

# 光ファイバー分光蛍光光度計を用いた反射スペクトル測定の最適条件

大下 浩司<sup>1,2</sup>

光ファイバー分光蛍光光度計を用いて反射スペクトルを測定するために、1) スキャンスピード、2) ホトマル電圧、3) 励起側スリットと蛍光側スリットの諸条件を検討した。この結果、スキャンスピード 3000nm/min、ホトマル電圧 250V、励起側スリット 5nm・蛍光側スリット 20nm が、再現性良くノイズの小さい反射スペクトルを測定できる最適な条件であった。この条件で不透明水彩絵具 16 種の反射スペクトルを測定したところ、光ファイバー分光光度計で測定した反射スペクトルと相互によく一致していた。

## 1 はじめに

文化財に彩色された顔料や染料の分析は、蛍光 X 線分析法、三次元蛍光スペクトル分析法、測色分析法、反射スペクトル分析法などにより行なわれる。蛍光 X 線分析法は顔料の同定、三次元蛍光スペクトル分析法は染料の同定、測色分析法は色相・明度・彩度の測定に用いられる。反射スペクトル分析法は、色材が反射する光の波長に対する反射率の測定に使用される。

物質は可視光線の光を吸収・反射する。光の吸収と反射は、物質の化学構造や組成成分に関係している。目視では同じような色相に見えても、物質が異なれば反射スペクトルの形状も異なることがある。このことから、反射スペクトルをもとに、顔料や染料などの色材を同定しようとした試みがある<sup>1)~5)</sup>。例えば、反射スペクトル分析法により浮世絵に使用される青色の藍、ペロ藍、露草を同定した報告がある<sup>1)</sup>。これにより、同じ色相の色材でも、反射スペクトルの形状が異なることが明らかになり、反射スペクトルによる色材同定の有用性が示された。

反射スペクトルの測定には、分光光度計がしばしば用いられる。例えば、オーシャンオプティクス製の分光光度計による反射スペクトルの測定では、光源が発光する光を分光せず測定試料に光を当て、試料からの光を分光し検出する。このような分光光度計を用いて蛍光性物質の反射スペクトルを測定する場合、光源の光を分光しないため、反射光と蛍光を同時に検出する恐れがある。分光蛍光光度計では、光源部と検出部で分光するため、試料が発光する蛍光を検出せず反射光のみを検出する。このため、装置の構造上、分光光度計よりも分光蛍光光度計のほうが、反射スペクトルの測定に適している。

本研究は、既報の光ファイバー分光蛍光光度計<sup>6)</sup>を用いて反射スペクトルを測定するための最適な測定条件を検討した。さらに、不透明水彩絵具 16 種の反射スペクトルを測定し、光ファイバー分光光度計により測定した反射スペクトルと比較した。

## 2 実験

### 2.1 分析機器と方法

光ファイバー分光蛍光光度計は既報<sup>6)</sup>の装置を用いた。本装置は、分光蛍光光度計 F-2700（日立ハイテクサイエンス製）と二分岐光ファイバー（以下、光ファイバー）からなり、励起側・蛍光側 220～600nm、励起側・蛍光側 500～800nm のそれぞれをスペクトル補正している。光ファイバー先端部の固定には治具（特注品、テラオカ設備製）を使用した。反射光強度の測定時には、この治具を用いて光ファイバー先端部を測定面に対し垂直に固定した。反射光強度の測定と解析は、コンピュータ（NEC 製 VersaPro）と光ファイバー分光蛍光光度計を USB ケーブルで接続し、FL Solutions 4.2 プログラム（日立ハイテクサイエンス製）を用いて行なった。測定は、電源を入れ 30 分待ち光源（キセノンランプ）を安定させてから始めた。検討条件を表 1 に示す。測定条件の検討は、黒色校正と白色校正を行わず、白色校正板（ラブスフェア製スペクトラロン標準反射板、白色、USRS-99-010、径 1.25 インチ、99%）の反射光強度を測定して、ノイズや安定性を評価した。不透明水彩絵具の反射光強度の測定は、測定前に黒色校正と白色校正を行なった。黒色校正では黒色のゴム板で光ファイバー先端部を閉じて、白色校正では光ファイバー先端部を白色校正板に向けて、反射光強度（380～800nm）を測定した。校正後、不透明水彩絵具の反射光強度（380～800nm）を測定した。各波長の反射率（%）は、（分析試料の反射光強度－黒色校正時の反射光強度）／（白色校正時の反射光強度－黒色校正時の反射光強度）×100 の式で計算し反射スペクトルを描いた。反射率の計算と反射スペクトルの描画はエクセル 2013（マイクロソフト製）を用いた。

