BUNSEKI KAGAKU Vol. 48, No. 3, pp. 273–284 (1999) © 1999 The Japan Society for Analytical Chemistry

分析化学総説*

全反射と導波現象を用いる分光分析法の高選択・高感度化

藤 原 祺多夫**

Improvements in sensitivity and selectivity of spectrometry using waveguiding and total reflection

Kitao FUJIWARA**

*Faculty of Integrated Arts and Sciences, Hiroshima University, 1-7-1, Kagamiyama, Higashi-Hiroshima-shi, Hiroshima 739-8521

(Received 7 October 1998)

Waveguiding in a sample solution and total reflection for absorption and fluorescence (Raman) spectrometries are reviewed. Waveguiding in liquid or air (or solid) via succesive total reflections at the surface of media is an important technique to improve the sensitivity of spectrometry, which is generally seen in optical fiber. When applying a liquid (or solid) of higher refractive index to a capillary, the source light passes through the capillary without attenuation (total reflection). In this case, the absorption of liquid enhances more than elongation of the length of the capillary. A waveguiding effect is applied not only in absorption spectrometry, but also in fluorescence and Raman spectrometry. A sulab-type waveguide geometry is also employed as total-reflection cells of various spectrometries. Evanescent waves during total reflection are utilized to observe the local environment at the point of reflection. Applications of optical fibers are also briefly mentioned in this review.

Keywords : waveguide; total reflection; absorption spectrometry; fluorescence spectrometry; optical fiber.

1. はじめに

高屈折媒体中を、全反射を繰り返しながら光が進行す ることを、導波現象というが、今日の分光分析では、吸 光光度法、蛍光光度法、ラマン分光法等の分野で広範囲 にわたって用いられている。全反射はスネルの式 sin i > n2/n1 (i: は入射角, n1, n2 は入射及び反射媒体) で、媒体 1 と 2 の間の界面で全反射が起こる。なお全 反射界面において、反射体内部へわずかに光は漏れだし ているが、これはエバネッセント波と呼ばれ、広く活用 されている.本稿においては紫外・可視域における吸光 光度法・蛍光光度法を中心に全反射法や光導波路の活用 について紹介をする.全反射や導波現象の蛍光光度法や 吸光光度法への活用は、試料溶液に対して光路長を稼ぐ ために、高感度化すること、又情報を得たい界面を選択 的に測定することなどの利点が考えられる.蛍光 X線 分光法や赤外分光法でも、特に全反射法については様々 に活用されているが、赤外分光法についてもある程度触 れた.なお光導波路に関する1988年までの総説¹¹及び ラマン散乱の1996年までの総説がある²⁰.又、1990年 までについては、著者らの解説もある¹²⁸⁾.

^{*} 中国四国支部創立 40 周年記念

^{**} 広島大学総合科学部: 739-8521 広島県東広島市鏡山 1-7-1

The Japan Society for Analytical Chemistry

274

2. 全反射媒体自体を対象とする分光分析法 Fig. 1 はループ状にしたキャピラリーの光透過性を示



Fig. 1 Light transmission efficiency through a single-looped capillary cell (length = 70 cm, i.d. = 2 mm) applied using solvents with various refractive indices

したものである. 図から明らかなように、注入する液体 の屈折率が、キャピラリーの材質であるパイレックスガ ラスの屈折率1.474を上回ると、キャピラリーの光の透 過性は急激に良くなる. すなわち液体をコアとする光フ ァイバーのようになる³⁾.こうしてセルの形状を問わず, 長光路セルを作ることができる。この液体をコアとする 光ファイバー型長光路セルについて, Lambert-Beer の 法則から得られる吸光度よりも大きな吸収を得ること は、理論的にも明らかになっている4)5).しかし近年に 至るまで、分析化学的に最も重要な水をコアとする光フ ァイバー型長光路セルを実現することはできなかった. すなわち水の屈折率 1.33 を下回るキャピラリー材質を 得ることが極めて難しいためである. Tsunoda ら⁶⁾⁴⁸⁾は, 光ファイバーのクラッドに当たるキャピラリー材質を光 源光が伝播する際の吸光度を、マルコフ過程として定量 的に計算を行っている.しかし光のキャピラリー外壁面 での反射,溶液相への入射,更にキャピラリー外壁面で の反射の繰り返しのすべてが、同じ間隔では起こること はあり得ない. この意味でキャピラリー内での光の伝播 は厳密にはマルコフ過程(原因と結果の繰り返しを確率 論的にマルコフ過程という)とは考えにくい.しかしキ ャピラリー内での光の屈折と反射は複雑であり、イメー ジ的に取り扱うという点でマルコフ過程は分かりやすい と考える.

光ファイバー型長光路セルとするには、高屈折率媒体 への溶媒抽出過程が不可欠となってくる⁷⁾. Tsunoda ら は、キャピラリー材質として、Poly(tetrafluoroeth-



Fig. 2 (1) Illustration of the flow injection system for phosphate measurement The commercial detector used in this study was for HPLC (JASCO, model 870 UV).

leneco-hexafluoropylene)(FEPと略)を用いているが, この屈折率は1.338で水(1.333)よりわずかに屈折率 が高い.但し多くの溶媒について,全反射媒体のコアに することができる²¹⁾.しかし最近 Waterbury ら⁸⁾は,テ フロン AF-2400という材質(屈折率~1.29)を用いて, 水(屈折率:1.33)をコアとする光ファイバー型長光路 セルを作製した.彼らは,鉄(II)の定量にferrozineを 用い,約4.5 mの長光路セルによって,0.2 nmol/1の鉄 の検出限界を得ている.分析化学的に最も重要である水 をコアにできるテフロン AF-2400は、今後も重要な活 用法が考えられていくと思われる.又Longoは、硝酸、 オゾン,水のマイクロ波の吸収に、誘電体導波路を用い ている.導波路は薄い石英管で,直径4 mm,0.5 mm の壁厚、70 cm の長さである⁹⁾.キャピラリー導波路を フローセルとする報告は、赤外領域で Sato らによって も報告されている¹⁰⁾. セルは ZnS を被覆した銀のキャ ピラリーで、その他 SiO₂ ガラス、(GeO₂)₈₀(Ta₂O₅)₁₀ (K₂O)₁₀ ガラス等が用いられ比較された. 形状は内径 1 mm,長さ 0.25 から 1 m となっている.メタンやブタ ン,SO₂ や NO₂ の測定が行われた.又,Benoit らはキ ャピラリーセルの一端から光ファイバーで光源光を導入 するとともに、同じ端から光ファイバーで蛍光を採取す るシステムを発表している¹¹⁾.著者らもまた銀鏡反応で コートしたキャピラリーセルに二股の光ファイバーを取 り付け、光源光の導入と反射光の吸光検出を行うシステ ムを作った⁵⁰⁾.これを Fig. 2 に示す.こうした長光路セ ルは、ポリスチレンゲルの粒径に対する応答性も、1 cmの通常のセルに比較して、0.3 μm 以下の細かい粒径



Fig. 2 (2) Designs of the mirror-coated long-path cells

275

276

BUNSEKI KAGAKU

Vol. 48 (1999)





Polystyrene gel of different particle size were dissolved at a concentration of 20 mg/ml.

