

ラマン分光分析法による妨害成分の検討—油彩画用無機顔料を中心に

高木 秀明*・蒔田 雄太

油彩画に使用された絵具をラマン分析する場合、顔料由来あるいはメディウム由来の蛍光による妨害を受ける場合がある。そこで、油彩画に使用される顔料のうち強く蛍光を発しないと推測される無機化合物の発色成分を含む顔料粉末のラマン測定を行った。これらの発色成分でも蛍光を発することがわかり、中にはレーザーの励起波長と発色成分の可視光線の吸収波長が近いものは、妨害が大きいものも見られた。ここに取り上げたほとんどの顔料は、励起レーザー波長を変えるなどして、蛍光による妨害を低減し、ピーク検出が可能であることが分かった。

1. はじめに

油彩画の紫外線照射観察では、有機化合物である染料を不溶化したレーキ顔料由来の蛍光もしくはりん光の発光現象が観察できることから、ラマン分光分析において試料のもつ発光波長が励起レーザーの波長近辺にあるとラマン散乱光を検出することが困難になると予想される。

色材の発色は、色素分子が可視光領域の光が照射された際に、特定の波長の光を吸収し、それ以外の波長の光は、固体表面あるいは固体内部の粒子表面で反射することでおこる。また、照射光の吸収・反射の関係だけでなく、色素分子が紫外線あるいは可視光領域の光を吸収し、可視光領域の光を発光することで、発色する場合もある。この発光は、発光の機構の違いにより蛍光あるいはりん光と呼ばれる。また、油彩画に使用される絵具には、顔料の他に乾性油や油の固化を促進あるいは遅延させるため、固化後の塗膜形成の助ける等の目的で助剤が加えられる。絵具のうち顔料以外の成分は、一般にメディウムと呼ばれる。メディウムの多くは有機化合物であるため、固化した後の塗膜から、メディウム由来の蛍光あるいはりん光が観測される場合もある。

蛍光やりん光の発光過程は次のとおりである。はじめに光の吸収がおこり、分子が励起される。そして、失活する過程において吸収したエネルギーを発光として放出することで観測される。ここにはストークスの法則があり、吸収した波長よりも長い波長の光として発光する。ラマン分光法では、単色のレーザーを用いるため、吸収波長を避けることが可能である。しかしながら吸収は、幅を持つため、吸収帯のピーク波長だけでなく、いずれかの領域でも励起がおこる。そして、蛍光やりん光における発光スペクトルもまた波長の幅が広く、検出が困難なほど微弱とされる発光でさえもラマン散乱光に比べて強度が大きいとラマン光測定への妨害となる場合がある。

そこで、発光強度が小さく、一般的に蛍光分析の測定対象とならないような物質でも妨害することがあると仮定し、化学の分野で無機化合物と分類される発色成分の無機系顔料を数点選択し、蛍光やりん光による妨害について検討した。加えて、励起レーザー波長を変えても測定対象の分子振動に由来するラマンシフト値はほとんど変わらないため、レーザーの波長を選択することで妨害を避けることが可能であるため、複数のレーザー波長で検討した。

なお、以後、蛍光やりん光を区別することなく、ラマン分光法の成書でも記述されるように蛍光という言葉で記述する。

2. 実験

2-1. 顔料

顔料は、「ホルベイン専門家用顔料」のウルトラマリンブルー、コバルトブルーディープ、コバルトブルーパール、セルリアンブルー、プルシャンブルー、オーレオリン、バーントシェンナ、ローシェンナ、オキサイドオブクロミウム、テールベルトを使用した。

2-2. ラマン分光分析装置

堀場製作所製ラマン顕微鏡 XploRA を用いた。測定は、顕微鏡ステージを使用した。搭載されているレーザーの波長および出力は、532nm 20mW、638nm 25mW、785nm 100mWである。

