

赤外ラマン顕微鏡AIRsightを用いた 顔料の劣化解析

丸山 かれん

ユーザーベネフィット

- ◆ AIRsightを用いることで、測定対象物を移動させることなく同一箇所における赤外・ラマンスペクトルを取得可能です。
- ◆ 無機物と有機物が含まれる顔料は、赤外とラマンの複合測定が有効です。
- ◆ 微量で測定が可能のため、歴史的価値のある貴重なサンプルの測定に有用です。

■はじめに

顔料は紀元前から様々な形で使われてきました。歴史的建造物で見られる壁画や絵画は、天然の鉱物から作られた無機系の顔料が多く使われていますが、現代では安価で大量に供給可能な有機系の合成顔料が広く普及しています。これら古代および現代の顔料同定には無機物と有機物の測定が必要となるため、赤外とラマンの複合測定を行い、結果を補間する方法が有効です。

赤外ラマン顕微鏡AIRsightは、赤外顕微鏡内部にラマンユニットを組み込んだ、新しい顕微鏡です。装置外観を図1に示します。これまで別々の装置で行っていた2つの分析を、1台で行うことが可能で、サンプルを移動させることなく、同一箇所における赤外・ラマンスペクトルを取得可能です。また、赤外およびラマン測定を1つのソフトウェアAMsolutionで制御できるため、操作も非常に簡単です。

今回は、AIRsightを使用して、古代中国で使われていた顔料の赤外・ラマンスペクトルを測定し、紫外線による劣化を解析した事例を紹介します。



図1 AIRsight™の外観

■朱色顔料の測定

歴史的価値のある絵画や壁画に使われた顔料は貴重なため、少量で分析を行う必要があります。AIRsightはサンプルを移動させることなく、微小部同一箇所における赤外とラマン測定が可能のため、サンプリングを複数回行う必要が無く、わずかなサンプル量での測定が可能です。

測定したサンプル2点の外観を図2に示します。木に塗布された朱色の顔料は古代中国で朱色の顔料として使われていたものです。測定条件を表1に示します。



図2 朱色顔料の外観

表1 測定条件

装置	: IRTTracer™-100、AIRsight
赤外分光測定	
分解	: 8 cm ⁻¹
積算回数	: 100
アポダイズ関数	: SqrTriangle
検出器	: Type II検出器
ラマン分光測定	
積算回数	: 100
露光時間	: 1.0 sec
対物レンズ	: 50倍
励起波長	: 785 nm
検出器	: CCD

サンプル①の顕微画像を図3に示します。

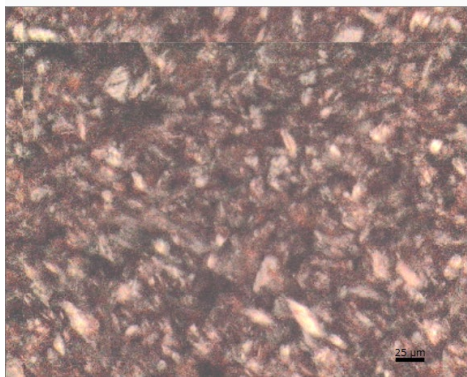


図3 サンプル①の顕微画像

図3より、サンプル①の表面は不均一に見えるため、異なった複数箇所における赤外とラマンの測定を行ないましたが、場所によるスペクトルの違いは確認されませんでした。そこで図4には赤外とラマンの測定で取得した代表的なスペクトルを示します。

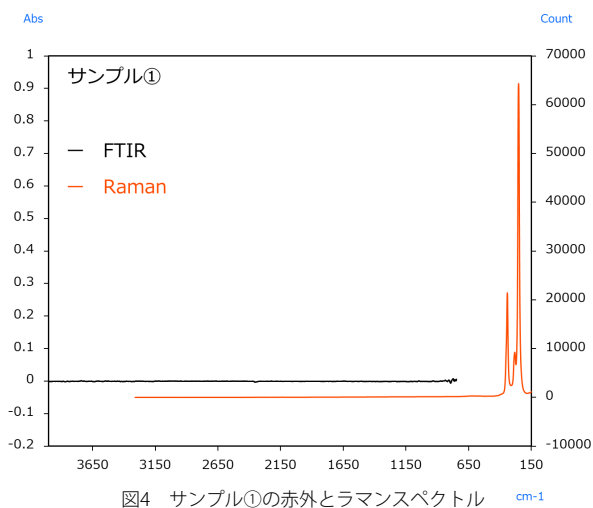


図4 サンプル①の赤外とラマンスペクトル

ラマンの測定結果より、370~185 cm^{-1} 付近にHgS由来のピークが確認できました。HgSが含まれる顔料は辰砂と呼ばれ、古代中国で使用されていた顔料であることが知られています¹⁾。また、赤外測定は顕微ATR法で測定を行いましたが、ピークが検出されなかったことから、有機物が含まれている可能性が低いことが分かりました。これより、主成分はHgSのみで構成されていると推測されます。

