

ポータブル・マルチ LED 分光装置の試作と 蛍光スペクトル法による水彩絵の具同定への応用

北見 周子*・横島 瑛莉奈*・岡村 秀樹*・佐野 千絵

1. はじめに

近年、ポータブルあるいはハンディーな蛍光 X 線分析装置で文化財の色材分析が進められているが¹⁾、軽元素類の染料、すなわち天然有機顔料などのように X 線で特定できないものも多く、文化財に含まれる天然有機化合物の分析には一般的に蛍光分析法が使われている。貴重な文化財を扱う場合、そのもの自体に一切損傷を与えてはいけぬのが一般原則である。また貴重な文化財を、保管されている博物館や発掘現場など、その場所から持ち出して研究室に運ぶには、大きなリスクを伴う場合もある。したがって、その場で分析でき、また短時間でこなせる有機分析手法の開発が必要とされている。

可視光による蛍光スペクトル法での染料の分析が可能であることは、すでに示されている^{2,3)}。また、ハロゲンランプを用いた反射スペクトルで染料の分析をした報告もある⁴⁾。したがって、光学的手法により多くのデータが収集可能であり、それによって染料の同定が可能と考えられる。しかしハンディーな分光装置を用いての分析例は少なく、また反射スペクトルによる同定にとどまっているのが現状である。

そこで我々は、複数の波長の LED を励起光として搭載し、複数の励起波長による蛍光スペクトルを短時間で確保できる装置を試作した。近年、高輝度の LED が開発されており、特に青色 LED の出現により、より広領域の波長帯での分析が可能になり、LED でも染料などの分析が可能となった。LED を使えば分光器の小型化に有効であるうえ、熱の発生も少なく、測定空間に対する影響が少ないという利点がある。

本報告では装置の評価をおこなうため、キナクリドン系の有機顔料を含む水彩絵具を用いて、どのような蛍光スペクトルが得られるか、また色材の同定が可能かどうか試験した。

2. 測定装置の試作

今回試作した蛍光スペクトル分析装置は、3つの部分から構成されている。光源部分、受光部分、そして分析部分である。

まず光源部分では、文化財に影響を及ぼさない可視光の光源の LED を使用することとした。LED 直径の大きさが $\phi 5$ mm であり、光源装置自体も小さくすることができるので、ハンディーな装置を製作できることが特徴である。使用した LED 光源から放出される光の中心波長は 紫外 LED 401nm (Opto Supply 社製 OSSV531, 輝度 22mW/sr), 青色 LED 466nm (Opto Supply 社製 OSVB511A, 輝度 7000mcd), 緑色 LED 517nm (Toyoda Gosei 社製 EIL5-3GOA6-02, 輝度 5000mcd), 黄色 LED 592nm である。オペレーションアンプを電源回路に内蔵することによって、常に安定した電流の状態を保つことができ、一定の光源量の維持が可能とした。図 1 のように、LED 光を試料から約 2 cm, 斜め 40 度の角度で当てるように設計した。試料から放出される蛍光は、試料に平行に置かれたレンズによって、反射光ではなく蛍光が主に集光されるように設置した。現場で絵画などの平面資料を分析することをイメージしたセッティングである。

*国際基督教大学

次に受光部分では、試料から放出された蛍光をレンズで集光し、フィルターを通して、特定の範囲の光源を集光した（図1）。今回は弱い蛍光しか発生しない場合でも分析できるようにするため、試料から発生する光を最大限に集光する必要があった。そのため、 $\phi 25\text{mm}$ 、集光距離が 20mm のフレネルレンズを使用した。光源部分の出っ張りもあるため、実際の装置の先端から試料までの距離は 8mm である。また蛍光の性質として、励起光より小さいエネルギー、つまり波長が励起光より長い波長の光として出てくるので、励起光の波長以上の波長しか通さないロングパスフィルターを使用した。紫外LEDの励起光に対しては $420\pm 6\text{nm}$ 、青色LEDには $495\pm 6\text{nm}$ 、緑色LEDには $570\pm 6\text{nm}$ のロングパスフィルターを使用した。このように集光した蛍光を、コア径 $400\mu\text{m}$ 、長さ 2m の光ファイバーへと入るように設計した。

