

〔報告〕 ポータブルマルチ LED 蛍光分析装置の評価 — 既存装置との測定結果の比較 —

谷島 千明*・岡村 秀樹*・吉田 直人・佐野 千絵

1. はじめに

文化財の材料分析に特有な条件は非破壊であるだけでなく、非接触でなければならないことである。このため、彩色材料の分析には、エネルギー（電磁波）との相互作用を利用した蛍光X線分析や3次元可視蛍光分析といった、光学的手法が多く用いられている¹⁾。また、貴重な文化財を、保管されている博物館・美術館や発掘現場などから持ち出して研究室に運ぶには、破損などの危険性を伴う場合もあるため、その場において、かつ短時間で分析できる分析機器の利用が望ましい場合も多い。染料の分析には、可視反射分光法や可視蛍光分析が有力な情報を提供するが²⁾、精度の高い可搬型機器はそれほど多くないのが現状である。そこで我々は、12個のLED光源による励起光、試料からの蛍光をフレネルレンズによって集光し、光ファイバーによって受光し、マルチチャンネル分光器によって短時間での蛍光スペクトル測定が可能で、小型軽量“ポータブルマルチLED蛍光分析装置”を開発し、これまでに、蛍光性有機化合物を含む絵の具のスペクトル測定などを行った結果から、文化財の染料非破壊分析に対する有用性を示した³⁾。また、絵画や壁画などを対象とした分析に際しては、機器との接触を避けるために、資料から可能な限り距離を確保することが望ましい。そのため、光学系や装置のデザインを工夫し、蛍光を効率良く集光して、分光器に導く光学系の開発を行い、実際に微弱な蛍光を検出することが出来ることもあわせて示した³⁾。しかし、あくまで試作段階であるため、この装置で得られるスペクトルの信頼性に関する検証が必要であった。そこで今回は、この“ポータブルマルチLED蛍光分析装置”で測定したスペクトルを市販の分析装置によるものと比較検討した結果から、前者の信頼性と今後の課題について議論する。

2. ポータブルマルチ LED 蛍光分析装置について

“ポータブルマルチLED蛍光分析装置”の詳細については文献³⁾ですでに報告したとおり、光源部、受光部、そして検出部によって構成されている。下記に改めてその詳細を記す。

励起光源部分では、紫色（401nm）、青色（466nm）、緑色（517nm）の3種類のLEDを使用した。安定した電流状態を得るため、電源装置はオペアンプにより定電流駆動している。LEDは、同色のものが向き合う位置に同心円状に配置し、その照射光の軸が一致する位置に試料を置くようにする。LED先端から試料の距離は8mmである。試料位置での光強度は、401nm、466nm、517nmの光に対し、それぞれ、 $198 \mu\text{w}/\text{cm}^2$ 、 $465 \mu\text{w}/\text{cm}^2$ 、 $76 \mu\text{w}/\text{cm}^2$ であった。

受光部では、 $\phi 25\text{mm}$ で焦点距離20mmのフレネルレンズを用い、試料からの蛍光を効率よく光ファイバー先端に集光する。励起光カットのためのロングパスフィルターは紫色LEDの励起光に対しては420nm、青色LEDには495nm、緑色LEDには570nmのカットオン波長のものを用いた。それぞれのパスバンド中心波長は、495nm、550nm、630nmである。集光した蛍光は、コア径400 μm 、長さ2mの光ファイバーを通して分光器に送られる。分光器はSpectral Products社のSM242 Spectrometerを用いた。スリット幅100 μm 、測定波長域は200nm～1100nmであり、波長分解能は5～7nmである。

*国際基督教大学理学科

3. 測定方法

“ポータブルマルチLED蛍光分析装置”と、既存の蛍光スペクトル分析装置とで、同じ試料を測定し、その比較を行った。既存装置として、日本分光(JASCO)製紫外・可視蛍光光度計FP-6500を用いた。FP-6500による測定では、励起光波長を“ポータブルマルチLED蛍光分析装置”に用いたLEDの波長と同じ励起波長に設定し、さらに受光部の手前に同じロングパスフィルターを設置することで、同じ測定条件になるようにした。

試料は、前回の報告で用いたものと同じキナクリドン系⁵⁾の構造を持つホルベイン社製色の水彩絵の具(表1)を用いた⁶⁾。前回の報告では、これらの水彩絵の具をステンレス板に塗った固体の状態での測定を行ったが、今回は、これらの試料を少量、純水に懸濁させたものを1cm角セルに入れ、懸濁液サンプルとして測定した。濃度を低くしたのは、多重散乱の影響や、励起光の散乱、ラマン散乱光を抑えるためである。

