, M. Yamada and E. Kobayashi and T. Hobo, *Anal. Sci.* **10**, 203 (1994) .
- 20) X-Z. Wu, H. Shindoh and T. Hobo, *Microchem. J.* **49**, 213 (1994) .
- 21) X-Z. Wu, H. Shindoh and T. Hobo, *Anal. Chem. Acta.* **299**, 333 (1994) .
- 22) X-Z. Wu, H. Shindoh and T. Hobo, *Anal. Chem. Acta.*, in press.

要 旨

熱のビーム偏向測定に基づく化学計測法およびその化学反応系における応用について解説した。まず、光熱変換現象から生じた熱によるビーム偏向法（光熱偏向分光法）の原理、測定装置系、特徴などを述べた。次に光熱偏向分光法の光化学反応、単一細胞分析、免疫分析などでの応用を紹介した。また、反応熱によるビーム偏向測定法の測定原理、装置系についても紹介し、さらに、この手法の中和反応、酵素反応、酸化還元反応系の定量分析、反応速度の解析などでの応用についても概説した。