受光した蛍光を分析するにあたっては、Spectral Products社のSM242 Spectrometerを使用した。スリット幅が $100\mu\text{m}$ 、分解範囲は 200nm から 1100nm である。分光器はパソコンから操作でき、平均受光時間（Integration Time）などの調整ができる。この平均受光時間を増やすことによって、微弱の蛍光でも分析できる。

図2が実際の写真であり、フレネルレンズを囲む輪の部分に12個のLEDを搭載した。図3を見れば分かるように、その輪の部分を試料の面に向けられ、そして反射してきた光をフレネルレンズで集光し、その後ろにあるフィルターを通して集光された光が分光器で分析されるように設計したものである。

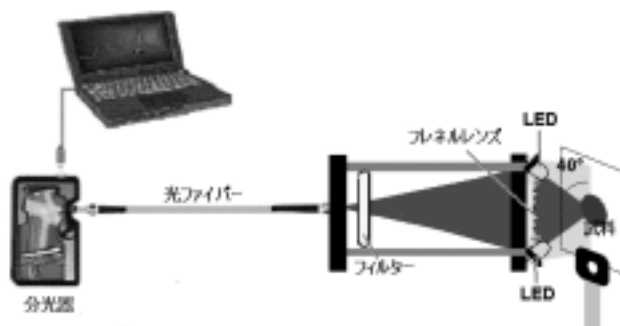


図1 分光計の模式図



図2 試作したLED光源



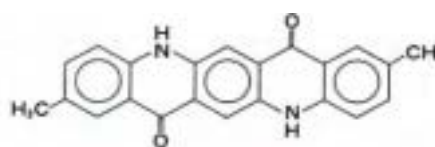
図3 LED光源と受光部分

3. 画材の分析への応用

3-1. 試料

今回の研究では、わずかに異なる化学物質で構成されているものを、試作装置から得た蛍光スペクトルによって識別できるかどうか試験するのが目的である。絵の具でも、油絵の具、水彩絵の具、パステルなど様々なものがあるが、蛍光を発する混入剤の少ないことが予測される水彩絵の具のうち、比較的蛍光発光が強いことが期待できるキナクリドン系画材を用いて、試作装置の能力を評価した。絵の具の主な成分は顔料で、有機顔料と無機顔料の二種類がある。顔料接着力のある固着材と一緒に混合するのが一般的であり、また絵の具には各種調節のために、助剤等も加えてあるものがある。水彩絵の具の場合は、固着剤にはゴム類、補正成分には水、セルロース誘導体やグリセリンなどの乾燥調整剤、界面活性剤、湿潤剤などが使われている。製造法や補正成分の種類・割合によって色の違いが生じる。同じ有機顔料を含む場合、理論的には蛍光スペクトル上に同じピークを持つが、環境や混合成分によるマトリクス効果、あるいは異なる製造法による物質そのものや凝集状態の変化などがあり、スペクトルのピーク位置が異なる場合が多い。

表1に試験した赤色水彩絵の具、図4にその化学構造の一例を示す。試験にはキナクリドン系画材と、比較として有機顔料を含まない赤色画材を選定した。キナクリドン類は強い凝集力を持ち、極性溶媒中では凝集を起こしやすいことが知られており⁷⁾、そのため、結晶構造や粒度の違いで赤～紫色のさまざまな色を出すことができる。モノマーの蛍光発光収率がたいそう高く、凝集を起こすと収率はいちじるしく小さくなる。



11 キナクリドンマゼンタ(PR 122)

図4 キナクリドン系顔料の一例⁹⁾

表1 試験したキナクリドン系画材を含む水彩絵の具 (ホルベイン社)

色名	有機顔料 C I No.	備考
パーマネントマゼンタ	PV19	図4 (芳香環の2位と9位が水素基) 吸収極大 558, 518, 484(vs), 596(s)nm
チェリーレッド	PR209	吸収極大 504, 536, 482(s)nm
プリリアントピンク	PR209, PW6	吸収極大 510, 542, 482(s)nm
ローズバイオレット	PR122	図4 (芳香環の2位と9位がメチル基) 吸収極大 526, 558(s), 506(vs)nm
パーマネントアリザリンクリムゾン	-	吸収極大 516nm