4. 測定結果と考察

今回測定した6種類の絵の具試料の蛍光スペクトルを図1～6に示す。それぞれ、スペクトル(a)がFP-6500で測定した結果であり、スペクトル(b)が“ポータブルマルチLED蛍光分析装置”で測定した結果である。“ポータブルマルチLED蛍光分析装置”の測定においては蛍光強度に応じて積分時間を変えたが、強度比較のため、1000msの積分時間に換算して図に示した。ただし、分光器への光の導入は位置や角度の違いに敏感であり、わずかなずれにより信号強度は大きく変動するので比較は難しい。(その場合でも、スペクトルの形状は変わらない。)なお、図3～図6(b)においては実際のデータにスムージングを施してノイズ除去を行なっている。

図1から図6の全体的な傾向として、FP-6500によって強く明瞭な蛍光がみられたものは、“ポータブルマルチLED蛍光分析装置”でも同様に観測された。特に強い蛍光が認められたのは、オペラ(図1)とパーマネントローズ(図2)である。図1では590nm付近、図2では600nm付近にピークが観測され、これらは励起波長に依存していないことから蛍光であると判断できるが、これは(a)と(b)とで全く同じ位置に観測されている。図1(a)において、401nmの光での励起が最も強い蛍光を生じているのに対し、図1(b)では逆に最も蛍光が弱くなっているのは、各色のLEDの光強度に差があるためと考えられる。

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)⁶⁾

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
ブリリアントピンク	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
パーマネントローズ	PR60	
オペラ	PR122, BV10	
パーマネントアリザリンクリムゾン		吸収極大 516nm

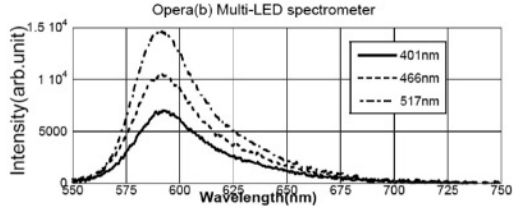
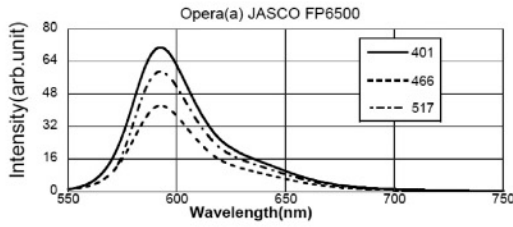


図 1 オペラの蛍光スペクトル

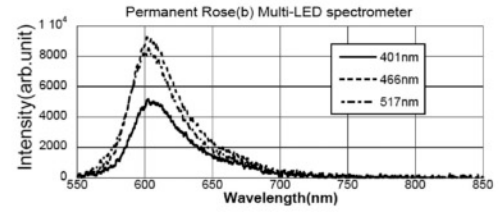
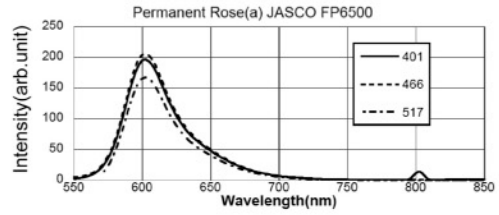


図 2 パーマネントローズの蛍光スペクトル

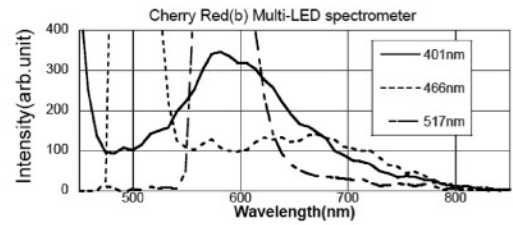
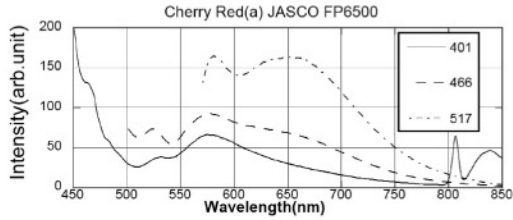