続いて、サンプル②の顕微画像を図5に示します。

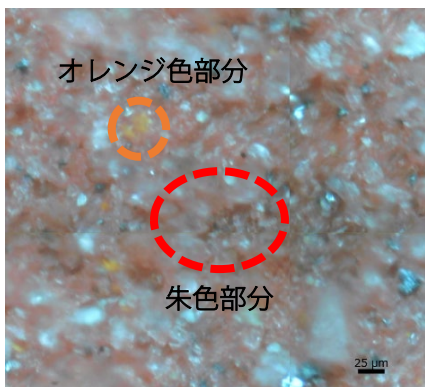


図5 サンプル②の顕微画像

図5より、サンプル②の表面は不均一に見え、場所によって色も異なることがわかりました。

ここでは、図5の朱色部分とオレンジ色部分で赤外とラマンスペクトルを測定しました。得られたスペクトルを図6および図7に示します。

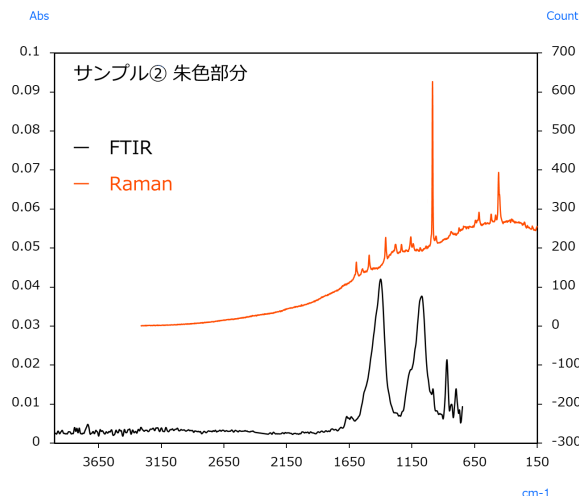


図6 サンプル② (朱色部分) の赤外とラマンスペクトル

朱色部分では、ラマンの測定結果より990 cm^{-1} にBaSO₄由来の鋭いピークが確認できました。また、赤外の測定結果からは、1,400 cm^{-1} 付近のCaCO₃由来のピークが確認できました。さらに、1,050 cm^{-1} 付近ではBaSO₄由来のピークも確認できました。なお、ここで検出されたBaSO₄、CaCO₃は、顔料の増量目的や光学特性の変更のために加えられる体質顔料です²⁾。

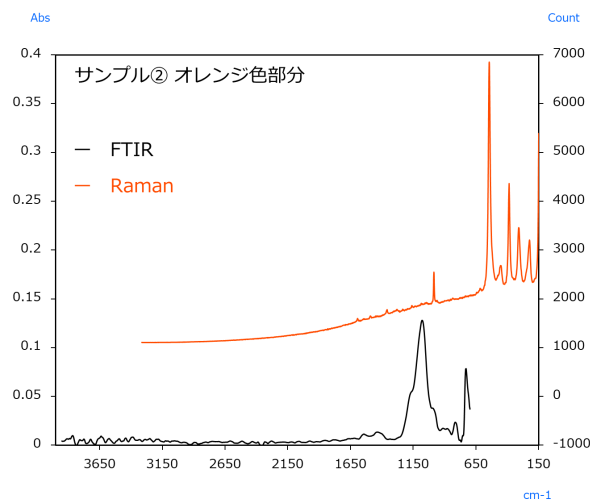


図7 サンプル② (オレンジ色部分) の赤外とラマンスペクトル

オレンジ色部分は、ラマンの測定結果より620~150 cm^{-1} 付近にPb₃O₄由来のピークが見られます。Pb₃O₄はHgSと同様に中国古代で朱色として使われた顔料です。FTIRの結果では、朱色部分と同様に、体質顔料であるBaSO₄由来のピークを確認できました。

