

ラマン分光分析法による無機塩の区別— 文化財に分布するカルシウム塩を中心に

高木 秀明

有形文化財の顔料として使用される炭酸カルシウムと木材中に沈着していることが観察されるシュウ酸カルシウムの結晶をラマン分光法で区別できるかを試薬を用いて実証した。532nm、637nm、785nmのレーザーを減光フィルターなしで照射したが、いずれも試料への損傷がなかった。得られたスペクトルを検討した結果振動分光法で記述される結晶の異方性の考慮をせず、偏光測定なしでも両者の区別をすることが可能である。

1. はじめに

カルシウムイオンは、生物体内に広く分布し、例えば、われわれヒトをはじめ哺乳類の骨は、リン酸カルシウム、二枚貝の殻は、炭酸カルシウムでできている。周期表の第1族、第2族のアルカリ金属、アルカリ土類金属の塩は、水によく溶けることから、これらの金属イオンが生体内に溶液の状態で存在することになるが、多くは、体液として生体内全体に分布するものである。しかしながら、アルカリ土類金属イオンの対イオンが炭酸イオンや硫酸イオンそしてシュウ酸イオンなどの有機酸のイオンの場合は、沈殿を作る場合がある。それらが、骨や殻の成分、結石の成分となる。動物だけでなく植物でも同様に生育にカルシウムイオンを必要とすることから、生物の体内に取り込まれ、排出されるまでの間にどこかに蓄積や沈着する場合がある。このときにシュウ酸カルシウムの結晶とし析出する場合がある。

有形の文化財の多くは、人々の営みの中で制作されたものが多く、それらの材料は、狩猟や栽培を通じて、生物から得られているものが多い。日本では、上述の炭酸カルシウムは、胡粉と呼ばれ、二枚貝の殻を粉砕して、顔料^[1]や各種工芸品の下地として使用されている^[2]。また、木質文化財の多くは、主として木材の表面を加工して制作されているため、これらの木質文化財の内部には、生育期の植物の構造を維持する木部繊維や道管などの基本組織の構造が残っている。これらの組織の形状を顕微鏡観察することにより樹種の特定制もされている^[3]。

有形文化財に残された白色の固体として、顔料として使用された炭酸カルシウムなのか、もともと動植物の体内に残されていたシュウ酸カルシウムなのかを見極める必要もある。文化財の素材分析に使用される分析機器として、元素分析を行う蛍光X線分析や結晶構造から化合物を同定するX線回折法があるが、前者の場合は、元素の情報しか得られず、この場合、カルシウム元素の存在の有無しか判定できない。後者の場合には、結晶の大きさや形で制約を受ける場合がある。そこで、将来的に非接触・非破壊分析への応用も見据え、振動分光法の一つであるラマン分光法を用いて、炭酸カルシウムとシュウ酸カルシウムを区別することができないかを検証した。付け加えて、多くの分光法では、対象が結晶である場合、光の進行方向が結晶軸に対して、平行か垂直かで異方性があらわれてくる。赤外線分光法やラマン分光法を含む振動分光法では、異方性を取り扱う場合、偏光素子を用いて、測定がされているが、対象物の状態

により結晶軸を測定者の意思の通り自由に設定できないケースも想定し、偏光素子なしに測定できるかについても検証した。

2. 実験

2-1. 試薬

炭酸カルシウムは、関東化学製鹿一級炭酸カルシウムを用いた。シュウ酸カルシウムは、和光純薬製和光一級シュウ酸カルシウム・一水和物を用いた。

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、637nm 25mW、785nm 100mWである。

2-3. 方法

炭酸カルシウム、シュウ酸カルシウムともに、精製せず、粉末もしくは結晶をスパチュラですくい、試薬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、637nm、785nm のレーザーを減光フィルターで減光することなく（100%）、それぞれ照射し、露光時間 10 秒、スリット 100 μ m、コンフォーカルホール径 300 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）でラマン光分析を行った。三つのレーザーで比較観測できるラマンシフトの範囲は、150 ~ 1800 cm^{-1} であった。