2-3. 方法

いずれの顔料も精製せず、粉末もしくは結晶をスパチュラですくい、顔料ごとにそれぞれ一眼プレパラートの上に置き、顕微鏡のビデオカメラで結晶片にレーザー照射する位置を確認して、532nm、638nm、785nmのレーザーを減光フィルターで減光し、100倍の対物レンズを通して、それぞれ照射した。なお、試料の光照射による分解を避けるため、あるいはCCD検出能力の都合上減光フィルターは、10%、1%に、露光時間は、10秒、20秒、50秒、100秒、200秒でそれぞれ測定した。露光時間終了後、すぐにレーザーの照射をやめ、顕微鏡のビデオカメラで照射による変化がないか確認した。その他の測定条件は、スリット50 μ m、コンフォーカルホール径100 μ m、回折格子600gr./mm（幅1mmの中に600本の刻線を持つ回折格子）に設定した。

3. 結果

顕微鏡ステージ上でプレパラートに載せた顔料それぞれの結晶片は、顕微鏡のビデオカメラを用いて結晶面に垂直にレーザーが当たるように調整した。測定前後でレーザー照射による結晶の状態が変化のないことを確認した。

青色系、黄色系、茶色系、緑色系と大まかな色相に分けて結果を述べる。なお、発色成分が有機化合物のみで構成されるものは、対象としていない。発色成分は参考文献を参考にした[1]。

得られたラマンスペクトルは、信号／ノイズの比ができるだけ大きいもので評価したいため、露光時間が100秒ないしは50秒のスペクトルを検討した。また、CCD検出器の性能内で測定できるように減光フィルターで調整した。特に記載がない位場合は、10%の減光フィルターを使用した。

通常、ラマン散乱がピークとして検出されるが、バックグラウンドに相当する光検出が1000カウントを越える強度を蛍光による妨害とした。また、観測しているラマンシフトの範囲内でバックグラウンドが右上がり、あるいは山状であってもその上にのったピークを読み取り、解析ができるかを検討した。

3-1. 青色系顔料

(1) ウルトラマリンブルー

発色成分は、シリカ、アルミナ、ソーダ、硫黄錯塩である。3種類のレーザーを用いて顔料粉末を分析した結果、全ての分析において、蛍光が検出されたが、ピークが識別出来る（図1）。638nmのレーザーを使用した時は、検出器に入る光量が多く飽和してしまったため、減光フィルターを1%に設定した。この顔料は、発色成分が化学的に複数成分でそれらの比率も不明なため、同定は困難であった。

(2) コバルトブルーディープ

発色成分はアルミン酸コバルトである。ピークを判別できたのは、785nmと532nmであった（図2）。532nmでは蛍光が検出された。638nmのレーザーで励起した場合、山状のスペクトルが検出されるものの、ラマン散乱に相当するピークはほとんど検出できなかった。

(3) コバルトブルーペール

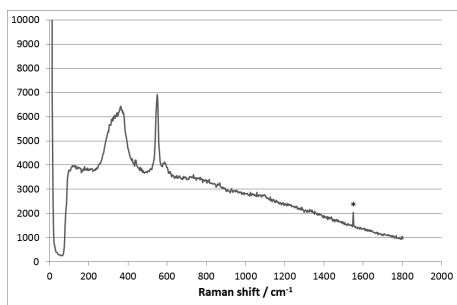
発色成分はコバルトブルーディープと同じく、アルミン酸コバルトである。ペールはディープよりも淡色である。顔料に含まれるアルミニウム分の量が多くなると淡色となる。レーザー波長が785nmのみ蛍光が検出されず、他の2種は蛍光が検出された（図3）。コバルトブルーディープの時と同じく、638nmの測定ではピークの区別ができなかった。