ラマンを用いることで、FTIRでは検出が困難である微量な無機化合物の定性も可能となります。

■ 顔料の紫外線による変化

図2に示す2種類のサンプルを2年間太陽光に暴露し、紫外線による顔料の変化を評価しました。暴露後サンプルの外観を図8に、測定結果を図9~11に示します。



図8 暴露試験後の朱色顔料の外観

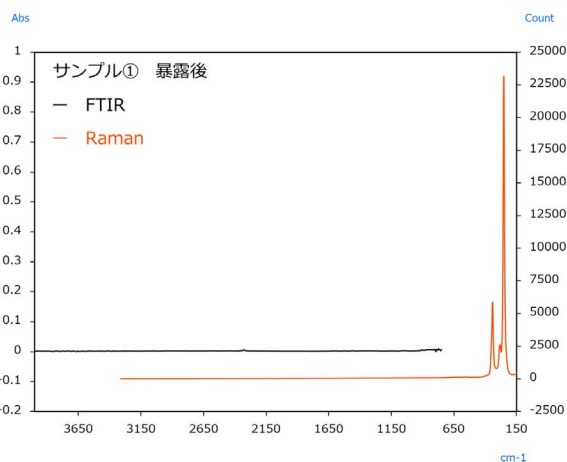


図9 サンプル①暴露後の赤外とラマンスペクトル

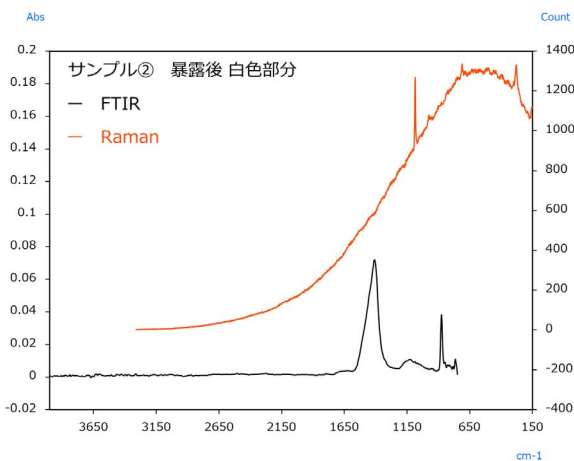


図10 サンプル②暴露後（白色）の赤外とラマンスペクトル

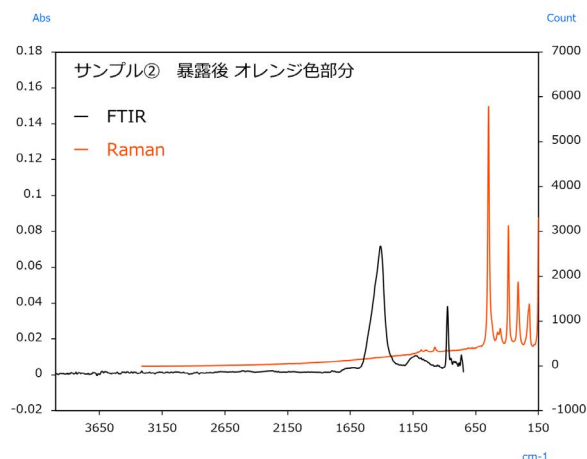


図11 サンプル②暴露後（オレンジ色）の赤外とラマンスペクトル

暴露後のサンプル①では、色は幾分退色したものの、暴露前と同様のラマンスペクトルを示し、暴露後も表面にはHgSが存在することが分かります。赤外スペクトルも、暴露後でスペクトルに変化はなく、成分に違いは見られないことが分かります。

暴露後のサンプル②では朱色がほぼ退色し、白色部分とオレンジ色部分が目立ちます。また、所々下地の木が露出した部分も見られます。白色部分からは、ラマンスペクトルの1,080 cm⁻¹と赤外スペクトルの1,400 cm⁻¹にCaCO₃由来のピークが確認できました。オレンジ色部分のラマンスペクトルからは、620~150 cm⁻¹付近にPb₃O₄由来のピークが見られます。また、暴露前のオレンジ色部分に見られたBaSO₄由来のピークは見られず、紫外線劣化により消失したものと推測できます。

サンプル②に使用されている顔料はサンプル①のそれに比べて退色しやすく、体質顔料が多く含まれていると推測できます。同じ朱色顔料でも、成分によって紫外線劣化による退色度合や成分変化が異なることが分かりました。

■ まとめ

今回は赤外ラマン顕微鏡AIRSightを用いて朱色顔料の測定を行いました。AIRSightを用いれば、一度サンプリングするだけで、同一箇所の赤外・ラマンスペクトルを取得可能です。微量で測定が可能のため、貴重な歴史的サンプルの測定にも役立ちます。

<参考文献>

- 1) 鶴田栄一：絵具講座（第II講）顔料の歴史, 色材, 75 (2022) 189
- 2) 鈴木福二・田中宗男：顔料講座（第II講）無機顔料-I, 色材, 55 (1982) 413

AIRsight、IRTracer-100は、株式会社 島津製作所またはその関係会社の日本およびその他の国における商標です。

株式会社 島津製作所

01-00395-JP 初版発行：2022年 11月

島津コールセンター ☎ 0120-131691

本文中に記載されている会社名および製品名は、各社の商標および登録商標です。本文中では「TM」、「®」を明記していない場合があります。

本資料は発行時の情報に基づいて作成されており、予告なく改訂することがあります。

最新版は、島津製作所>分析計測機器の以下のサイトより閲覧できます。
<https://www.an.shimadzu.co.jp/apl/index.htm>

会員制情報サービス Shim-Solutions Club にご登録いただけますと、毎月の最新情報をメールでご案内します。新規登録は、<https://solutions.shimadzu.co.jp/> よりお願いします。

© Shimadzu Corporation, 2022