

分光法（UV-Vis, IR, Raman）の 網羅分析への使用事例

樋口 祐士

1 はじめに

分析現場では、「この異物は何か」「この変色の原因は何か」といった問いに日々直面する。分光分析法は強力な解決手段だが、単一の手法だけでは全体像を把握できないことも多い。

近年、製品の高機能化・微小化が進み、 μm オーダーの微小領域への対応が求められている。顕微分光法はこうした要求に応えられるため、現代の分析において中心的役割を担っている。しかし、各手法には原理に由来する制約がある。赤外分光法（IR）は有機物の定性に優れるが無機物の分析は苦手であり、ラマン分光法（Raman）は無機物の分析に強いが蛍光の影響を受けやすい。紫外可視分光法（UV-Vis）は色の評価に適するが構造同定には不向きである。

そこで、異なる物理化学的側面を捉える複数の手法を組み合わせ、相補的な情報を統合するアプローチが必要となる。このような多面的評価を網羅分析と呼ぶ（図1）。本稿では、UV-Vis, IR, Raman の3手法を取り上げ、着色繊維片の分析を通じて網羅分析の有用性を解説する。



図1 網羅分析の概念

各分光法により異なる側面から試料を評価する。これらの相補的な情報を統合することで、単一手法では得られない包括的な理解が可能となる。

2 分光分析の基礎原理

2.1 分光分析とスペクトル

分光分析とは、光と物質の相互作用から物質の定性・定量を行う手法である。電磁波は波長が短いほどエネルギーが高く、波長帯域によって得られる情報が異なる。紫外・可視領域（高エネルギー）では分子内の電子状態、赤外領域（低エネルギー）では分子振動の情報が得られる。本稿で扱う UV-Vis, IR, Raman は近紫外から中赤外の領域を利用している（図2）。

得られるデータはスペクトルと呼ばれ、横軸に波長または波数、縦軸に光の強度をプロットしたグラフである。スペクトル形状は物質固有であり、ちょうど人の指紋のように、データベースとの照合により物質を同定できる。また、吸光度が濃度に比例するランベルト・ベールの法則を利用して定量分析も行われる。

2.2 光と物質の相互作用

光を物質に照射すると、吸収、散乱、発光、反射などの相互作用が生じる（図3）。

吸収は物質が特定波長の光エネルギーを取り込む現象であり、UV-Vis と IR の原理となる。UV-Vis では電子が励起され、IR では分子が振動する。散乱は光が物質に衝突して方向を変える現象である。大部分はエネルギー

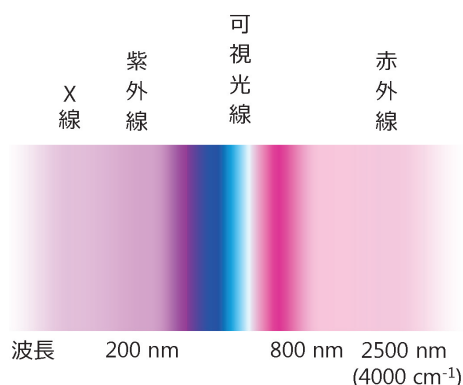


図2 電磁波の分類

電磁波は波長によって名称が異なる。本稿で扱う UV-Vis, IR, Raman は紫外線から赤外線の領域を利用する。

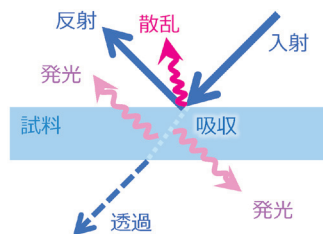


図3 光と物質の相互作用

試料に入射した光は、吸収、透過、反射、散乱などの相互作用を起こす。吸収されたエネルギーの一部は蛍光として放出される場合がある。

をやり取りせずに散乱するが（レイリー散乱）、ごく一部は分子とエネルギーをやり取りして異なるエネルギーで散乱する（ラマン散乱）。このエネルギー差が分子振動の持つエネルギーに対応するため、Ramanの原理となる。発光は吸収後に光を放出する現象で、蛍光がこれに該当する。