変化に対して高くなることを確認した(Fig. 3). Aust らは, 径 200 μm, 長さ 40 mm のキャピラリーにエポ キシドを詰めたものについて, C-H 伸縮振動のラマン 散乱を調べた. 光励起及び散乱光の収集は, コア 200 μm, 長さ 2 m の 1 本の光ファイバーで行い, ラマン散 乱は, 電荷結合素子 (CCD) 多波長同時分光器で測定 した²³⁾ (Fig. 4).

3. 液体をコアとする光ファイバー型蛍光光度セル

光ファイバー型導波セルからの蛍光の検出法として, ファイバーの一端から励起光を入れ,反対側の一端から 蛍光検出する方法がある.著者らはこの方法を試みた が⁶³⁾,その検量線を Fig. 5 に示す.奇妙なことに蛍光強 度は 0.61,1.50,12 m の順に減少するが,検出限界は, 逆に 0.61,1.50,12 m の順に高感度になる.これは Fig. 6 のような光学配置では,溶媒や検出種自体の光源 光の吸収,蛍光の自己吸収によって,必ずしも長いファ イバーセルが強い蛍光を与えないことを示している.こ れは理論的にも説明ができる.しかし光源に由来するノ



Fig. 4 Diagram of the instrumental setup and *in* situ probe

A: CCD detector; B: spectrograph; C: holographic filter; D: beam splitter; E: lens; F: ST-connector; G: fiber optic; H: Tefron tube filled with polymer; I: bulk polymer; J: laser with bandpass filter; K: mirror.



Fig. 5 Calibration curves of perylene fluorescence for fibers of 0.61, 1.50, and 12.0 m

The lower left point of each calibration curve is the detection limit.



Fig. 6 Fluorescence in total reflection media

イズの遮断という点では長いファイバーセルのほうが有 効であり、結局12mセルが、最も低い検出限界を与え ることになる.こうした経緯を踏まえて、セル壁面から 出る蛍光を受光するシステムを考案した⁶⁴⁾.Fig.7のよ



Fig. 7 Fluorimetric flow cells inspected

Arrows show the direction of excitation. Fluorescence collected from the direction of the side view in the figure. A light guide was attached to the number 3 (side excitation) and the number 4 (vortex) cell, which is a glass cylinder (diameter, about 1 mm), for introducing the laser light to the cell. The degree of angle between the light guide and the number 3 cell wall is 85°, which is calculated from the critical angle of the total reflection at the boundary between Pyrex $(n_D^{20} = 1.474)$ and a solvent possessing a refractive index lower than that of benzene $(n_D^{20} = 1.47439)$. In the case of the liner cells (Nos. 1 and 2), a tungsten plate was buried at one end of the capillary cavity to avoid the direct incidence of laser light into the solution. Capillary diameters for the number 3 and number 4 cells are 2 mm i.d. and 3 mm o.d. The number 1 cell possesses 2 mm i.d. and 4 mm o.d.; the number 2 cell, 2 mm i.d. and 8 mm o.d.

うな4種類のセルを作り、1~3のセルについては、直 接光源を入射させる場合と壁面から間接的に試料液へ入 射させる場合について検討したが、間接励起のほうが蛍 光強度の屈折率依存性が高いこと、又4番目の渦巻き 状セルが最も蛍光強度に対する溶液の屈折率依存性が高 いことを見いだした.渦巻きセルについては、鉛のフロ ーインジェクション蛍光検出セルとして有効なことを見 いだした.Benoitら⁶⁵⁾は、石英又はガラスのキャピラリ ーセル (i.d. 320 µm, o.d. 440 µm)の一端から光ファイ バーで励起光を導入し、同じ端から蛍光を採取するシス テムを採用した.キャピラリーを長くしていくとしだい に蛍光が増大すること (10 cm まで)、又被覆について 光路の検討がなされている.

4. 内部全反射を用いる固相/液相界面での分光 分析

全反射の媒体にカルコゲナイトガラスを用いた赤外吸 光法を, Lowry らは発表している. セルは漏斗の細い部 分をつなぎ合わせたような導波部からなり、この周囲を 試料が流れるようになっている (Fig. 7). セルは光フ ァイバーに接続され、2-プロパノールやキシレンなどの 有機溶媒が測定された¹²⁾.同様に光ファイバーの中央を 細くコアをむき出しにして、エバネッセント波の吸収を 測定できるシステムを, Mignani らは発表している¹²⁹⁾. 液相(1-ブタノール)/固相(サファイア)界面について, ピコ秒の全反射蛍光が調べられた. クマリン 460 の蛍 光の減衰は、界面から 100 nm までの深さで観測された. これは、親水性のサファイア表面と1-ブタノールの水 素結合によって、1-ブタノールの縦方向の緩和が遅れる ためであると説明されている¹³⁾. 又, 150 μm のガラス の導波路を用いて 10³の吸光度の増加をみた。更に金属 を含まないフタロシアニンの物理吸着が14Åに達して いることが指摘された¹⁴⁾. DeGrandpre らは, タンタル の酸化物を吸着させたガラスの薄いフィルム状導波路セ ンサーを用いて、異なる屈折率を持つ溶液について、吸 収の応答性を理論と比較した(タンタルの五酸化物が導 波路となっている). なお光の導入には,回折格子が用 いられている¹⁵⁾. Saavedra らは、ポリスチレンの積層導 波路について, エバネッセント波によるフルオレセイン の吸収をモード別に分離して測定した. 導波路からの光 の透過は、何本もの縦(TM)横(TE)の光に分かれて 出てくるが、これをモードと称している16).更に積層導 波路を,水相を対象としたフローセルに適用した17).又, Kemsley らは FT-IR に全反射法を用い、食品などの懸濁 液への適用を理論的に解明した¹⁸⁾. Braiman らは,平板