3-2. 実験方法

図5に、表1に示した画材のうち有機顔料種類の異なる4種類(パーマネントマゼンタ, チェリーレッド, ローズバイオレット, パーマネントアリザリンクリムゾン)について、ろ紙に塗布して測定した拡散反射スペクトルをクベルカームンク補正して得た吸収スペクトルを示す(島津製作所製 紫外可視分光分析装置 UV-3101PC積分球付き)。吸収のピークトップはいずれも500~600nmの範囲に分布している。試験には、紫外LED, 青色LED, 緑色LEDを用いることとした。試料は蛍光をほとんど発生しないステンレス板の上に塗った。測定時間はそれぞれの蛍光の強さによって調整し、蛍光のピークをなるべく同じエネルギー量になるようにした。

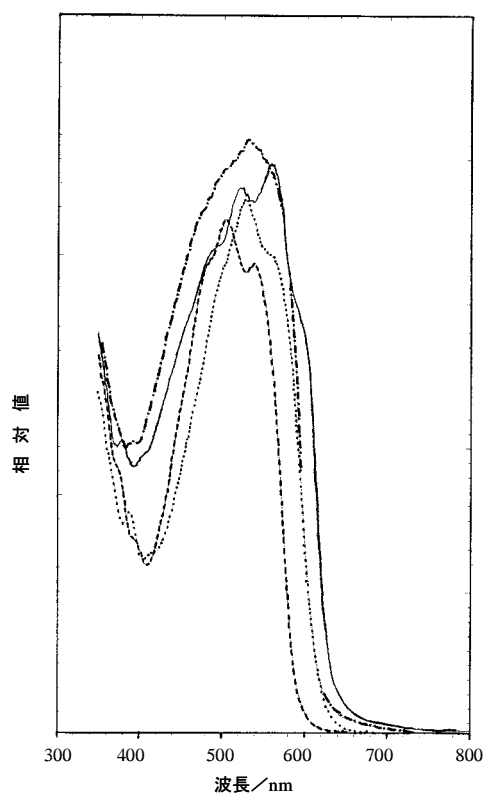


図5 キナクリドン系画材の吸収スペクトル（クベルカームンク補正後）
 実線：パーマネントマゼンタ 破線：チェリーレッド
 点線：ローズバイオレット 一点破線：パーマネントアリザリンクリムゾン

3-3. 結果

図6～8に得られたスペクトルを示す。平均受光時間を調整することによってピーク高さをそろえ、ピークの位置と波形の形に注目しやすく加工した。

緑色LEDで照射して570nm以上の長波長のみをカットフィルターで得たスペクトルを図6に示す。このLEDの中心波長は517nmであり、いずれの色素においても、吸収極大波長で光照射をおこなっている条件である。いずれの顔料でも620～630nmあたりに蛍光が認められる。チェリーレッドとブリリアントピンクは同じ有機顔料を用いているがその濃度には大きな違いがあり、そのため、顔料濃度の高いチェリーレッドにブロードな蛍光が見られる。

紫外LEDで照射して420nm以上の長波長のみをカットフィルターで得たスペクトルのうち、550nm以上の波長部分を図7に示す。このLEDの中心波長は401nmであり、いずれの色素においても、もっとも吸収のない波長で光照射をおこなっている条件である。そのため、パーマネントマゼンタでは、短波長側に反射光と思われるピークが認められる。と同時に、ブリリアントピンク以外の有機顔料では、予想される蛍光位置である620, 640, 680nm附近に発光が認められている。パーマネントアリザリンクリムゾンについては、有機顔料を含んでいないとの標記であったが、似たような位置に蛍光が認められた。ブリリアントピンクについては、PW6すなわちチタン白を含むため、おそらく何らかの展色剤などが混合されており、そのため異なった蛍光を発しているものと考えられる。