重要な点は、IRとRamanは共に分子振動を観測するが、検出する性質が異なることである。IRは振動に伴う双極子モーメント（電荷の偏り）の変化を検出する。つまり、振動によって分子内の電荷分布が変化する振動モードがIRで観測される。一方、Ramanは分極率（電子雲の歪みやささ）の変化を検出する。振動によって電子雲の形が変化する振動モードがRamanで観測される。この違いにより、同じ分子でもIRとRamanで観測されやすい振動が異なり（選択律の違い）、両手法の相補性が生じる。

2.3 エネルギー準位図

電子励起に伴う吸収と発光の過程は、ヤブロンスキー図で理解できる（図4）。分子は光を吸収すると基底状態（ S_0 ）から励起状態（ S_1 ）へ遷移する。励起された分子の大半は、光を放出せずに基底状態へ戻る（無輻射失活）。一部の分子のみが光（蛍光）を放出して戻るが、蛍光を発する場合も、励起状態内でエネルギーの一部を失うため、蛍光は吸収よりも長波長側（低エネルギー側）で観測される。

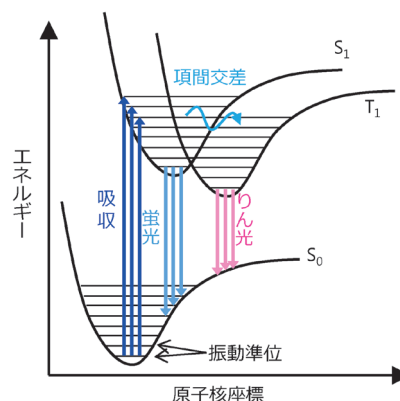


図4 ヤブロンスキー図（エネルギー準位図）

分子の電子状態と光学的遷移を示す。吸収により基底状態（ S_0 ）から励起一重項状態（ S_1 ）へ遷移し、蛍光として光を放出して基底状態に戻る。項間交差を経て励起三重項状態（ T_1 ）に移行した場合は、りん光として発光する。

なお、IRやRamanが扱う分子振動は、電子基底状態内での振動準位間の遷移であり、電子励起を伴わない。そのため、これらは可視光よりも低エネルギーの赤外領域で観測される。

3 各種分光法の特徴と網羅分析における役割

3.1 三手法の全体像と守備範囲

各手法が「何を見ているのか」を俯瞰的に理解することが重要である（表1）。UV-Visは共役系（電子状態）を、IRとRamanは分子構造（振動）を反映する。IRとRamanは同じ分子振動を見ているが、原理の違いにより得られる情報や適用できる試料が大きく異なる。

3.2 各手法の詳細

3.2.1 紫外可視分光法（UV-Vis）

UV-Visは近紫外から可視領域（約200～800 nm）の光吸収を測定する。この波長領域は分子内の電子遷移に対応しており、共役系を持つ化合物に感度が高い。可視領域では物質の色を直接評価でき、紫外領域も含めるとフィルムや窓板などの透過特性評価にも広く用いられ

表1 各種分光法の比較

手法	UV-Vis	IR	Raman
測定原理	吸収（電子遷移）	吸収（分子振動）	散乱（分子振動）
検出に関わる性質	電子軌道間の遷移	双極子モーメントの変化	分極率の変化
主な情報	色、共役系、透過特性	官能基、部分構造	分子の骨格、結晶性
得意な試料	溶液、固体試料（フィルム、窓板等）	有機化合物（ポリマー等）	水溶液、無機物、微小領域
主な制約	構造同定力が低い	水の妨害、厚み制限、無機物が困難	蛍光の妨害、試料の焼損