図 3 チェリーレッドの蛍光スペクトル

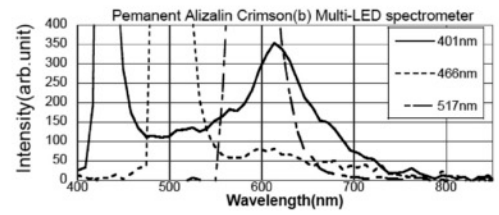
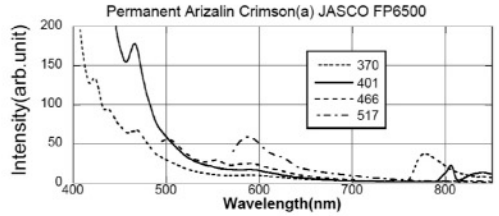


図 4 パーマネントアリザリクリムソンの蛍光スペクトル

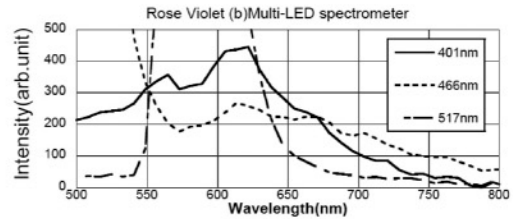
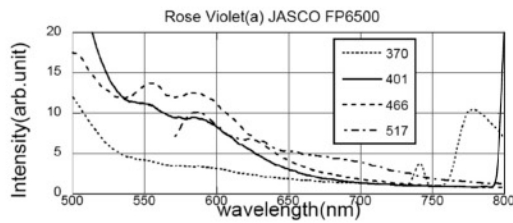


図 5 ローズバイオレットの蛍光スペクトル

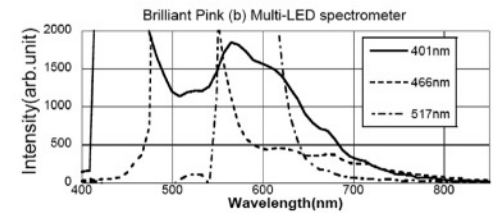
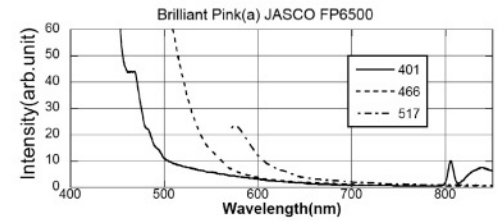


図 6 ブリリアントピンクの蛍光スペクトル

チェリーレッド(図3),パーマネントアリザリンクリムソン(図4),ローズバイオレット(図5)については,FP-6500による測定により,微弱な蛍光が確認されたが,“ポータブルマルチLED蛍光分析装置”でも同様に,ごく弱い蛍光を検出した。紫色または青色で励起した場合は,590nm付近をピークとする蛍光をやや不明瞭ながらみることができる。ブリリアントピンク(図6)の“ポータブルマルチLED蛍光分析装置”による測定では,紫色,青色の励起で,微弱な蛍光と考えられるピークを検出しているが,FP-6500による測定では,蛍光は検出されなかった。その理由として考えられることは,ブリリアントピンクが,他の水彩絵の具と異なって水溶液が白く濁っており,光が強く散乱されてしまったことである。FP-6500は検出方向と直角方向から励起光を照射しているため,光が強く散乱されると奥まで届いていない可能性が考えられる。“ポータブルマルチLED蛍光分析装置”では正面から照射しているため,このような問題は起こらなかった。

なお,図3から図6において,緑色で励起した際には,蛍光のピークとロングパスフィルターのパスバンド波長とが重なるため,散乱励起光と蛍光との区別が困難であった。この事情はFP-6500でも,“ポータブルマルチLED蛍光分析装置”でも同様であるが,どちらかというところ,FP-6500のほうが,励起光は除去できているようであった。これは,“ポータブルマルチLED蛍光分析装置”においては励起光源が極めて近距離に配置されていることに関係していると考えられる。散乱励起光は,図3から図6の(b)において振り切れている信号であり,ロングパスフィルターで除去できなかった成分である。紫,青,緑,それぞれに対するピーク波長は,427nm,495nm,574nmであった。

また,図1から図6のFP-6500のスペクトルで,370nmおよび401nmの励起光で,それぞれ,740nmおよび800nm付近にピークが見られるが,これは励起光の二次回折光である。二次回折光は“ポータブルマルチLED蛍光分析装置”の結果では見られないが,これは,SM242 Spectrometerにはセンサーの手前に二次回折光除去のフィルターが設置されているからである。その長波長側に,幅の広いもう一つのピークが見られるものがあるが,これらは原因が帰属できていない。励起光の迷光によるものの可能性がある。また,この帰属不能の幅広のピークが,二次回折光だけでなく一次回折光にも同様の生じているとすると,たとえば図5(a)の,緑色光励起時の630nm付近のピークも,同様の理由で生じている可能性がある。