光ファイバー分光蛍光光度計により測定した反射スペクトルの正否を検証するために、オーシャンオプティクス製の光ファイバー分光光度計も用いて不透明水彩絵具の反射スペクトルを測定した。本装置はタングステン・ハロゲン光源（HL-2000）、分光器（USB2000+VIS-NIR-ES）、光ファイバー（反射プローブ R400-7-VIS-NIR、コア径 400 μm、6 照射&1 取込）からなる。光ファイバー先端部の固定には治具（反射プローブホルダー RPH-1）を使用した。USB ケーブルを用いてコンピュータ（NEC 製 VersaPro）と分光器を繋ぎ、OceanView ソフトウェアを用いて反射スペクトルを測定・解析した。測定条件は Integration Time 5 ms、平均回数 100、Boxcar 幅 30 に設定した。光源を安定させるため電源を入れ 30 分経ってから、黒色校正と白色校正を行なった。黒色校正は光ファイバー先端部を黒色ゴム板で閉じて、白色校正は光ファイバー先端部を白色校正板に向けて行なった。校正後、不透明水彩絵具の反射スペクトル（380～800 nm）を測定した。白色校正時と反射スペクトルの測定時には、治具を用いて測定面に対し光ファイバー先端部を垂直に固定した。

## 2.2 分析試料

白色校正板を用いて、ノイズが小さく安定に反射光強度を測定できる条件を検討した。反射スペクトルの測定にはホルベイン製ガッシュ（不透明水彩絵具）を用いた。この中から、白色のジंकホワイトとパーマメントホワイト、黒色のアイボリブラックとジェットブラック、青色のコバルトブルーとウルトラマリンブルー、緑色のターコイズグリーンとビリジャン、赤色のカドミウムレッドとカドミウムレッドパープル、黄色のカドミウムイエローとイエローオーカー、茶色

のローアンバーとバーントアンバー、紫色のライラックとコバルトバイオレットを任意に選び使用した。そして、ニューエコのりパネ（アルテ、A4、厚さ5 mm）に黒色紙（キャンソン製ミ・タント、スティジャンブラック、160g/m<sup>2</sup>、A4）を貼り、マスキングテープを使って2cm角に不透明水彩絵具を塗布した。その後、マスキングテープを剥がし、自然乾燥したのち分析に供した。

### 3 結果と考察

光ファイバー分光蛍光光度計<sup>6)</sup>を用いて、再現性良く正確に反射スペクトルを測定するための最適な測定条件を検討した。1) スキャンスピード、2) ホトマル電圧、3) 励起側スリットと蛍光側スリットの各測定条件を順次変え、黒色・白色の校正を行わず白色校正板の反射光強度（380～800 nm）を測定し、そのノイズや安定性を比較評価した。

まず、測定時間に関わるスキャンスピードを検討した。スキャンスピード60、300、1500、3000、12000 nm/minの各条件で、白色校正板の反射光強度を測定した（図1）。スキャンスピード12000 nm/minに比べ、60～3000 nm/minの反射光強度はノイズが小さく安定していた。スキャンスピードは速いほうが測定時間も短く済むため、3000 nm/minを最適とした。

次に、検出感度に影響を与えるホトマル電圧を250、400、700 Vに順次調整し、白色校正板の反射光強度を測定した（図2）。ホトマル電圧を250 Vに合わせ、励起側スリット5 nm・蛍光側スリット20 nmに調節して白色校正板の反射光強度を測定すると、380～800 nmの波長域の反射光強度は900～1100程度であり安定していた。この条件で蛍光側のスリット幅のみを狭くすると、反射光強度も小さくなった。400 Vにホトマル電圧を上げ、励起側スリット5 nm・蛍光側スリット20 nmに調整し測定したが、反射光強度は測定レンジをオーバーした。このため、蛍光側のスリット幅を20 nmから5 nmまで狭くし測定すると、波長380～800 nmの検出強度は3100～8100程度であった。反射光強度は大きかったが、ノイズも大きく安定していなかった。さらにホトマル電圧を上げ700 Vに設定すると、励起側・蛍光側の両スリット幅を2.5 nmまで狭くしても測定レンジをオーバーしてしまった。以上のことから、ホトマル電圧を250 Vに設定すれば、励起側・蛍光側の両スリット幅に関わらず測定レンジをオーバーすることなく、波長380～800 nmでノイズの小さい安定な反射光強度を測定できることがわかった。