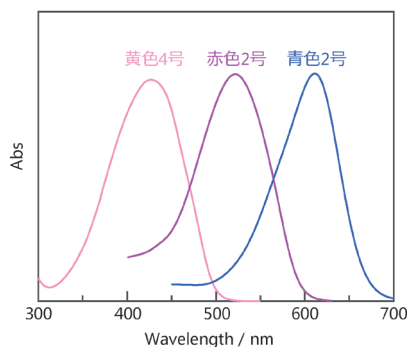


図5 色素の紫外可視吸収スペクトル例

黄色・赤色系染料（黄色4号，赤色2号）は400～550 nm 付近に，青色系染料（青色2号）は600 nm 付近に吸収極大を持つ。

る。

スペクトルは一般にブロードで，IR や Raman のような鋭いピークは得られないため，詳細な構造特定には不向きである。しかし，吸収極大の波長位置は発色団の構造を反映しており，特に可視光領域では色素の系統を推定できる（図5）。例えば，黄色・赤色系染料は400～550 nm 付近に，青色系染料は600 nm 付近に吸収を持つ傾向がある。

顕微測定では，光を透過する試料に対しては透過法が基本となる。一方，光を透過しにくい試料や表面状態を観察したい場合には，反射法も用いられる。着色試料の分析では，まず色素の種類を推定する一次スクリーニングとして機能する。

3・2・2 赤外分光法（IR）

IR は中赤外領域（約 $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ ， $2.5 \sim 25 \mu\text{m}$ ）の光吸収を利用する。この領域は分子振動のエネルギーに対応しており，特に $\text{C}=\text{O}$ （カルボニル基）や $\text{O}-\text{H}$ （水酸基）など，極性基を持つ官能基に高い感度を示す。これは，極性基では振動に伴う双極子モーメントの変化が大きいためである。

スペクトルは 1500 cm^{-1} 付近を境に，高波数側と低波数側に大別される（図6）。高波数側には $\text{O}-\text{H}$ 伸縮

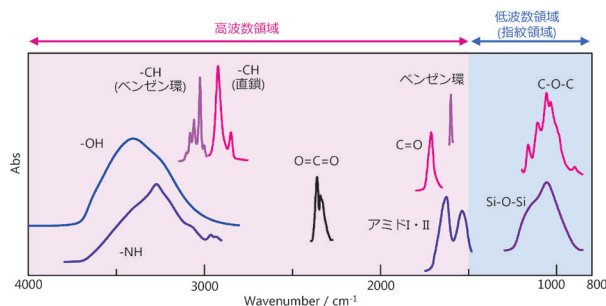


図6 代表的な赤外吸収バンドの位置

1500 cm^{-1} 付近を境に，高波数領域は特定の官能基に帰属できる吸収帯，低波数領域（指紋領域）は分子全体の骨格振動による複雑なパターンがそれぞれ現れる。

（約 3300 cm^{-1} ）， $\text{C}-\text{H}$ 伸縮（約 2900 cm^{-1} ）， $\text{C}=\text{O}$ 伸縮（約 1700 cm^{-1} ）など，特定の分子振動に帰属できる吸収が現れる。低波数側は指紋領域と呼ばれ，変角振動や分子全体の骨格振動による複雑なパターンが現れる。この領域のパターンは物質ごとに異なるため，データベースとの照合による同定に特に有効である。

顕微 IR 測定では透過法が広く用いられる。繊維などの試料は金属ローラーで圧延して薄くした後，臭化カリウム（KBr）プレート上で測定することで良好なスペクトルが得られる。KBr は赤外光を吸収しないため，全波数領域でノイズの少ないスペクトルが得られる。IR は有機化合物の同定能力が高く，異物分析の第一選択肢として広く用いられている。

3・2・3 ラマン分光法（Raman）

Raman はラマン散乱を利用し，分極率の変化を検出する。IR とは対照的に， $\text{C}=\text{C}$ 結合（二重結合）や芳香環など非極性の骨格振動，さらに無機物に高い感度を持つ。また，水のラマン散乱は弱いため，水溶液系試料をそのまま測定できる利点がある。