(4) セルリアンブルー

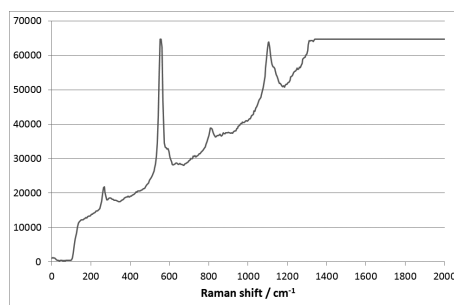
発色成分は錫酸コバルトである。3種類のレーザーのうち、785nmでは蛍光が検出されず、また、錫酸コバルトのシグナルは、検出できなかった。他の2種では蛍光が検出された。なお、638nmのレーザー波長では蛍光が大きくピークの検出は、不能であった。532nmの測定では、減光フィルターを1%に設定したところ、ピークの区別が可能なスペクトルが得られた。2500 cm^{-1} より高波数側では、バックグラウンドが増大する傾向がある（図4）。

(5) プルシャンプルー

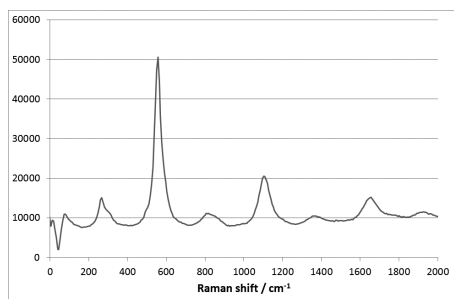
発色成分はフェロシアン化第二鉄カリである。3種類のレーザーのうち、785nmでは蛍光はないが信号が弱く、ピークが検出されなかった。これは、2000～2500 cm^{-1} 付近に特徴あるラマン散乱線が、CCD検出器の波長特性から検出困難であると考えられる。638nm、532nmでは減光フィルターを1%にして測定したところ蛍光が検出されたが、ピークの検出は可能であった（図5）。



(a)

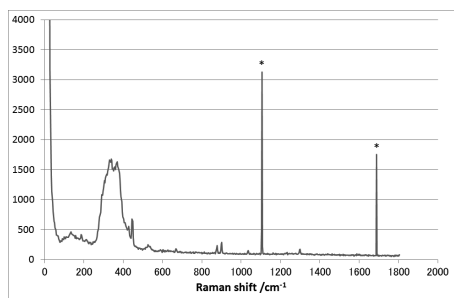


(b)

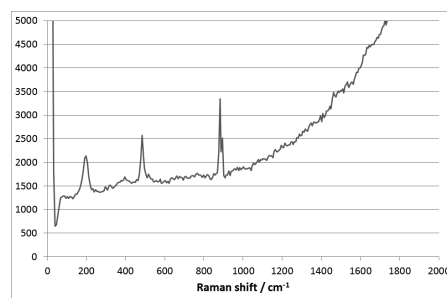


(c)

図1 ウルトラマリンブルー顔料粉末のラマンスペクトル (a) レーザー波長 785nm、露光時間 100 秒、減光フィルター 1%、* のピークはスパイクノイズ (b) レーザー波長 638nm、露光時間 100 秒、減光フィルター 1% (c) レーザー波長 532nm、露光時間 100 秒、減光フィルター 10%

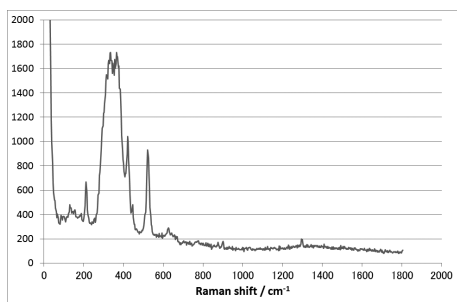


(a)

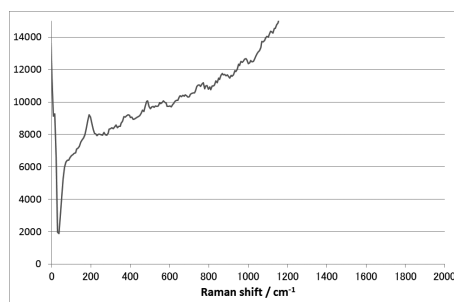


(b)