このホトマル電圧250 Vの条件で、励起側と蛍光側のスリット幅を更に詳しく検討した。励起側を2.5 nm、5 nm、10 nm、20 nmの各スリット幅に設定し、蛍光側のスリット幅を2.5 nm、5 nm、10 nm、20 nmに順次調整して、白色校正板の反射光強度を測定した（図3）。励起側スリット2.5 nmでは、蛍光側のスリット幅を広くしても、波長380～800 nmの反射光強度はせいぜい180～280程度（蛍光側スリット20 nm）であった。励起側のスリット幅を5 nmにすると、測定波長域の反射光強度は、蛍光側のスリット幅10 nmのとき400～600、20 nmのとき900～1100であった。励起側のスリット幅を10 nm以上にすると、反射光強度は大きくなるがノイズも大きくなった。これらのことから、励起側スリット5 nm・蛍光側スリット20 nmに設定すれば、感度が高くノイズの小さい安定した反射光強度が得られることがわかった。

以上から、スキャンスピード3000 nm/min、ホトマル電圧250 V、励起側スリット5 nm・蛍光

側スリット 20 nm が、光ファイバー分光蛍光光度計により反射スペクトル（反射光強度）を測定するための最適な測定条件であると言える。更に、この最適条件で、光ファイバー分光蛍光光度計を用いて測定した反射スペクトルの正否を確認するため、本装置で測定した不透明水彩絵具 16 種の反射スペクトル（図 4）と、光ファイバー分光光度計で測定した反射スペクトル（図 5）を比較した。これらを相互に比較すると、波長 750～800 nm では、光ファイバー分光蛍光光度計で測定した反射スペクトルにノイズがあるものの、他の波長域では、光ファイバー分光蛍光光度計と光ファイバー分光光度計で測定した反射スペクトルはよく一致していた。

#### 4 おわりに

光ファイバー分光蛍光光度計を用いた反射スペクトル（反射光強度）測定の最適条件は、スキャンスピード 3000 nm/min、ホトマル電圧 250 V、励起側スリット 5 nm・蛍光側スリット 20 nm であった。この最適条件で不透明水彩絵具 16 種の反射スペクトルを測定した結果は、光ファイバー分光光度計の結果と概ね一致していた。今後は、試料からの蛍光の影響を受けにくい光ファイバー分光蛍光光度計の特徴を活かして、蛍光性試料の反射スペクトル測定についても検討する。

本研究は JSPS 科研費 JP15K21544 ならびに公益財団法人ウエスコ学術振興財団（平成 25～26 年度）の助成を受けたものです。関係の皆様にご心より感謝申し上げます。また、本装置の導入には、デンマテリアル色材科学研究所の下山進氏ならびに日立ハイテクサイエンスの堀込純氏にご指導とご協力を賜りました。心より御礼申し上げます。

#### 文献

- 1) 下山進, 松井英男, 下山裕子: 分析化学, 55, pp.121-126 (2006).
- 2) 吉田直人: 保存科学, 44, pp.17-24 (2005).
- 3) 吉田直人: 保存科学, 45, pp.141-148 (2006).
- 4) 吉田直人: 保存科学, 46, pp.75-84 (2007).
- 5) 吉田直人: 保存科学, 50, pp.207-215 (2011).
- 6) 大下浩司: 文化財情報学研究, 14, pp.9-15 (2017).