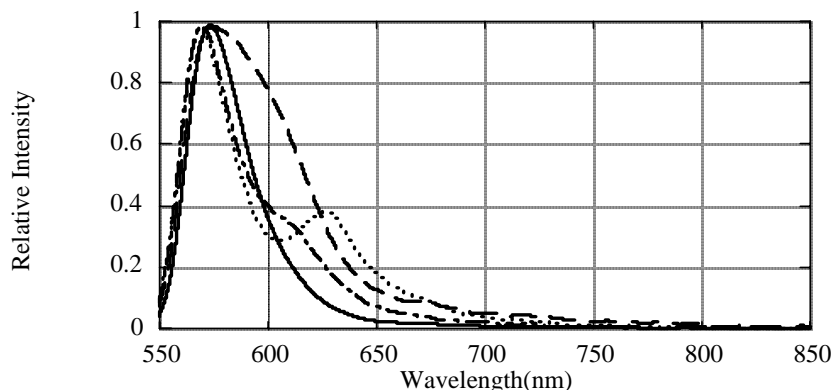


図6 緑色LED照射で得た分光スペクトル
 実線：ブリリアントピンク 破線：チェリーレッド 点線：パーマネントマゼンタ
 一点破線：パーマネントアリザリンクリムゾン
 図中、570nmより短い波長の部分は、ロングパスフィルターでカットされている。570nm近傍にピークはないので注意。

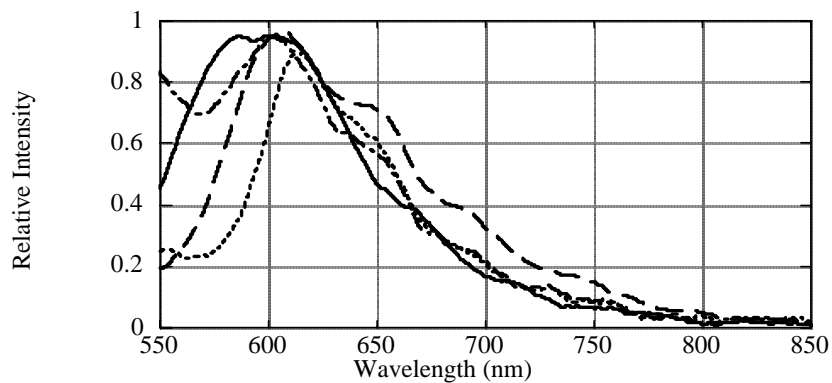


図7 紫外LED照射で得た分光スペクトル
 実線：ブリリアントピンク 破線：チェリーレッド 点線：パーマネントマゼンタ
 一点破線：パーマネントアリザリンクリムゾン

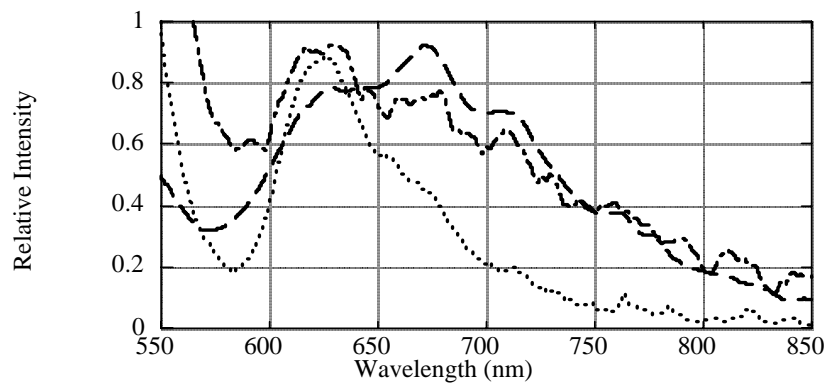


図8 青色LED照射で得た分光スペクトル
 破線：チェリーレッド 点線：パーマネントマゼンタ
 一点破線：パーマネントアリザリンクリムゾン

青色LEDで照射して495nm以上の長波長のみをカットフィルターで得たスペクトルを図8に示す。このLEDの中心波長は466nmであり、いずれの色素においても、いくらか吸収がある条件での光照射となる。いずれの顔料でも蛍光が認められるが、その位置は紫外LED、緑色LEDの蛍光位置からシフトしており、その原因についてはより詳細な検討が必要であるが、蛍光バンドがよく分離された質の高い蛍光スペクトルを得ることができた。