図2 コバルトブルーディープ顔料粉末のラマンスペクトル (a) レーザー波長 785nm、露光時間 100 秒、減光フィルター 10% (b) レーザー波長 532nm、露光時間 100 秒、減光フィルター 10% (* のピークはスパイクノイズ)

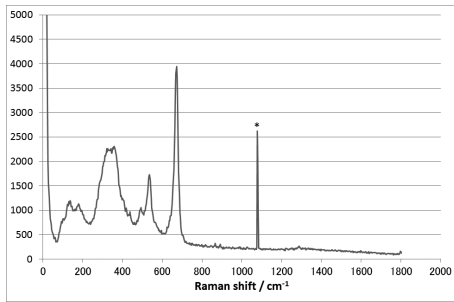


(a)

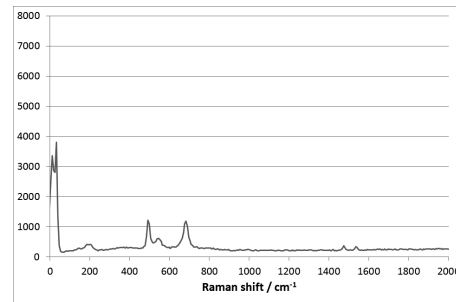


(b)

図3 コバルトブルーパール顔料粉末のラマンスペクトル (a) レーザー波長 785nm、露光時間 100 秒、減光フィルター 10% (b) レーザー波長 532nm、露光時間 100 秒、減光フィルター 10%

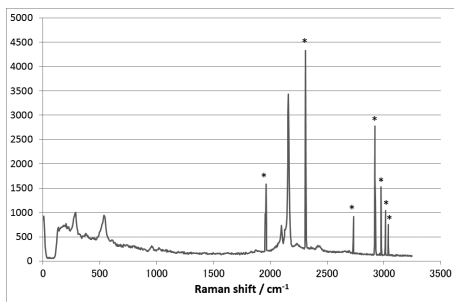


(a)

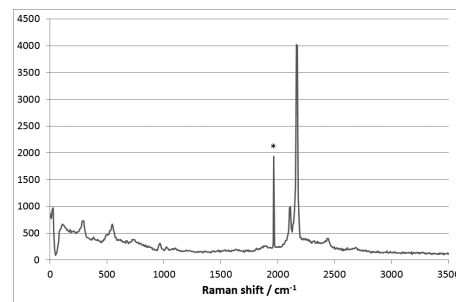


(b)

図4 セルリアンブルー顔料粉末のラマンスペクトル (a)レーザー波長785nm、露光時間100秒、減光フィルター10% (b)レーザー波長532nm、露光時間100秒、減光フィルター1%



(a)



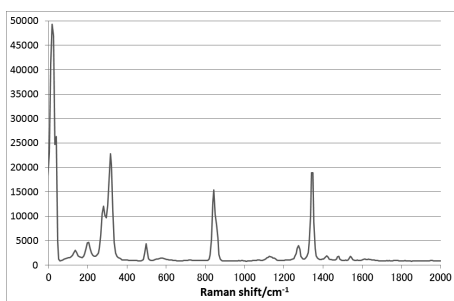
(b)

図5 プルシャンプルー顔料粉末のラマンスペクトル (a)レーザー波長638nm、露光時間100秒、減光フィルター1% (b)レーザー波長532nm、露光時間100秒、減光フィルター1% (*のピークはスパイクノイズ)