所属:

<sup>1</sup> 吉備国際大学 外国語学部 外国学科 (〒700-0931 岡山県岡山市北区奥田西町 5-5)

<sup>2</sup> 吉備国際大学 文化財総合研究センター (〒716-8508 岡山県高梁市伊賀町 8)

表 1 光ファイバー分光蛍光光度計を用いた反射スペクトル（反射光強度）の測定条件

項目	検討条件 <sup>a</sup>	項目	検討条件 <sup>a</sup>
測定モード	波長スキャン	励起波長	380~800 nm
データモード	同期スペクトル	励起側サンプリング間隔	5 nm
スキャンスピード	60, 300, 1500, <u>3000</u> , 12000 nm/min	励起側スリット	2.5, <u>5</u> , 10, 20 nm
ホトマル電圧	<u>250</u> , 400, 700 V	蛍光波長	380~800 nm
レスポンス	自動	蛍光側サンプリング間隔	5 nm
スペクトル補正	0n	蛍光側スリット	2.5, 5, 10, <u>20</u> nm
光ファイバー先端部と測定点の間隔	3 mm		

<sup>a</sup> 最適条件を下線で示した。

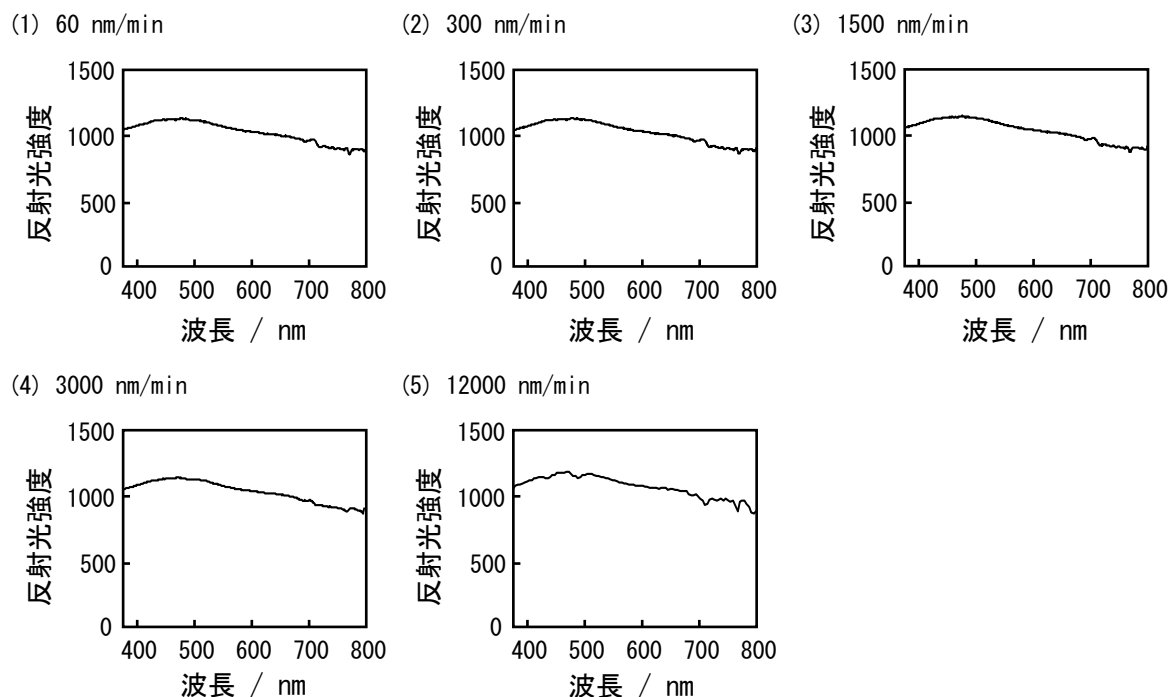
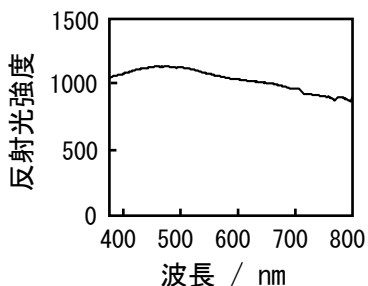


図 1 反射光強度に対するスキャンスピードの影響<sup>a</sup>

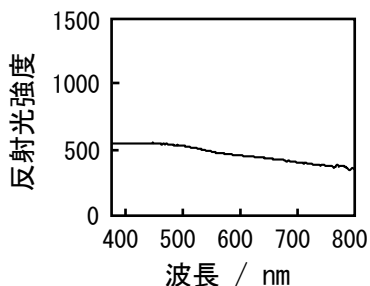
<sup>a</sup> スキャンスピード以外は表 1 に下線で示した最適条件。黒色校正と白色校正を行なうことなく白色校正板の反射光強度を測定。