のゲルマニウムの導波路を作製し、中赤外部でのエバネ ッセント波の吸収を測定するシステムを作った. ここに カエルの卵の2層の細胞膜を吸着させ、この形状をFT-IR で測定している¹⁹⁾. Numkung らは, 1~4 m の光フ ァイバーを用い、15~25 cm 間でクラッドを取り除い たものを用いてエバネッセント波のセンサーとし、FT-IRによる水酸化アルミニウムの検出を行った⁶⁶⁾.又, Jonas らは、光ファイバーに接続した炭化ケイ素、ダイ ヤモンド, AsSeTe 等の材質を導波路として, ここから 出るエバネッセント波を用いた赤外吸収法を発表してい る⁸³⁾.こうした導波路(導波路:ポリスチレン)を用い たコヒーレントアンチストークスラマン散乱 (CARS) について、バックグラウンドの散乱を低減させる方法に ついて,理論的考察と実測との対照が行われている. Toriumi らは、全反射紫外蛍光法における入射・出射角 度の変化について, エバネッセント波の深度方向の分布 を調べ、ピレン及びピレンを官能基に持つポリマーにつ いて蛍光強度の深度分布を実測した²²⁾. D'Acapito らは, 鋼イオンをドープしたソーダライム及び BK7 ガラスを 導波路として銅の X 線吸収分析を行った²⁴⁾.この結果, 銅は1.86 Å離れた2個又は3個の酸素原子と配位して いることが分かった. Bock らはガラス/金の上に積層し たポリマーを導波路として、ポリマーの全反射スペクト ルから, ガラスの転移点(170℃まで)を測定した²⁵⁾. Wang らは、ニオブ酸リチウムを導波路とする第二高調 波発生装置により、レーザーダイオードを光源とするア ルミニウム(394 nm)の原子吸光を測定した²⁶⁾.こう した非線形光学媒体として GaAs/AlGaAs の導波路を用 いてレーザーダイオードのモードを分解する方法や、振 動数の和をとるパラメトリック媒体とすることも発表さ れた27).ポリイミド薄膜を溶融石英、シリコン及びセラ ミックスの基盤上に載せて光導波路とし、光吸収やラマ ン散乱を測定できるシステムとした. 又, 薄膜の厚さの 影響が調べられた²⁸⁾.3ないし4層の積層導波路²⁹⁾, Si₃N₄に 30 nm のポリスチレンを被覆した導波路³⁰⁾, LiNbO₃ウェハーをピロリン酸との間でプロトンを交換 した導波路におけるプロトンの深度分布³¹⁾, KTiOPO₄ の K を Rb で置換した光導波路の化学結合と電子構造³²⁾ などがラマン散乱分光法で検討された. 更にイオン交換 で得られたソーダライムガラスの導波路を作り、この中 での銀原子の小クラスター検出と長さの決定にラマン分 光が行われた49). 又,溶融石英上へポリスチレン薄膜を 重ね、ポリマーに対するエタノールや重水素化したトル エン等の拡散をラマン分光法で調べている51).光はプリ ズムを用いたスラブ方式でポリスチレン内を導波するが

(Fig. 8), 試料溶液はフローセルの様式で導入されてい る.又, 導波路から直接ラマン散乱を誘起・定量する方 法について,理論的考察がなされた⁸⁶⁾.様々な光学手法 の組み合わせの一つとして,導波路が利用されたり³³⁾, ZnOを光導波路としてエチレンを吸着させ CARS を測 定した例が報告された³⁴⁾.後者の場合,物理的に吸着し たものと化学的に吸着したものの2種類があることが 分かった.Wijekoon らは,酸化亜鉛の光導波路上に吸



Fig. 8 Schematic of the waveguide Raman sampling experiment

The quartz cell (e) is mounted such that the laser focus(g) is at the front of the coupling prisms which is also coincident with the rotation axis of the coupling angle, ϕ , adjustment. The incident laser directions varied through the angle ϕ to find the allowed angles for beam coupling. The waveguide sample (a, b) is held fixed relative to the spectrometer. The out-coupled light (c) can be analyzed for mode structure. The light is in- and out-coupled with high-index prisms (d) made of a Schott glass LaSF5. The Raman signal is collected through the cell and directed into the spectrograph system (f).

着させた 2,4ペンタジオンの CARS を行った³⁷⁾. Walker らは、ウマの心臓のチトクローム cを光導波路である厚 さ数 µm のケイ化オキシンニトリドに吸着させ、共鳴ラ マン散乱を測定した. なお光導波路に接触する試料溶液 は、フローセルとなっている³⁵⁾. 導波路そのもののラマ ン散乱としては、Mitsuhata らは、 K^+ をドープしたガラ ス光導波路の上にリン酸鉄の薄膜を積層し、ここに光源 光を導波して測定を行っている³⁶⁾. 又, Ellahi らは, Ru(bpy)²⁺/銀のゾル/PVA を積層させた光導波路につ いて, Ru(bpy)₃²⁺の表面誘起共鳴ラマン分光法 (SERRS) を行い, Ru(bpy)s²⁺ として 40 pg の検出限界 を得た³⁸⁾.光導波路の CARS については、薄膜の SiO_xN_yについて³⁹⁾,又 ZnO を光導波路とし,これに吸 着させたピリジンやフェノールについて40,測定が行わ れている.近赤外域の半導体導波路の吸収について GaAs/AlGaAs の量子井戸 (quantum well) の性質が論 じられた⁴¹⁾. 1 μm 以下の薄膜状の酸化タンタルやポリ スチレンの導波路について, 顕微鏡のスライドガラスを エッチングして回折格子として光の導入導出を行う小型 の分光システムも発表されている⁴²⁾. KTiOPO₄のKを Rb 又は Ba で置換した場合の導波路から出る第二高調 波のキャラクタリゼーションが行われた⁴³⁾. Ag⁺ 及び K⁺をドープしたガラス光導波路を通常のガラス基盤上 に設置し、Ag⁺をドープした導波路上の色素の吸収を測 定したところ,1000 倍の増感が得られた44).