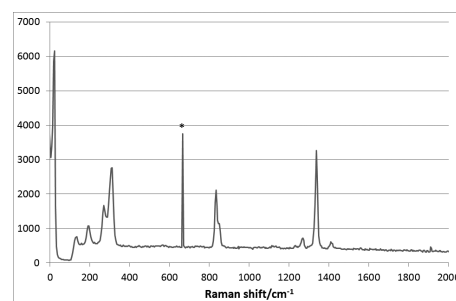
3-2. 黄色系顔料

(1) オーレオリン

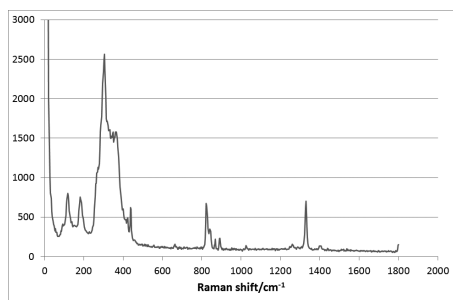
発色成分は、亜硝酸コバルト・カリ（コバルト黄）である。3種類のレーザーを用いて顔料粉末を測定した結果、全ての波長で蛍光が検出されず、ピークの検出は可能であった（図6）。



(a)



(b)



(c)

図6 オーレオリン顔料粉末のラマンスペクトル (a) レーザー波長 532nm、露光時間 100 秒、減光フィルター 10% (b) レーザー波長 638nm、露光時間 100 秒、減光フィルター 10% (c) レーザー波長 785nm、露光時間 100 秒、減光フィルター 10% (* のピークはスパイクノイズ)

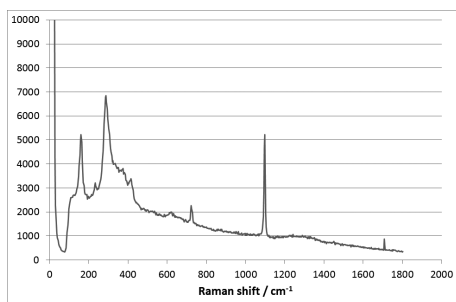
3-3. 茶色系顔料

(1) バートンシェンナ

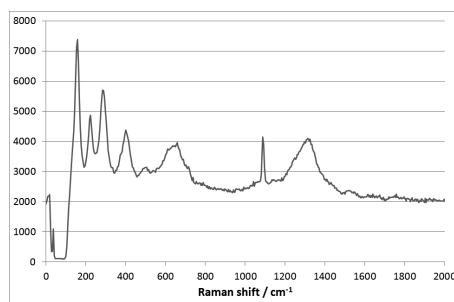
発色成分は天然土（酸化鉄及び酸化鉄—マンガン）である。785nm と 638nm のレーザーで測定した場合、蛍光が検出されたが、ピークの検出は可能であった。532nm のレーザーを減光フィルターで 1% にして測定をしたところ蛍光は観測されず、ピークの検出は可能であった（図7）。

(2) ローシェンナ

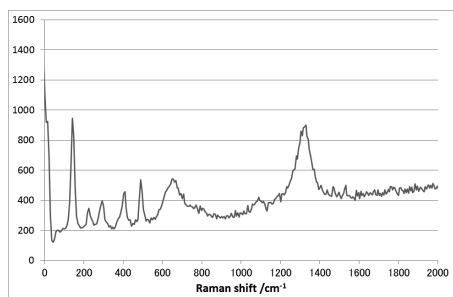
発色成分は天然土（水和酸化鉄）である。785nm と 638nm のレーザーを用いた場合は、蛍光が検出されたが、ピークの検出は可能であった。532nm のレーザーを減光フィルターで 1% にして測定をしたところ蛍光は観測されず、ピークの検出は可能であった（図8）。



(a)

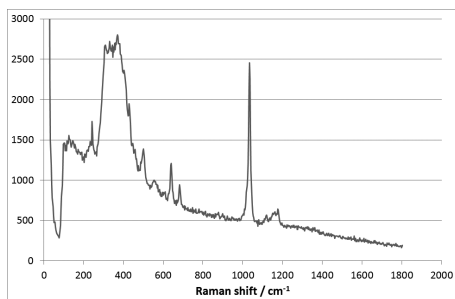


(b)