(1) 250 V

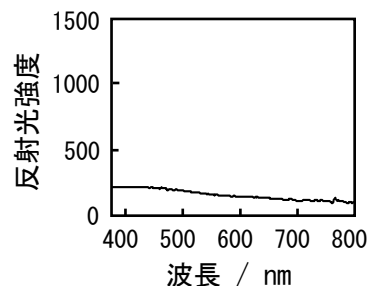
1) Exスリット 5 nm  
Emスリット 20 nm



2) Exスリット 5 nm  
Emスリット 10 nm

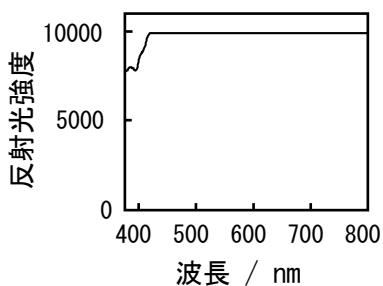


3) Exスリット 5 nm  
Emスリット 5 nm

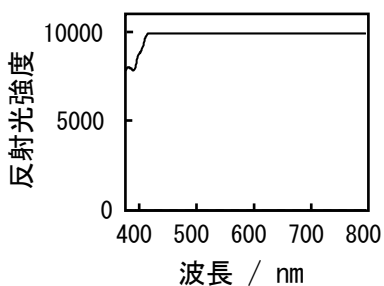


(2) 400 V

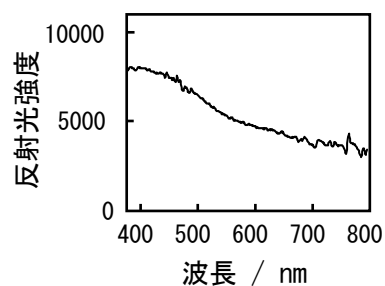
1) Exスリット 5 nm  
Emスリット 20 nm



2) Exスリット 5 nm  
Emスリット 10 nm

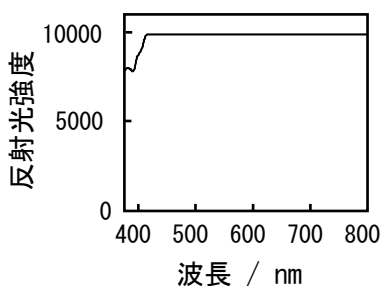


3) Exスリット 5 nm  
Emスリット 5 nm



(3) 700 V

1) Exスリット 5 nm  
Emスリット 5 nm



2) Exスリット 2.5 nm  
Emスリット 2.5 nm

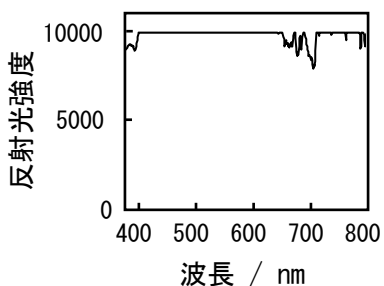
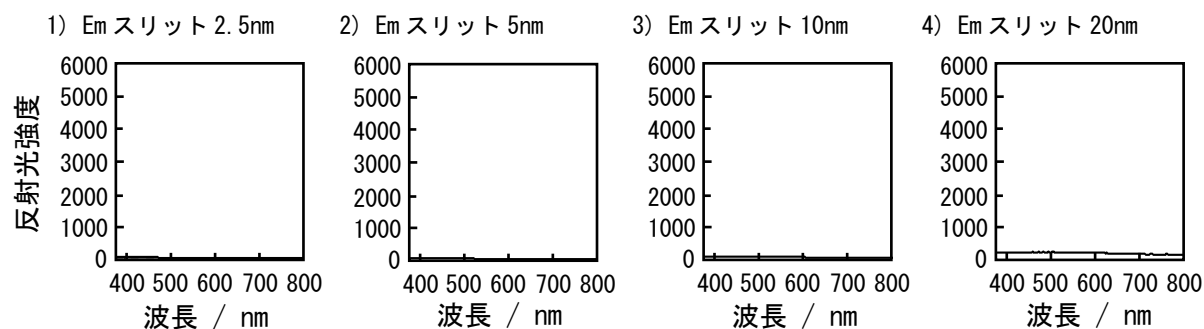