4層に積層したポリスチレン-ポリビニルアルコール 光導波路について、光の伝播モードの定量的考察を Bohn は行っている⁴⁵⁾. Stallard らは、導波路に回折格 子を彫り込んで光を分散できるようにした. この分解能 は、7.5 nm、1500 から 1600 nm を分光できるようにな っている⁴⁶⁾. Dunphy らは、電気伝導性を持つ ITO (indium tin oxide) 薄膜にケイ素、ガラス (Corning 7059, Borosilicate) を積層させた光導波路を作り、色 素について 10⁴ 倍も高感度となる方法を提案してい る⁴⁷⁾. 又 Caccavale らは、Ti をドープした LiNbO₃ 光導 波路について、Ti の分布を二次イオン質量分析 (SIMS) で調べ、屈折率の Ti 濃度依存性が直線ではなく、二乗 に近いことを示した⁵²⁾.

ガラスなどの透明な媒体の表面に薄膜を吸着させ、こ の薄膜内に光を全反射させて導波させ、薄膜に接する溶 液相の光吸収や蛍光、ラマン散乱などをエバネッセント 波で行う方式をスラブ導波路と呼んでいるが、Tsunoda らは、集中してこの方法に取り組んでいる。まず彼らは、 K⁺をドープしたガラススラブの表面を、オクタデシル シランで被覆する効果を調べ、色素の吸収が数倍に達す

ることを示した⁵³⁾⁵⁴⁾. 更に鉄(II)-1,10-フェナントロリ ン錯体のフロー分析にも活用している55). 又,位置セン サーとしての活用⁵⁶⁾ (Fig. 9), ガラス薄片の導波路とし ての利用57),溶液の吸収を導波路から測定する場合と直 接測定の比較58),水中のケイ酸分の測定59)など幅広い研 究を行っている. Kato らは、スラブ型導波路について、 ローダミン 6G 等を Ar⁺ レーザーで導波路の直角方向か ら励起するとともに、導波路を He-Ne レーザーをプロ ーブ光として、光熱信号を測定した¹³⁴⁾.このシステム を Fig. 10 に示す. 薄膜の励起の位置によって、プロー ブ光の伝播強度が異なることが見いだされた. Sander らは, SiON (silicon oxynitride) よりなるスラブ型導波 路をシリコンの基盤上に形成させた、そこに白色光を導 入し、導波路を横方向から切り込んで回折格子としたも のを用いて、分光するシステムを発表した60). 一方 Matsuda らは,スラブ型導波路を用いてローダミン 6G の吸収スペクトルを調べ、導波路では単量体と二量体 が、オクタデシルシラン処理をした導波路では、単量体 が吸着していることを示した⁶¹⁾. 更に ITO 電極との組 み合わせで、ヘプチルビオロゲンラジカルを測定し、こ のラジカルが、ITO 表面に単分子膜又は二分子膜とし て存在することを見いだした⁶²⁾. 又, Mitsuishi らは, 時間分解導波路分光法をネマチック液晶について行い, 電場の屈折率に与える影響などを調べた¹²⁵⁾. Pipino ら は、六面体の全反射キャビティーを作り、硝酸ラジカル の測定をした135).彼らが示したミニキャビティーの模



Fig. 9 Schematic diagram of the system

1: SOWG (slab optical waveguide) flow cell, 2: He-Ne laser (633 nm), 3: polarizer, 4: convex lens, 5: prism coupler, 6: aperture, 7: PSD. Arrows shows the direction of the positional shift of light beam center.





式図を Fig. 11 に示す.

5. 全反射分光法による界面の解明

蛍光色素をドープしたポリスチレン薄膜をサファイア を基盤とする面上に載せ、サファイアを反射体とする時 間分解全反射蛍光法が報告されている⁷²⁾.又、Ag/KCl 界面の全反射スペクトル、フェリシアニド/フェロシア ニド(水相)と7,7,8,8,-テトラシアノキノジメタン (1,2-ジクロロメタン相)の間の電荷移動が全反射紫外 可視分光法や微分サイクリックボルタンメトリーの組み 合わせで調べられた⁹⁰⁾. Hansen らは, C-18 アルキル鎖 で誘導体化したシリカと溶液の界面に存在するローダミ ン 6G 分子の分布を,全反射相関蛍光法で調べた⁶⁷⁾.相 関蛍光法とは、自己相関関数による蛍光の揺らぎの測定 から, 分子や微粒子の大きさや分散度を測定する方法で ある.この方法で固相/液相界面で,アルキル鎖に吸着 しているローダミン 6G の分子数を明らかにした.又, Yanagimachi らは、全反射蛍光光度法について、励起光 の入射角度を変えて、エバネッセント波のしみ出し深度 を変化させ、ポリマーフィルムにドープしたピレンの深 さ方向の分布を明らかにした68).



Fig. 11 A polygonal, TIR (total internal reflection)-ring resonator enables extension of the cavity ring-down concept to condensed matter spectroscopy

A light pulse is totally reflected by prism A, creating an evanescent wave, which excites the stable modes of the resonator B.

キレート剤を石英ガラスに固定化し、Ni²⁺を結合さ せる. ここにヒスチジンを付けたレセプターを, Ni²⁺ を通じて結合させ、その部位について全反射蛍光光度法 により、蛍光体をエバネッセント波で測定した69.こう した生化学的活用としては、反トロンビンコードを持つ DNA 部位を蛍光体でラベルし、ガラス基盤に固定化す ることが最近報告されている. この DNA 部位の蛍光異 方性について、全反射蛍光法が用いられた70).局所部位 における蛍光特性を調べる方法として、エバネッセント 波を利用する全反射法は有力である.例えば、全血液な どの濁った媒体について、蛍光体をラベルしたタンパク 質の蛍光分析をこの方法で測定することができる⁷¹⁾.全 反射蛍光分光法における試料の吸収、入射光と蛍光の測 定角度などを、蛍光測定の観点から理論と実験を比較し た. 蛍光強度の角度依存性は、侵入励起光のラプラス変 換で決まることが示された¹³²⁾. 全反射可視紫外吸収に ついては、9エチルフェナントロリンをドープしたポリ メチルメタクリレートについて測定を行った73). 光ファ イバー(コア/クラッド)の上に高屈折率媒体(ジャケ ット)を上乗せした二重の導波路からのエバネッセント 波を蛍光法に利用した.このときヨウ素は蛍光を減衰さ せるので、蛍光のバックグラウンドの低下から定量を行