3. 両者を区別する原理

炭酸カルシウムとシュウ酸カルシウムの化学構造は、図 1 の通りであり、炭酸カルシウム中の炭酸イオン (CO_3^{2-}) は、三つの炭素-酸素結合をもつがシュウ酸カルシウム中のシュウ酸イオン ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) は、四つの炭素-酸素結合の他に炭素-炭素結合をもつ。振動分光法では、二原子間の結合の振動状態つまり、振動エネルギーをとらえることから、炭酸イオンとシュウ酸イオンの違いを検出することが可能である。また、振動エネルギーは、この場合単純に炭素-酸素間の結合に関する情報が、結合の数の倍数によるものではなく、炭素の隣の原子にも影響されるため両化合物の違いを明確にすることが可能となる。



図 1 炭酸カルシウムの化学構造 (左)、シュウ酸カルシウムの化学構造 (右)

4. 結果と考察

顕微鏡ステージ上でプレパラートに載せた炭酸カルシウムおよびシュウ酸カルシウムの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肉眼観察で変化のないことを確認した。炭酸カルシウムは、白色をもつ固体として有形文化財の素材として多用されているが、顕微鏡下では、白色ではなく無色の結晶として観察される。ラマン分光法では、光強度の高いレーザーを使用するため、使用するレーザーの波長が、試料が光を強く吸収する波長であれば、ダメージを受ける場合やラマン分光測定を妨害する蛍光を発する場合があるが、今回の実験では、減光フィルターによる減光なしでも損傷することも測定を妨害する蛍光を発することもなかった。これは、両方の結晶とも無色で、三つのレーザー波長の光を強く吸収する性質を持っていなかったためである。

炭酸カルシウムのラマンスペクトルは、図2の(a)～(c)である。(a)は532nm、(b)は637nm、(c)は785nmのレーザーをそれぞれ照射したときに得られたスペクトルである。また、同条件で測定したシュウ酸カルシウムのラマンスペクトルは、図2の(d)～(f)である。(d)は532nm、(e)は637nm、(c)は785nmのレーザーをそれぞれ照射したときに得られたスペクトルである。図2の主要なピークは表1に示している。両者の違いはスペクトルの比較により明らかである。

JOBIN YVON 社が供給しているスペクトルデータベース集で Calcite (炭酸カルシウム)、シュウ酸カルシウム・一水和物のそれぞれのスペクトルとも比較をおこなった。Calcite は、284.2、713.0、1088.1nm に3本のピークが観測され、シュウ酸カルシウム・一水和物は、186.9、506.2、910.7、1477.4、1635.6nm に5本の主要なピークが観測されている。

Calcite は、方解石とも呼ばれ、炭酸カルシウムの単結晶であり、天然鉱石として産出する。同じく炭酸カルシウムの天然由来の単結晶に aragonite (アラレ石) もあるが、結晶構造はことなり、結晶学的に区別されている。Calcite は異方性を説明するために、ラマン分光法の解説書には必ず登場する^[4]。そして、1088、714、283、156、1434 cm^{-1} の5本のピークが観測され、そのうち、1434 cm^{-1} を除く4本のピークに注目した偏光測定では、偏光方向を変えることにより観測されるピーク強度の増減が見られる。そのため、今回使用した炭酸カルシウムのような多結晶の試料では、両者の混じり合ったスペクトルが観測されたのではないかと考えられる。

表1 炭酸カルシウム (CaCO_3) およびシュウ酸カルシウム・一水和物 ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) のラマンスペクトル主要ピークのラマンシフト値

Compound	Raman shift / cm^{-1}						
CaCO_3	163.9	287.7	497.0 ^a	720.9	1096.3		
$\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	151.2	213.4	524.8	604.2	902.2	1474.4	1639.5