以上の実験から、試作したLED光源による分析装置で、十分に蛍光ピークが分離したスペクトルが得られることが明らかとなった。また、異なる波長のLEDを用いることで、異なる照射条件での蛍光スペクトルを簡便に得ることができた。有機顔料を含まないパーマネントアリザリリンクリムゾンでも蛍光が得られており、この同定についてはより詳細な検討が必要であるが、3種類のキナクリドン系顔料については、ピーク位置とピーク高さの相対比から、青色LED照射で得られた蛍光スペクトルから同定が可能と思われる。今後は、多種類のLEDを使用し組み合わせて解析することによって、各種絵の具を同定することも可能と考えられる。

4. まとめ

今回試作した3種類のLEDを光源とする分析装置を使用した結果、キナクリドン系の絵の具から蛍光発光を検知することができた。またLED光源の種類を変えることで、絵の具を分別できる可能性について述べた。本報の結果は市販の高級機器であれば可能な測定ではあるが、このように異なる波長帯を放射するLED光源を多種類使って蛍光スペクトルを測定することで、持ち運びに有利で小型の、また熱放射の少なく廉価な測定系を構築できることを示せたと思う。今後も多種類のLED光源による分析例を増やし、分析可能な画材を増やすと共に、測定系の改良を行っていく予定である。将来的には、LEDを光源とした分光装置を用いて、文化財の分析が広く行われていくものと期待される。

引用文献

- 1) 榛葉都, 佐野千絵, 岡村秀樹: 高松塚古墳壁画調査に向けた携帯型蛍光分析装置の開発とそれを用いた色素の分析, 分光学会春季講演会予稿集 P-52 (2005)
- 2) 北見周子, 横島瑛莉奈, 岡村秀樹, 佐野千絵: 「高松塚古墳壁画分析のための分光器の開発および染料・顔料のデータ収集(1)」、第66回応用物理学会学術講演会予稿集, 7A-ZF-1/III (2005)
- 3) 早川泰弘: ポータブル蛍光X線分析装置による国宝絵画の材質調査, 応用物理 Vol.74, 1365-1369(2005)
- 4) 吉田直人, 三浦定俊: 紫外・可視反射スペクトル法による染料非破壊分析のための基礎研究(1), 保存科学, 44, 17-24(2005)
- 5) ホルベイン工業技術部編, 『絵具の科学』, 中央公論美術出版, pp.3-5, (1994)
- 6) ホルベイン工業技術部編, 『絵具材料ハンドブック』, 中央公論美術出版, pp.35, (1997)
- 7) S. de Feyter, A. Gesquiere, F.C.de Schryver: Aggregation Properties of Soluble Quinacridones in Two and Three Dimensions, Chem.Mater., 14, 989-997,(2005)

キーワード: LED(light-emitting diode); 光源(light source); 蛍光スペクトル(fluorescence); 有機顔料(organic pigment); キナクリドン(quinacridon)

Trial Production of a Portable Multi-LED Spectrometer and Its Application toward the Identification of Water-colors by Fluorescence

Chikako KITAMI*, Erina YOKOJIMA*, Hideki OKAMURA* and Chie SANŌ

In recent years, light-emitting diodes with high brightness have been developed and are expected to be used as a light source. Compared with conventional light sources, LED has great advantages in terms of weight and thermal emittance. An attempt was made to produce a multi-LED spectrometer which was then applied to water-colors containing same organic pigments for identification.

Using four kinds of LED (UV401 nm, Blue 466nm, Green 517nm, Yellow 592nm), twelve LEDs were arranged in a circle. Long-pass filters were used to obtain fluorescence emitted from the test object and fluorescence was condensed by Flenel lens. A spectrometer (Spectral Products, SM242) was used for analysis.

To estimate the effectiveness of this trial spectrometer, red water-colors which contain quinacridon organic pigments were studied and identified.

*International Christian University