った74). 光ファイバーのコアとなるケイ素にポリアニリ ンを固定化させた pH センサーが提案された.近赤外波 長領域のエバネッセント波を多波長同時検出器で測定す るシステムで、pHの測定範囲は 3~12 であった⁷⁵⁾.更 にポリスチレン薄膜導波路の官能基の分布がラマン分光 で調べられている⁷⁶⁾.又,銀表面に吸着させた銅フタロ シアニンについて全反射ラマン散乱法が適用された.光 学的配置として、プリズム/空気/金属のようになって いるが、空気層の厚さを、励起光の波長 λ_L/2~λ_L間で 変化させてラマン散乱スペクトル変化を調べた¹³¹⁾.ガ ラス/溶液に界面での全反射角度を変えてエバネッセン ト波の侵入深度を変えながら、光音響を調べた研究例も ある77). 又,半導体材料や78)133),四塩化ケイ素の水素含 有量などが79),全反射分光法で調べられた.又,ドデシ ル硫酸ナトリウム (SDS) を含む D₂O/CCl₄の界面を全 反射法で調べた、入射する二波長の周波数の和の光線が 反射される.SDSの末端のメチル基は Cav の対称性を持 つこと,又表面に垂直に配向していることが見いだされ た⁸⁰⁾. 更にアルカン/水の界面における全反射・第二高 調波発生について調べられた.より高次の配列が, 奇数 の炭素鎖のものより偶数のもののほうが見られる⁸¹⁾.カ ルコゲナイト光ファイバーのコア部分に結晶化した細菌 の表面タンパク質を処理し、ここにグルコースオキシダ ーゼを固定化して、全反射 FT-IR を行った、この固定相 は 40 nm であることが推定された. 全反射 FT-IR 法に よって、ジアセチルセルロースフィルムのけん化の度合 いの深度分布が84),又膜タンパク質の構造と配向性85)が 調べられた. 全反射ラマン分光法としては, 単結晶の有 機薄膜 MNA(2-メチル-4-ニトロアニリン)や MNBA (4-ニトロベンジリデン-3-アセトアミノ-4メトキサニリ ン)の異方性が調べられたり⁸⁷⁾,銀を BK7 ガラスプリ ズム上に吸着させこれに試料を接着させて,金属/溶液 の界面を調べる⁸⁸⁾研究、薄膜の分子構造や配向性につい て¹¹⁹⁾検討がなされている.更に偏光面固定の光ファイ バーを用いて、縮退四波混合法による溶液の微弱な吸収 の測定法が行われた¹²⁰⁾. 更に Lee らは, アルミニウム フィルムに Nd: YAG レーザーを全反射角度で入射し て、アルミニウムを原子化させ、エキシマーレーザーで イオン化して飛行時間型質量分析計にかけるシステムを 発表した¹²⁶⁾. 又, Hayashi らは銀の薄膜について, 全反 射条件下で反射角度を変えながら反射スペクトルを測定 した127).

6. 分光法における光ファイバーの活用

光ファイバーを分光分析に用いることは、かなり一般

的になっているが、特にそのことが特徴となっている論 文についてここで若干触れることにする.まず Munro らは、水中の多環芳香族をラマン散乱で測定するため に, 光ファイバーを用いている⁹¹⁾. 光ファイバーをラマ ン散乱のプローブにする場合、散乱光の集光性、光ファ イバーの光散乱バックグラウンドの低下が必要となる. このバックグラウンドの低下を目的に、傾いた端のファ イバーが提案された¹³⁰⁾. ICP-AES 用高分解能分光器に ついて、AO 波長可変フィルターと光ファイバーを用い たファブリーペロー干渉計が用いられた⁹²⁾.近赤外の吸 収に Er³⁺ をドープした 18 m の光ファイバーが用いら れたり⁹³⁾,超臨界液体のラマン分光用キャピラリーセル の光導入用に光ファイバーが用いられたり94)、光ファイ バーに吸着させた試料をエキシマーレーザーで放出さ せ、電極でイオン化して質量分析にかける方法が提案さ れている⁹⁵⁾.又,Hadamard 分光を含むラマン分光の光 源の照射とラマン光の採取に⁹⁶⁾⁹⁷⁾,ガソリンの性状⁹⁸⁾や 化学反応のモニタリング124)を赤外分光法で検出するシ ステムに、又光の後方散乱を捕集したり99)、薬品の近赤 外の拡散反射光の捕集100)や固体表面の励起と蛍光の捕 集に¹⁰¹⁾¹¹³⁾広く用いられている.更にフローインジェク ションの検出器に^{102)~104)},超臨界気体セルの蛍光¹¹¹⁾や 吸光の測定について、光ファイバーシステムが利用され ている、又、多波長同時測定用紫外可視吸光光度法106) やラマン分光法¹⁰⁷⁾¹⁰⁸⁾¹¹⁴⁾, FT-IR¹⁰⁹⁾¹¹²⁾における光の導 入・導出に光ファイバーが用いられた.低温のガラス状 溶媒中の色素の二光子励起蛍光法で1本の光ファイバ ーで励起と検出を行い、ダイクロイックミラーで励起光 と蛍光を分離するシステムが発表されている110).多モ ードファイバーを用いると、出口で光が分散してしまう ことがあるが、高い集光性を維持するための GRIN レ ンズ (graded index レンズ)の使用が提案された¹¹⁵⁾. 又, CCD 多波長検出器と光ファイバーの組み合わせに ついて検討された¹¹⁶⁾.マトリックス支援レーザー誘起 イオン化(MALDI)飛行時間型質量分析計(TOFMS) と、光ファイバーによる表面プラズモン共鳴分光法の組 み合わせも発表されている117).通常の吸光光度セルと 光ファイバーを用いた吸光光度法の検量線についての比 較が行われた¹¹⁸⁾.更にラマン散乱分光法への様々な光 ファイバーの応用^{121)~123)}が図られた.

以上光ファイバーを含む導波路並びに全反射現象は, 分光分析法のあらゆる分野に及ぶものであり,感度の向 上,局所における分析種の分布・検出,その他多彩な応 用が考えられる.本稿で紹介したのはそのほんの一部で あり,特に蛍光 X 線分光法,メスバウアー分光法など BUNSEKI KAGAKU

ここで全く触れなかった分光法にも幅広く応用されてい る.分光分析における一分野として,今後も発展してい くことは間違いないと考える.

なお本稿を執筆するに当たって論文検索を行っていただ いた東京大学大型計算機センター小沢 宏氏,又様々なご 教示をいただいた群馬大学工学部角田欣一氏に謝意を表し ます.