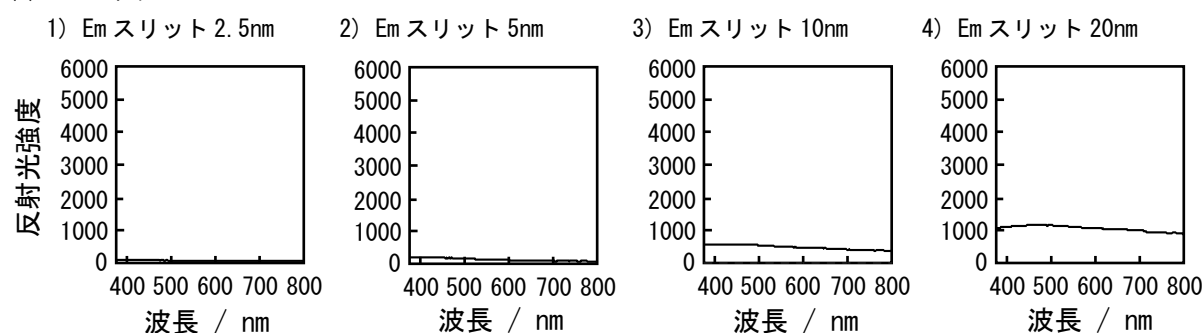
図2 反射光強度に対するホトマル電圧の影響<sup>a</sup>

<sup>a</sup> 当該検討条件以外は表1に下線で示した最適条件。黒色校正と白色校正を行なうことなく白色校正板の反射光強度を測定。

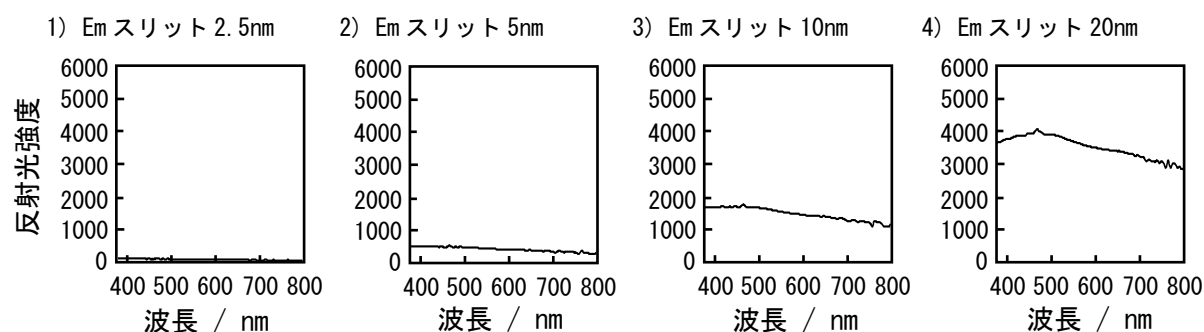
(1) Ex スリット 2.5nm



(2) Ex スリット 5nm



(3) Ex スリット 10nm