5. まとめ

今回は試作段階である“ポータブルマルチLED蛍光分析装置”で測定した蛍光スペクトルを,市販の分析装置でのものと比較検討することにより,前者の信頼性と今後の課題について議論した。その結果,市販の装置で明瞭に蛍光が検出される試料については,“ポータブルマルチLED蛍光分析装置”でも同様の結果が得られることがわかった。表面反射の問題等で比較は判断しにくい,今回の溶液による評価で基本的には蛍光分析装置として正しく測定がされており,“ポータブルマルチLED蛍光分析装置”が市販装置と同程度の性能を確保していることがわかった。なお,それぞれの特徴も明らかになった。“ポータブルマルチLED蛍光分析装置”では,光源が極めて近くに配置されているため,励起光と蛍光の波長が近い場合,励起光の除去に困難がみつかった。一方,FP6500にみられたような,二次回折光や,その他不明なピークが“ポータブルマルチLED蛍光分析装置”にはみられないという特長がある。また照射と受光が同方向であることの利点も見出された。今後の課題としては,文化財資料の測定を想定した際は,励起光散乱やその2次光,またラマン散乱光が蛍光と同時に検出される可能性が高い。これらをどのように排除し,また区別するかを,光学系および検出部の改良やスペクトルの補

正などを視野に入れ解決しなければならないだろう。今後この“ポータブルマルチLED蛍光分析装置”の改良をさらに重ね、文化財における彩色材料の1つである染料を同定するための有力な情報を提供しうるシステムとしての実用化を目指したい。

参考文献

- 1) 『光学的方法の明日』, 東京文化財研究所 文化財保存修復研究協議会記録 (2000)
- 2) 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, 74, 1365-1369 (2005)
- 3) 北見周子, 横島瑛莉奈, 岡村秀樹, 佐野千絵: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, 保存科学, 45, 149-155 (2006)
- 4) 下山進, 野田裕子:三次元蛍光スペクトルによる古代染織遺物に使用された染料の非破壊的同定法, 分析化学, 41, 234-250(1992)
- 5) Steven De Feyter, Andre Gesquiere, Frans C. De Schryver: Aggregation Properties of Soluble Quinacridones in Two and Three Dimention, Chem. Mater., 14, 989-997 (2002)
- 6) ホルベイン工業技術部編:『絵の具の科学』, 中央公論美術出版 (1994)
- 7) 尾崎幸洋著:『分光学への招待—光が拓く新しい計測技術—』, 産業図書 (1997)

キーワード: LED(light-emitting diode); 染料(dye); 可視蛍光分析(steady-state fluorescence); 蛍光スペクトル(fluorescence); 有機顔料(organic pigment)

Evaluation of the Portable Multi-LED Spectrometer: Comparison with a Conventional Spectrometer

Chiaki YAJIMA^{*}, Hideki OKAMURA^{*}, Naoto YOSHIDA and Chie SANŌ

In studying cultural assets, it is important to employ non-destructive and non-contact methods. For this reason, optical methods are frequently used. However, since conventional spectrometer is heavy and cannot be taken out easily, we are developing a portable fluorescence spectrometer which uses light-emitting diodes (LEDs) as excitation light sources. The use of LED has added features: less thermal emission and shorter measurement time. In our previous report, we showed that it is capable of detecting weak fluorescence from pigments. In this report, we compare the fluorescence spectrum measured by our spectrometer with the ones by a commercial product which is commonly used for measurement of visible and UV fluorescence spectra.

Three kinds of LEDs (violet 401nm, blue 466nm and green 517nm) were used for excitation lights and three kinds of long pass filters (violet 420 ± 6 nm, blue 495 ± 6 nm and green 570 ± 6 nm) were used to cut excitation lights, respectively. The samples of pigments used were diluted red water-colors which contain quinacridon organic pigments.

A comparison of the two types of fluorescence spectrometers showed that the Multi-LED spectrometer has the same performance as the conventional one. However, we also observed unspecified peaks for one sample with irradiation from violet LED light. In order to apply the method to the study of cultural assets, evaluation using solid samples has to be performed.