文 献

- 1) 角田欣一: 分光研究, 38, 3 (1989).
- 2) I. R. Lewis, P. R. Griffiths: Appl. Spectrosc., 50, 12A (1996).
- 3) K. Fuwa, W. Lei, K. Fujiwara: Anal. Chem., 56, 1640 (1984).
- 4) W. Lei, K. Fujiwara, K. Fuwa: 分光研究, **34**, 173 (1985).
- 5) W. Wei, H. Qushe, W. Tao, F. Minzhao, L. Yuanmin, R. Gouxia: *Anal. Chem.*, **64**, 22 (1992).
- 6) K. Tsunoda, A. Nomura, J. Yamada, S. Nishi: Appl. Spectrosc., 43, 49 (1989).
- 7) K. Fujiwara: Anal. Chim. Acta, 212, 245 (1988).
- 8) R. D. Waterbury, W. Yao, R. H. Byrne: Anal. Chim. Acta, 357, 99 (1997).
- 9) I. Longo: Rev. Sci. Instrum., 60, 4122 (1992).
- 10) S. Sato, M. Saito, M. Miyagi: Appl. Spectrosc., 47, 1665 (1993).
- 11) V. Benoit, M. C. Yappert: Anal. Chem., 68, 183 (1996).
- 12) S. R. Lowry, T. E. May, A. Bornstein: Appl. Spectrosc., 47, 30 (1993).
- 13) M. Yanagimachi, N. Tamai, H. Masuhara: Chem. Phys. Lett., 200, 469 (1992).
- 14) D. A. Stephens, P. W. Bohn: Anal. Chem., 61, 386 (1989).
- M. D. DeGrandpre, L. W. Burgess, P. L. White, D. S. Goldman: *Anal. Chem.*, **62**, 2012 (1990).
- 16) S. S. Saavedra, W. M. Reichert: Anal. Chem., 62, 2251 (1990).
- 17) S. S. Saavedra, W. M. Reichart: *Appl. Spectrosc.*, 44, 1420 (1990).
- 18) E. K. Kemsley, G. P. Appleton, R. H. Wilson: *Spectrochim. Acta*, **50A**, 1235 (1994).
- 19) M. S. Braiman, S. E. Plunkett: Appl. Spectrosc., 51, 592 (1997).
- 20) W. P. de Boeij, H. S. Kanger, G. W. Lucassen, C. Otto, J. Greve: *Appl. Spectrosc.*, 47, 723 (1993).
- 21) K. Tsunoda, A. Nomura, J. Yamada, S. Nishi: Appl. Spectrosc., 44, 163 (1990).
- 22) M. Toriumi, S. Saito, K. Kawaguchi, K. Aiki: *Rev. Sci. Instrum.*, 66, 3520 (1995).
- 23) J. F. Aust, K. S. Booksh, M. L. Myrick: Appl. Spectrosc., 50, 382 (1996).
- 24) F. D'Acapito, S. Colonna, S. Mobillio, F. Gonella,
 E. Catteruzza, P. Mazzoldi: Appl. Phys. Lett., 71, 2611 (1997).

- 25) H. Bock, S. Christian, W. Knoll, J. Vydra: Appl. Phys. Lett., 71, 3643 (1997).
- 26) W. Wang, M. M. Fejer, R. H. Hammond, M. R. Beasley, C. H. Ahn, M. L. Bortz, T. Day: *Appl. Phys. Lett.*, 68, 729 (1996).
- 27) D. Vakhshoori, J. Walker, S. Dijaili, S. Wang, J. S. Smith: *Appl. Phys. Lett.*, **55**, 1164 (1989).
- I. Savatinova, S. Tonchev, R. Todorov, E. Venkova,
 E. Liarokapis, E. Anastassakis: J. Appl. Phys., 67, 2051 (1990).
- 29) D. R. Miller, O. H. Han, P. W. Bohn: Appl. Spectrosc., 41, 249 (1987).
- 30) J. S. Kanger, C. Otto, J. Greve: J. Phys. Chem., 100, 16293 (1996).
- G. R. Paz-Pujalt, D. D. Tuschel: Appl. Phys. Lett., 62, 3411 (1993).
- 32) D. D. Tuschel, G. R. Paz-Pujalt, W. P. Risk: Appl. Phys. Lett., 66, 1035 (1995).
- 33) M. Harke, R. Teppner, O. Schulz, H. Motschmann, H. Orendi: *Rev. Sci. Instrum.*, 68, 3130 (1997).
- 34) W. M. K. P. Wijekoon, Z. Z. Ho, W. M. Hetherington III: J. Chem. Phys., 86, 4384 (1987).
- 35) D. S. Walker, H. W. Hellinga, S. S. Saavedra, W. M. Reichert: *J. Phys. Chem.*, 97, 10217 (1993).
- 36) T. Mitsuhata, S. Fujii, K. Itoh, K. Itoh, M. Murabayashi: J. Phys. Chem., 96, 8813 (1992).
- W. M. K. P. Wijekoon, W. M. Hetherington, III, W.
 R. Salzman: *J. Phys. Chem.*, 97, 3838 (1993).
- 38) S. B. Ellahi, R. E. Hester: Anal. Chem., 67, 108 (1995).
- 39) J. S. Kanger, C. Otto, J. Greve: Appl. Spectrosc., 49, 1326 (1995).
- 40) W. M. Hetherington III, Z. Ho, E. W. Koenig, G. I. Stegeman, R. M. Fortenberry: *Chem. Phys. Lett.*, 128, 150 (1986).
- M. N. Islam, C. E. Soccolich, R. E. Slusher, A. F. J. Levi, W. S. Hobson, M. G. Young: *J. Appl. Phys.*, 71, 1927 (1992).
- 42) D. S. Goldman, P. L. White, N. C. Anheier: Appl. Optics, 29, 4583 (1990).
- 43) M. G. Roelofs, A. Suna, W. Bindloss, J. D. Bierlein: J. Appl. Phys., 76, 4999 (1994).
- 44) K. Ito, X. Chen, M. Murabayashi: Chem. Lett., 1993, 1991.
- 45) P. W. Bohn: Anal. Chem., 57, 1203 (1985).
- 46) B. R. Stallard, R. K. Bowe, A. J. Howard, G. R. Hadley, G. A. Vawter, J. R. Wendt, I. J. Fritz: *Appl. Spectrosc.*, **51**, 880 (1997).
- 47) D. R. Dunphy, S. B. Mendes, S. S. Saavedra, N. R. Armstrong: *Anal. Chem.*, **69**, 3086 (1997).
- 48) K. Tsunoda, A. Nomura, J. Yamada, S. Nishi: Anal. Sci., 4, 321 (1988).
- 49) M. Ferrari, F. Gonella, M. Montagna, C. Tossello: J. Appl. Phys., **79**, 2055 (1996).
- 50) K. Fujiwara, T. Nakamura, T. Kashima, H. Tsubota, T. Solin, M. Aihara, M. Kiboku: *Appl. Spectrosc.*, 44, 1084 (1990).