IR と Raman の相補性の典型例が PET（ポリエチレンテレフタレート）のスペクトルである（図7）。IR では

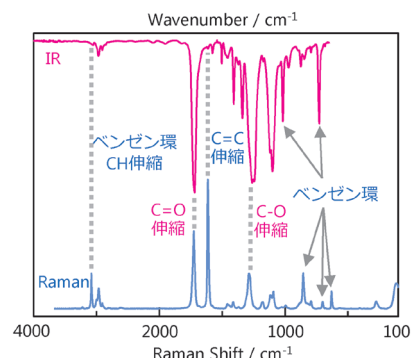


図7 ポリエチレンテレフタレート（PET）のIR スペクトルと Raman スペクトルの比較

IR では $\text{C}=\text{O}$ 伸縮や $\text{C}-\text{O}$ 伸縮が強く現れるのに対し，Raman ではベンゼン環由来の振動（ $\text{C}=\text{C}$ 伸縮， $\text{C}-\text{H}$ 伸縮）が強調される。

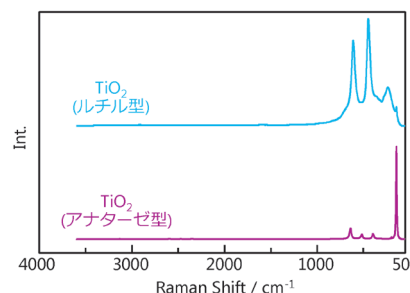


図8 酸化チタン（ TiO_2 ）の Raman スペクトル

結晶形によって異なるスペクトル形状を示し，アナターゼ型とルチル型の判別が可能である。

C=O 伸縮や C-O 伸縮などの振動が強く現れるのに対し、Raman ではベンゼン環の C=C 伸縮が強く現れる。このように、同じ物質でも両手法で強調される振動が異なるため、併用することで分子構造の全体像を把握できる。

また、Raman が特に有効な例として酸化チタン (TiO_2) などの無機顔料があげられる (図 8)。 TiO_2 は白色顔料として広く使われるが、IR では明瞭なバンドが得られない。一方、Raman では鋭いピークが観測され、結晶形 (アナターゼ型、ルチル型) の判別も容易である。

顕微 Raman 測定では共焦点光学系によりサブミクロンの空間分解能が得られ、微小異物の分析に威力を発揮する。一方、最大の課題は蛍光による妨害である。蛍光はラマン散乱より圧倒的に強いいため、試料によってはラマンバンドが完全に見えなくなる。対策として、励起波長を近赤外 (785 nm 等) に変更し、蛍光が起こりにくい条件で測定する方法が有効である。

3.3 網羅分析の適用

IR と Raman の使い分けでは選択律の違いが重要である。一般に、IR で強いバンド (C=O, O-H など極性の大きい結合) と Raman で強いバンド (C=C, 芳香環など非極性の結合) は異なる傾向がある。両手法を併用することで、分子構造を網羅的に把握できる。

未知試料の分析では、まず顕微 UV-Vis で色を評価し、次に顕微 IR で基材を同定、最後に顕微 Raman で微量成分や無機成分を明らかにするフローが有効である。Raman はレーザーを用いるため試料損傷のリスクがあり、最後に行うことが推奨される。