(4) Ex スリット 20nm

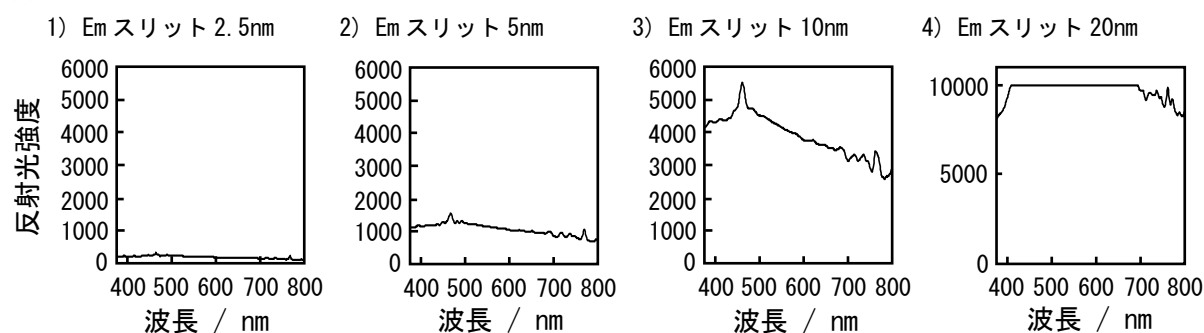


図3 反射光強度に対する励起側スリット (Ex スリット) と蛍光側スリット (Em スリット) の影響<sup>a</sup>

<sup>a</sup> 当該検討条件以外は表1に下線で示した最適条件。黒色校正と白色校正を行なうことなく白色校正板の反射光強度を測定。

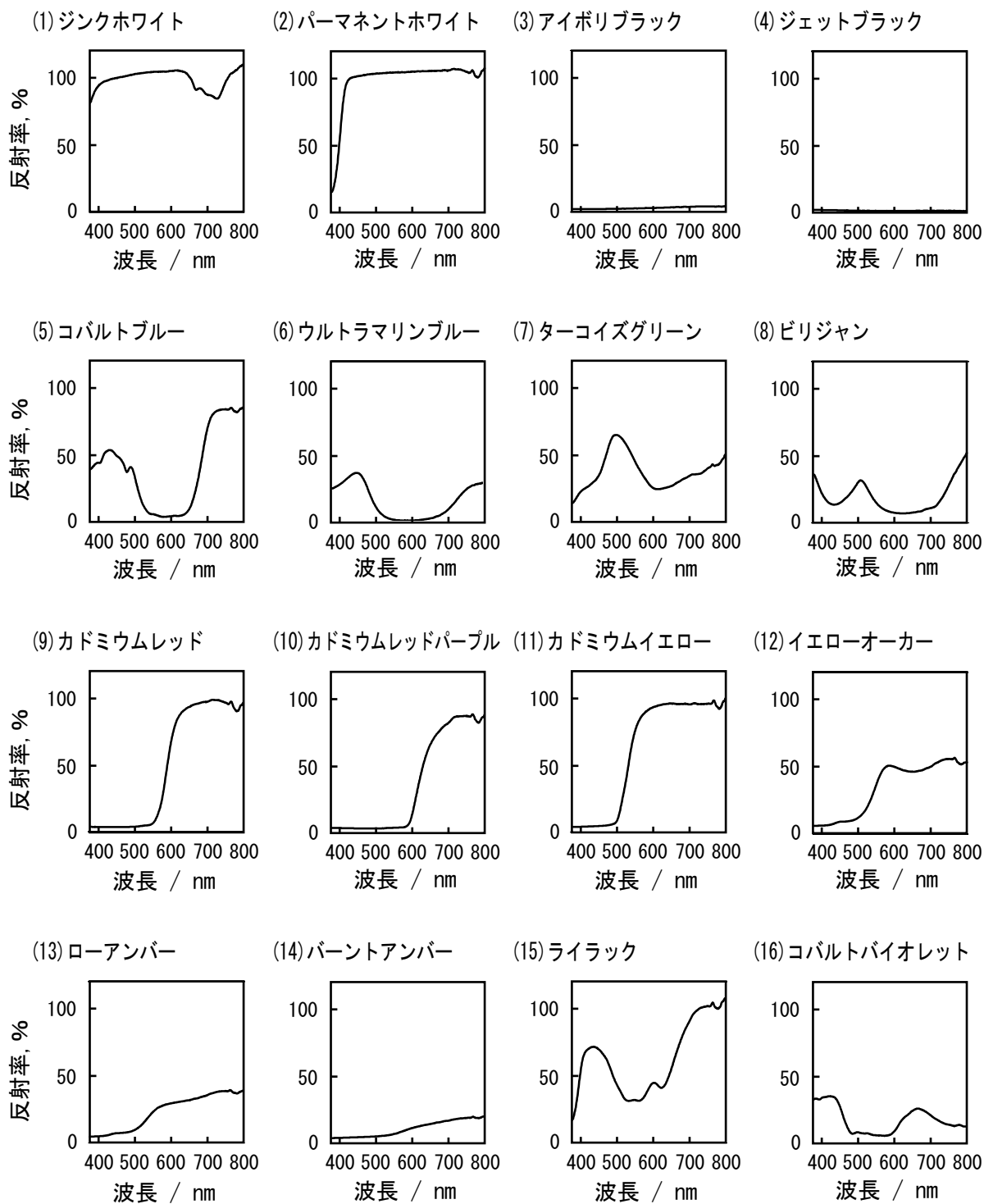