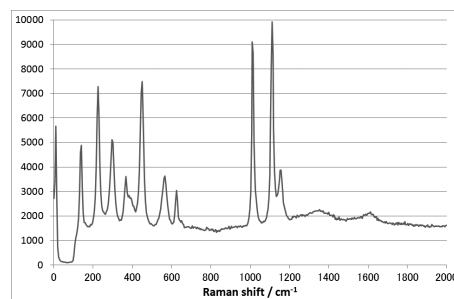


(c)

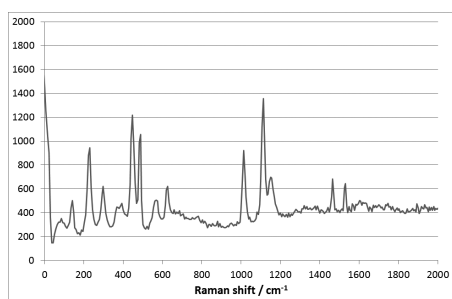
図7 パーントシェンナ顔料粉末のラマンスペクトル (a) レーザー波長 785nm、露光時間 100 秒、減光フィルター 10% (b) レーザー波長 638nm、露光時間 100 秒、減光フィルター 10% (c) レーザー波長 532nm、露光時間 100 秒、減光フィルター 1%



(a)



(b)



(c)

図8 ローシェンナ顔料粉末のラマンスペクトル (a) レーザー波長 785nm、露光時間 100 秒、減光フィルター 10% (b) レーザー波長 638nm、露光時間 100 秒、減光フィルター 10% (c) レーザー波長 532nm、露光時間 100 秒、減光フィルター 1%

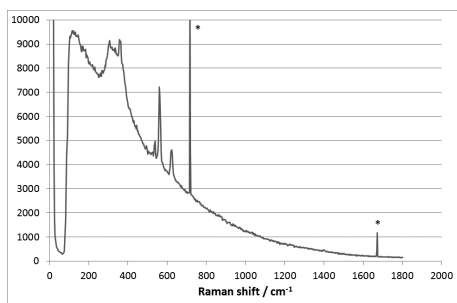
3-4. 緑色系顔料

(1) オキサイドオブクロミウム

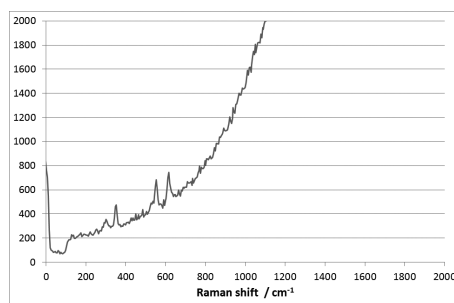
発色成分は酸化クロムである。785nm のレーザーで、減光フィルターを 1% に設定して測定したところ蛍光が検出されたが、ピークの検出は可能であった。638nm のレーザーで、減光フィルターを 1% に設定し、測定した。0 ~ 2000cm⁻¹ 範囲内で右上がりの蛍光が観測されたが、ピーク検出は可能であった。532nm のレーザーで減光フィルターを 1% に設定して測定した。蛍光は検出されず、ピークの検出は、可能であった (図9)。

(2) テールベルト

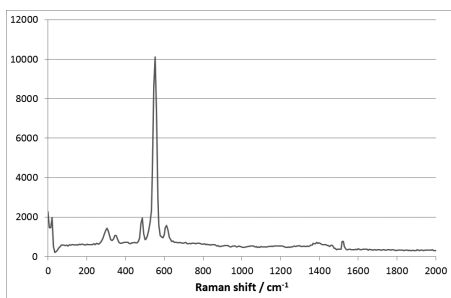
発色成分は含珪酸鉄天然土 (天然緑土) である。785nm のレーザーを用いた場合は、右下がりの蛍光、638nm のレーザーで減光フィルターを 1% に設定した場合は、右上がりの蛍光、532nm で減光フィルターを 1% に設定した場合は、右下がりの蛍光が検出されたが、いずれの場合もピークの検出は可能であった (図10)。



(a)