4 網羅分析の実践

4.1 試料概要

分析対象は 2 本の着色繊維状異物である (図 9)。繊維 1 は青色で太さ約 10 μm 、繊維 2 は緑色で太さ約 20 μm である。

このような微小試料を単一手法で分析した場合、以下の問題が生じる。IR のみでは繊維の主成分 (ポリマー) は特定できるが、微量成分である染料の情報が得られな

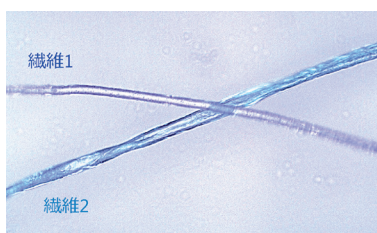


図 9 分析対象の着色繊維
繊維 1 (青色) と繊維 2 (緑色)。

い。UV-Vis のみでは色は数値化できるが、繊維の材質が不明である。Raman のみでは染料などの共役系成分の情報は得られるが、蛍光の影響でスペクトルが得られない場合や、表面の情報が強調されて基材の情報が取得できない場合がある。そこで 3 手法を組み合わせた網羅分析を行う。

4.2 Step 1: 顕微 UV-Vis による分析

まず、試料を破壊しない顕微 UV-Vis で両繊維の可視反射スペクトルを取得した (図 10)。繊維 1 は 400 nm 付近と 700~800 nm 付近で高い反射率を示し、青色の視感と一致する。これは、500~600 nm 付近 (緑~橙) の光を吸収し、残りの青と赤の光を反射しているためである。一方、繊維 2 は 500~550 nm で高い反射率を示し、緑色を反映している。ピーク波長の違いから、2 本の繊維は異なる染料で着色されていることが示唆された。

4.3 Step 2: 顕微 IR による分析

次に、繊維の材質同定のため顕微 IR で測定した。繊維を KBr プレート上に圧延し、透過法で測定した (図 11)。繊維 1 は約 1650 cm^{-1} にアミド結合由来の吸収が

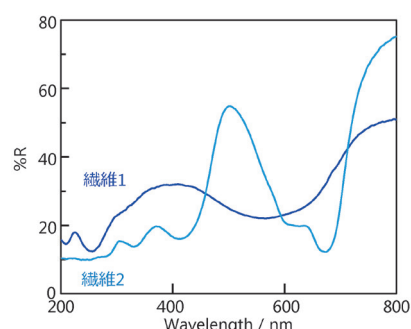


図 10 繊維 1 と繊維 2 の可視反射スペクトル
繊維 1 (青色) は 400 nm 付近と 700~800 nm 付近、繊維 2 (緑色) は 500~550 nm 付近で高い反射率を示す。

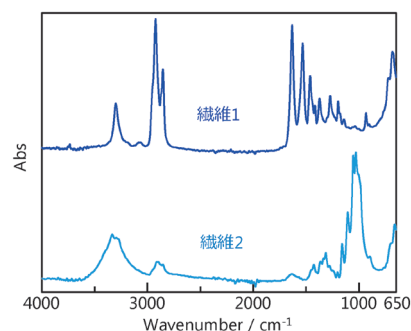


図 11 繊維 1 と繊維 2 の IR スペクトル
繊維 1 (ナイロン) は約 1650 cm^{-1} にアミド結合由来の吸収を、繊維 2 (コットン) は 3300 cm^{-1} の広い O-H 伸縮と 1000~1100 cm^{-1} の C-O 伸縮を示す。

明瞭に観測され、データベースとの照合によりナイロンと特定された。繊維2は 3300 cm^{-1} 付近に O-H 伸縮、 $1000\sim 1100\text{ cm}^{-1}$ 付近に C-O 伸縮が観測され、コットン（セルロース）と特定された。しかし、染料由来のバンドはいずれの繊維でも確認できなかった。染料は繊維に対して微量であり、基材の強い吸収に埋もれてしまうためである。この段階での結論は青いナイロンと緑のコットンという情報に留まる。

4.4 Step 3：顕微 Raman による分析

最後に、染料の同定を目指して顕微 Raman で測定した。励起波長は 532 nm を選択し、共焦点光学系により繊維1本のみに焦点を合わせて測定した（図12）。ここでは、両繊維とも基材（ナイロン、コットン）由来のバンドは観測されず、染料由来と考えられるバンドが支配的に検出された。これには二つの理由が考えられる。第一に、Raman は共役系を持つ染料骨格に対して極めて高い感度を示す（共鳴効果）。第二に、共焦点光学系により焦点を合わせた繊維表面の情報を選択的に取得しており、表面層の情報が強調されている。繊維1のスペクトルをデータベースと照合した結果、染料は Acid Blue 系と特定された。一方、繊維2も特徴的なバンドが複数観測され、繊維1とは明らかに異なるスペクトル形状を示したが、データベースとの一致が得られず同定に至らなかった。