The Japan Society for Analytical Chemistry

分析化学総説

藤原:全反射と導波現象を用いる分光分析法の高選択・高感度化

- 51) N. E. Schlotter: J. Phys. Chem., 94, 1692 (1990).
- 52) F. Caccavale, P. Chakraborty, A. Quaranta, I. Mansour, G. Gianello, S. Bosso, R. Corsini, G. Mussi: J. Appl. Phys., 78, 5345 (1995).
- 53) K. Tsunoda, H. Itabashi, H. Akaiwa: Bull. Chem. Soc. Jpn., 65, 1581 (1992).
- 54) K. Tsunoda, H. Itabashi, H. Akaiwa: Anal. Chim. Acta, 276, 133 (1993).
- 55) K. Tsunoda, H. Itabashi, H. Akaiwa: Anal. Chim. Acta, 299, 327 (1995).
- 56) K. Tsunoda, H. Ueno, H. Akaiwa: *Chem. Lett.*, **1995**, 933.
- 57) K. Tsunoda, H. Itabashi, H. Akaiwa: *Chem. Lett.*, **1995**, 935.
- 58) K. Tsunoda, E. Yamamoto, H. Itabashi, H. Akaiwa: *Anal. Sci.*, **11**, 161 (1995).
- 59) K. Tsunoda, E. Yamamoto, H. Akaiwa: *Chem. Lett.*, **1996**, 919.
- 60) D. Sander, O. Blume, J. Muller: Appl. Optics, 35, 4096 (1996).
- 61) N. Matsuda, A. Takatsu, K. Kato: Chem. Lett., 1996, 105.
- 62) N. Matsuda, A. Takatsu, K. Kato, Y. Shigesato: Chem. Lett., 1998, 125.
- 63) K. Fujiwara, J. B. Simeonsson, B. W. Smith, J. D. Winefordner: Anal. Chem., 60, 1065 (1988).
- 64) K. Fujiwara, S. Ito, R. Kojyo, H. Tsubota, R. Carter: *Appl. Spectrosc.*, **46**, 1032 (1992).
- 65) V. Benoit, M. C. Yappert: Anal. Chem., 68, 183 (1996).
- 66) J. S. Namkung, M. Hoke, R. T. Rogowski, S. Albin: *Appl. Spectrosc.*, 49, 1305 (1995).
- 67) R. L. Hansen, J. M. Harris: Anal. Chem., 70, 2565 (1998).
- 68) M. Yanagimachi, M. Toriumi, H. Masuhara: Appl. Spectrosc., 46, 832 (1992).
- 69) E. L. Schmid, A. Tairi, R. Hovius, H. Vogel: Anal. Chem., 70, 1331 (1998).
- 70) R. A. Potyrailo, R. C. Conrad, A. D. Ellington, G. M. Hieftje: Anal. Chem., 70, 3419 (1998).
- 71) L. W. Liebmann, J. A. Robinson, K. G. Mann: *Rev. Sci. Instrum.*, **62**, 2083 (1991).
- 72) H. Masuhara, S. Tazuke, N. Tamai, I. Yamazaki: J. Phys. Chem., 90, 5830 (1986).
- 73) N. Ikeda, T. Kuroda, H. Masuhara: Chem. Phys. Lett., 156, 204 (1989).
- 74) S. Lal, M. C. Yappert: Appl. Spectrosc., 45, 1607 (1991).
- 75) Z. Ge, C. W. Brown, L. Sun, S. C. Yang: Anal. Chem., 65, 2335 (1993).
- 76) D. R. Miller, P. W. Bohn: Anal. Chem., 60, 407 (1988).
- 77) T. Hinoue, M. Kawabe, Y. Yokoyama: Bull. Chem. Soc. Jpn., 60, 3811 (1987).
- 78) B. Bosacchi, R. C. Oehrie, E. Grosse: Appl. Phys. Lett., 51, 158 (1987).
- 79) T. Y. Kometani, D. L. Wood, J. P. Luongo: Anal. Chem., 59, 1089 (1987).

- 80) J. C. Conboy, M. C. Messmer, G. L. Richmond: J. Phys. Chem., 100, 7617 (1996).
- J. C. Conboy, J. L. Daschbach, G. L. Richmond: J. Phys. Chem., 98, 9688 (1994).
- 82) K. Taga, R. Kellner, U. Kainz, U. B. Sleytr: Anal. Chem., 66, 35 (1994).
- R. E. Jonas, M. S. Braiman: Appl. Spectrosc., 47, 1751 (1993).
- 84) M. Harada, T. Kitamori, N. Teramae, K. Hashimoto, S. Oda, T. Sawada: Anal. Sci., 7 (supplement), 1289 (1991).
- 85) S. A. Tatulian, L. R. Jones, L. G. Reddy, D. L. Stokes, L. K. Tamm: *Biochem.*, 34, 4448 (1995).
- 86) D. R. Miller, O. H. Han, P. W. Bohn: Appl. Spectrosc., 41, 245 (1987).
- 87) M. Yoshikawa, T. Gotoh, Y. Mori, M. Iwamoto, H. Ishida: *Appl. Phys. Lett.*, **64**, 2096 (1994).
- 88) M. Futamata: Anal. Sci., 7 (supplement), 419 (1991).
- 89) J. S. Nkoma: Solid State Commun., 87, 241 (1993).
- 90) Z. Ding, P. F. Brevet, H. H. Girault: Chem. Commun., 2059 (1997).
- 91) C. H. Munro, V. Pajcini, S. A. Asher: Appl. Spectrosc., 51, 1772 (1997).
- 92) D. P. Baldwin, D. S. Zamzow, A. P. D'Silva: Appl. Spectrosc., 50, 498 (1996).
- 93) C. D. Tran, C. Gao: Anal. Chem., 68, 2264 (1996).
- 94) S. M. Howdle, K. Stanley, V. K. Popov, V. N. Bagratashvili: *Appl. Spectrosc.*, 48, 214 (1994).
- 95) M. E. Cisper, W. L. Earl, N. S. Nogar, P. H. Hemberger: Anal. Chem., 66, 1897 (1994).
- 96) J. Zhu, C. K. Mann, T. J. Vichers: Appl. Spectrosc., 46, 778 (1992).
- 97) H. T. Skinner, T. F. Cooney, S. K. Sharma, S. M. Angel: *Appl. Spectrosc.*, **50**, 1007 (1996).
- 98) I. Litani-Barzilai, I. Sela, V. Bulatov, I. Zilberman, I. Schechter: Anal. Chim. Acta, 339, 193 (1997).
- 99) W. F. Long, D. H. Burns: Anal. Chim. Acta, 348, 553 (1997).
- 100) M. Blanco, J. Coello, H. Iturriaga, S. Maspoch, C. de la Pezuela: Anal. Chim. Acta, 333, 147 (1996).
- 101) S. Balaei, J. J. Aaron: Anal. Chim. Acta, 255, 305 (1991).
- 102) Y. Xu, X. Chen, M. Liu, Z. Hu: Anal. Chim. Acta, 262, 97 (1992).
- 103) J. A. Garcia-Mesa, M. D. Luque de Castro, M. Valcarcel: Anal. Chim. Acta, 297, 313 (1994).
- 104) H. M. Yan, G. Kraus, G. Gaugliz: Anal. Chim. Acta, 312, 1 (1995).
- 105) T. A. Rhodes, M. A. Fox: Appl. Spectrosc., 51, 358 (1997).
- 106) C. W. Brown, J. Lin: Appl. Spectrosc., 47, 615 (1993).
- 107) C. Wang, T. J. Vickers, J. B. Schlenoff, C. K. Mann: *Appl. Spectrosc.*, 46, 1729 (1992).
- 108) J. P. Alarie, D. L. Stokes, W. S. Sutherland, A. C. Edwards, T. Vo-Dinh: *Appl. Spectrosc.*, 46, 1608 (1992).