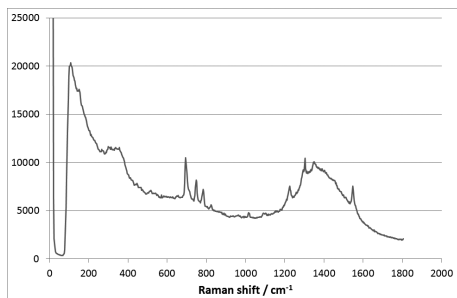


(b)

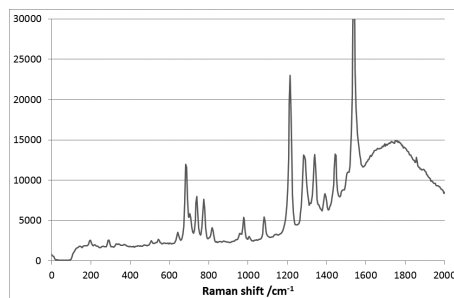


(c)

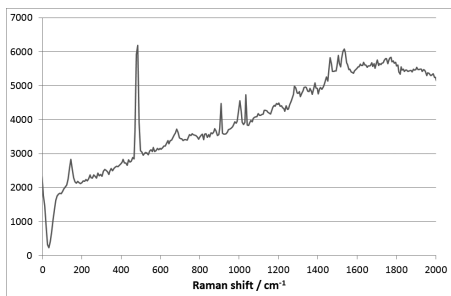
図9 オキシドオブクロミウム顔料粉末のラマンスペクトル (a)レーザー波長 785nm、露光時間 100 秒、減光フィルター 1% (b) レーザー波長 638nm、露光時間 100 秒、減光フィルター 1% (c) レーザー波長 532nm、露光時間 100 秒、減光フィルター 10% (* のピークはスパイクノイズ)



(a)



(b)



(c)

図10 テールベルト顔料粉末のラマンスペクトル (a)レーザー波長 785nm、露光時間 100 秒、減光フィルター 1% (b) レーザー波長 638nm、露光時間 100 秒、減光フィルター 1% (c) レーザー波長 532nm、露光時間 100 秒、減光フィルター 1%

4. 考察

無機化合物のうちバーントシェンナやローシェンナのような酸化物でも蛍光が観測された。とくにバーントシェンナは、焼成しているため、化学における蛍光分析で注意する有機化合物の混入というものは避けられるはずであるが、原因の究明にはより正確な蛍光測定が必要である。

励起レーザーの波長と顔料の可視光線の吸収領域の波長が一致する場合は、蛍光強度が高くなる傾向がある。青色系の場合、638nm のレーザーを用いた場合プルシャンブルーを除いてラマン散乱のピーク検出が不可能であった。一般的に、青色系顔料が可視光線を反射して出す青色の色光の強度は、450nm をピークとして波長が長くなるにつれてだんだん低くなっていき、600nm 付近の強度はほとんどない[2]。つまり、青色系顔料は、この領域の光はよく吸収することになる。吸収した光は、蛍光として放出するために 638nm のレーザーを使用した時に妨害をよく受けることになる。

測定対象とした金属を含む化合物のうち非金属原子と共有結合的な結合をもつ化合物の場合、その振動に関連するラマン散乱光は、低波数領域に現れることから、実試料のように絵具中に含まれる多種類の有機化合物との区別には、この領域のピークに注目することで発色成分の推定が容易になると考えられる。

5. まとめ

油彩画で使用される顔料のうち無機化合物のうち有機分子を多く含まない顔料を中心に、レーザーで励起した際に発生する蛍光についてラマン分析を通じて検討した。顔料の発色成分がもつ吸収特性が蛍光と関係あることが分かった。蛍光が発生してもピークの検出が可能であるものとそうでないものがあることが分かった。

参考文献

- [1] ホルベイン工業技術部編 『絵具の事典』、「油絵具」、中央公論美術出版、2004
- [2] ホルベイン工業技術部編 『絵具の科学』 第1章第1節「顔料」、中央公論美術出版、2004