4.5 網羅分析の結果

以上の結果を統合すると、繊維1は Acid Blue 系染料で着色されたナイロン繊維、繊維2は染料不明の緑色コットン繊維と結論付けられる。

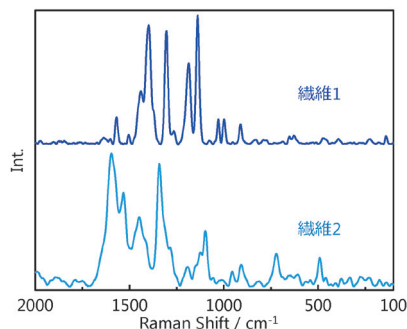


図12 繊維1と繊維2の Raman スペクトル

繊維1（青）は Acid Blue 系染料と特定された。繊維2（緑）は異なるスペクトル形状を示したが、データベースでは同定できなかった。

繊維1については、UV-Vis で色の根拠、IR で基材（ナイロン）、Raman で染料（Acid Blue 系）をそれぞれ捉え、試料の構成要素を網羅的に解明できた。単一手法では到達し得ない、この解像度の高い結論が網羅分析の成果である。一方、繊維2の染料は特定できなかった。これは既存のデータベースに収録されていない染料が存在するという実務上の課題を示している。ただし、Raman スペクトルを取得できたことで、将来的に同一染料を持つ試料と照合できる可能性はある。

5 おわりに

本稿では、UV-Vis、IR、Raman の3手法について、基本原理と特徴、そして網羅分析の有効性を解説した。単一手法から得られる情報は試料の一側面に過ぎない。例えば、IR だけでナイロン繊維と結論付けてしまえば、着色剤という重要な情報を見落とすことになる。各手法の得意・不得意を理解し組み合わせることで、より高い解像度での分析が可能となる。

分析機器の自動化は進歩しているが、どの手法をどの順番で適用すべきかという戦略を立て、データを統合して結論を導くのは分析者の役割である。本稿が読者の分析業務における一助となれば幸いである。

文 献

本稿で紹介した各種分光分析手法の理解を深めるための参考書を以下に記載する。

- 1) 井村久則、菊地和也、平山直紀、森田耕太郎、渡會 仁： “吸光・蛍光分析”，分析化学実技シリーズ機器分析編1，日本分析化学会編，（2011），（共立出版）。
- 2) 長谷川健、尾崎幸洋： “赤外・ラマン分光分析”，分析化学実技シリーズ機器分析編2，日本分析化学会編，（2012），（共立出版）。
- 3) 築山光一、星野翔麻編著： “紫外可視・蛍光分光法”，分光法シリーズ8，日本分光学会編，（2021），（講談社）。
- 4) 古川行夫編著： “赤外分光法”，分光法シリーズ4，日本分光学会編，（2018），（講談社）。
- 5) 濱口宏夫、岩田耕一編著： “ラマン分光法”，分光法シリーズ1，日本分光学会編，（2015），（講談社）。



樋口 祐士 (HIGUCHI Yoji)

日本分光株式会社光分析ソリューション部
ソリューション技術課（〒192-8537 東京都八王子市石川町 2967-5）。新潟大学大学院自然科学研究科材料生産システム専攻博士前期課程。修士。《現在の研究テーマ》紫外可視、赤外などの各種分光法を用いたアプリケーション開発。《趣味》猫、ラグビー観戦、プロレス観戦。

E-mail : yuji.higuchi@jasco.co.jp