図4 光ファイバー分光蛍光光度計で測定した不透明水彩絵具の反射スペクトル<sup>a</sup>

<sup>a</sup> 表1に下線で示した最適条件で、白色校正と黒色校正を行なったのち測定。



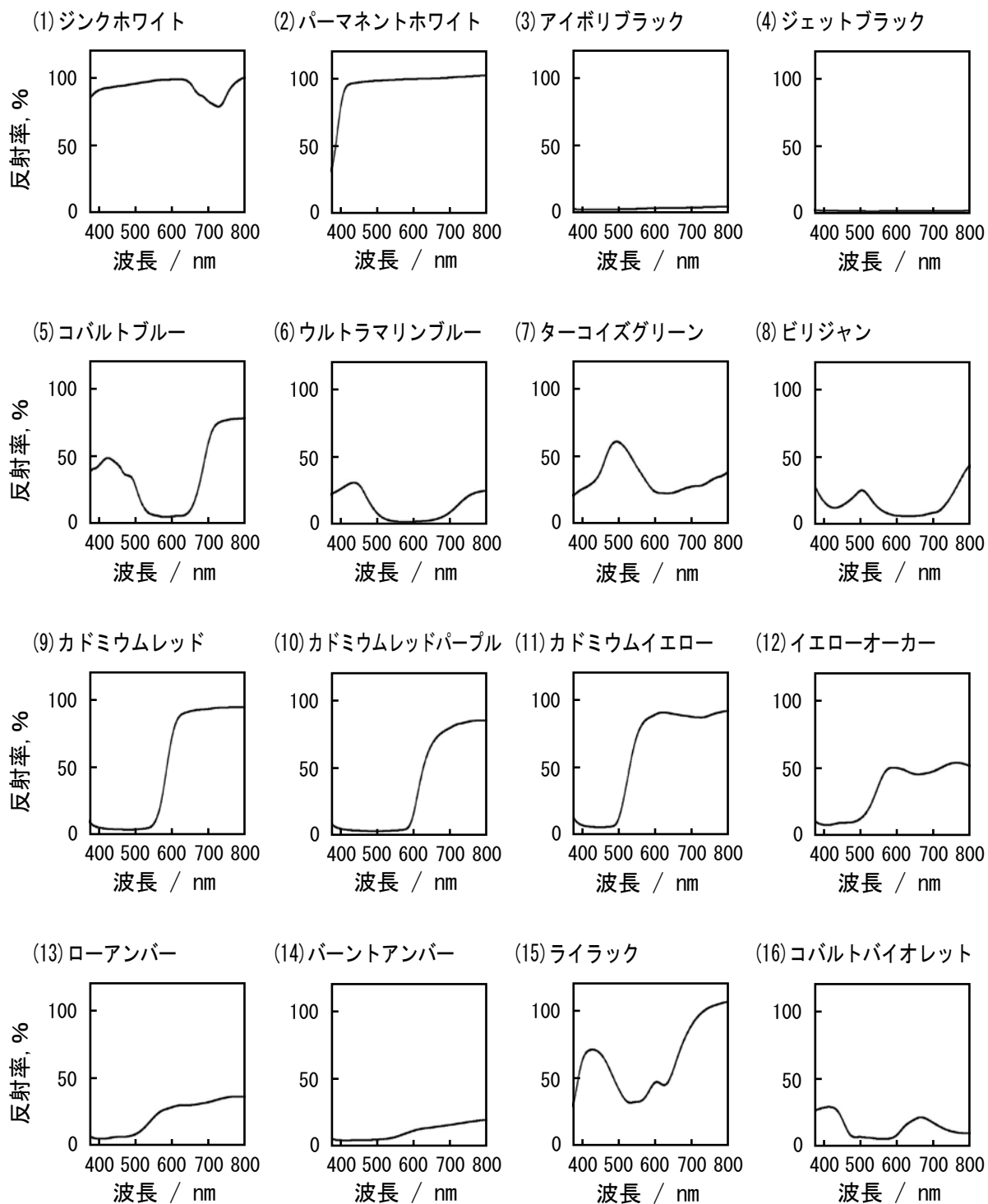


図5 光ファイバー分光光度計で測定した不透明水彩絵具の反射スペクトル<sup>a</sup>

<sup>a</sup> 測定条件を Integration Time 5 ms、平均回数 100、Boxcar 幅 30 に設定し、白色校正と黒色校正を行なったのち測定。