The Japan Society for Analytical Chemistry

284

BUNSEKI KAGAKU

- 109) J. A. de Haseth, J. E. Andrews, J. V. McClunsky, R. D. Priester, Jr., M. A. Harthcock, B. L. Davis: *Appl. Spectrosc.*, 47, 173 (1993).
- 110) D. M. Dinkel, F. E. Lytle: Appl. Spectrosc., 46, 1732 (1992).
- 111) J. Zagrobelny, M. Li, R. Wang, T. A. Betis, F. V. Bright: *Appl. Spectrosc.*, 46, 1895 (1992).
- 112) S. Lowry, T. May, A. Bornstein, Y. Weissman, R. Harman, I. Tugenthaft: *Appl. Spectrosc.*, 48, 852 (1994).
- 113) T. D. Downare, O. C. Mullins, X. Wu: Appl. Spectrosc., 48, 1483 (1994).
- 114) N. Everrall, H. Owen, J. Slater: Appl. Spectrosc., 49, 610 (1995).
- 115) D. A. Landis, C. A. Seliskar: Appl. Spectrosc., 49, 547 (1995).
- 116) J. Cho, P. J. Gemperline, D. Walker: Appl. Spectrosc., 49, 1841 (1995).
- 117) R. W. Nelson, J. R. Krone, O. Kansson: Anal. Chem., 69, 4369 (1997).
- 118) C. Chen, C. W. Brown, S. Lo: Appl. Spectrosc., 51, 744 (1997).
- 119) 前川めぐみ,吉川正信,片桐 元,石田英之, 清水良祐:分析化学 (Bunseki Kagaku), 40, T203 (1991).
- 120) J. A. Nunes, W. G. Tong: Appl. Spectrosc., 52, 763 (1998).
- 121) T. F. Cooney, C. L. Schoen, S. K. Sharma, D. M. Carey: *Appl. Spectrosc.*, 47, 1683 (1993).

- 122) S. K. Sharma, C. L. Schoen, T. F. Cooney: *Appl. Spectrosc.*, **47**, 377 (1993).
- 123) C. D. Newman, G. G. Bret, R. L. McCreery: *Appl.* Spectrosc., **46**, 262 (1992).
- 124) W. R. Moser, J. R. Berard, P. J. Melling, R. J. Burger: Appl. Spectrosc., 46, 1105 (1992).
- 125) M. Mitsuishi, S. Ito, M. Yamamoto, W. Knoll: Appl. Phys. Lett., 69, 2199 (1996).
- 126) I. Lee, J. P. Parks II, T. A. Callcott, E. T. Arakawa: *Phys. Rev. B*, **39**, 8012 (1989).
- 127) T. Hayashi, H. Fukumoto, T. Okamoto, M. Haraguchi, M. Fukui: *Rev. Sci. Instrum.*, **67**, 3039 (1996).
- 128) K. Fujiwara, S. Ito: Trends Anal. Chem., 10, 184 (1991).
- 129) A. G. Mignani, R. Falciai, L. Ciaccheri: *Appl.* Spectrosc., **52**, 546 (1998).
- 130) Y. Li, J. Ma: Appl. Spectrosc., 51, 277 (1997).
- 131) M. Futamata, P. Borthen, J. Thomassen, D. Schumacher, A. Otto: *Appl. Spectrosc.*, 48, 252 (1994).
- 132) M. Toriumi, M. Yanagimachi, H. Masuhara: Appl. Optics, 31, 6376 (1992).
- 133) B. Bosacchi, R. C. Oehrle, E. Grosse: Appl. Phys. Lett., 51, 158 (1987).
- 134) K. Kato, A. Takatsu, N. Matsuda, Y. Sugitani: *Chem. Lett.*, **1997**, 583.
- 135) A. C. Pipino, J. W. Hudgens, R. E. Huie: *Rev. Sci. Instrum.*, 68, 2978 (1997).

要 旨

吸光光度法や蛍光光度法における,試料溶液内の導波現象や全反射の利用について,総説した.媒体 表面における連続的な全反射による溶液や固体中の導波現象は,光ファイバーに見られるものであるが, こうした分光分析法の感度を上げるものとして,重要な手法である.キャピラリー内に高屈折率の溶液 又は固体を導入すると,キャピラリー界面での全反射によって,光源の光は,減衰することなく伝達さ れる.この場合内部反射のため,吸光度はキャピラリーの見掛けの長さ以上に増幅される.導波現象は, 吸光光度法のみならず蛍光光度法やラマン散乱法にも応用されている.又,スラブ型導波路についても, 様々な分光法の全反射セルとして用いられている.この場合反射点の部分的環境を測定するのに,導波 路から外にしみ出すエバネッセント波が利用される.更に光ファイバーの利用についても言及した.