^a532nmのレーザー照射した場合でのみ観測された。

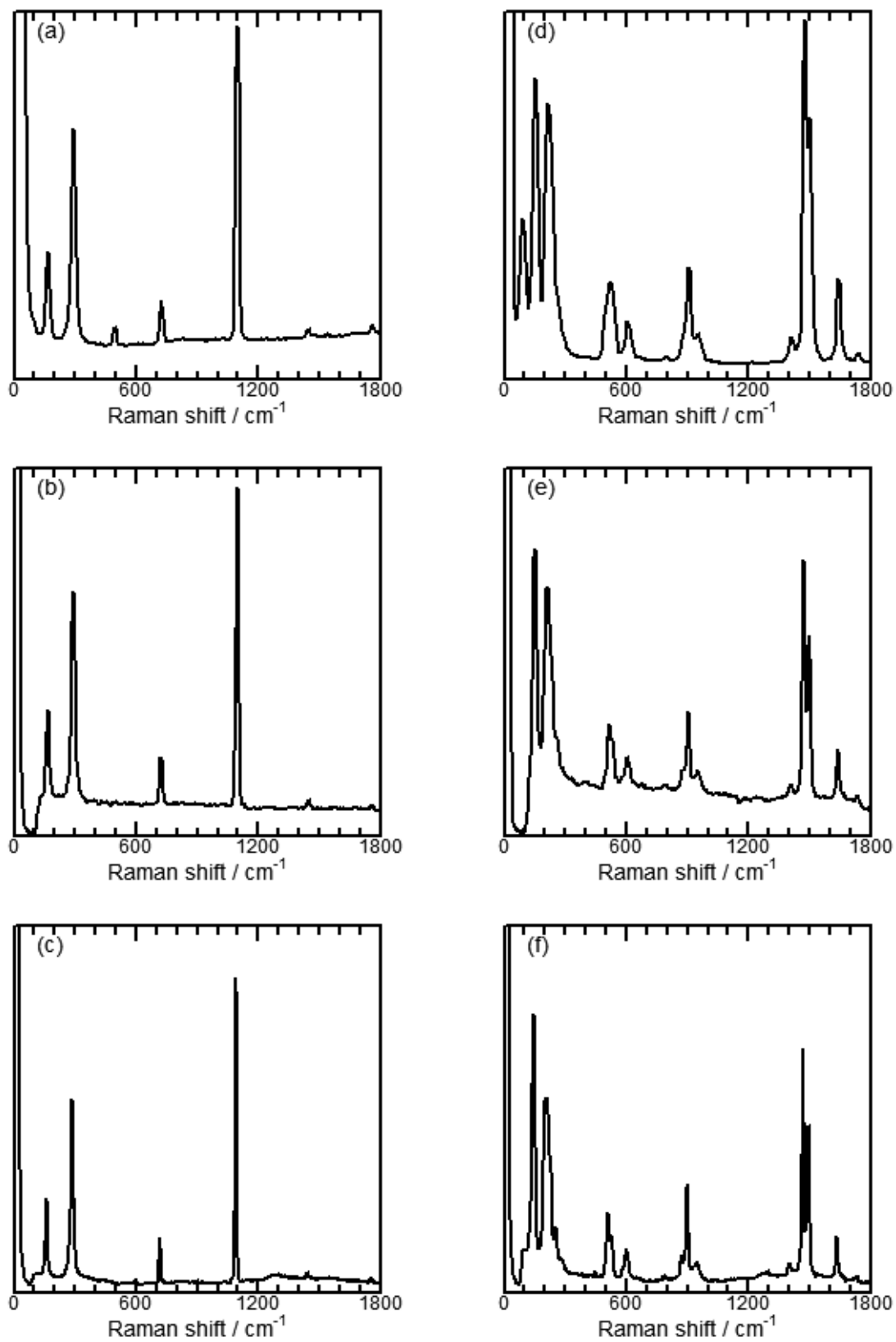


図2 炭酸カルシウムのラマンスペクトル (a) ~ (c)、シュウ酸カルシウムのラマンスペクトル (d) ~ (f)、レーザーの波長 532nm : (a)、(d)、637nm : (b)、(e)、785nm : (c)、(f)

5. まとめ

有形文化財に多用される炭酸カルシウムと植物の生育期に由来し、結晶化したシュウ酸カルシウムをラマン分光法で区別することができるかを試薬の炭酸カルシウムとシュウ酸カルシウム・一水和物を対象に試みた。偏光測定なしでも、有意な差があらわれることをスペクトルから確認した。

謝辞

本研究では、文部科学省平成 20 年度事業組織的な大学院教育改革推進プログラム（大学院 GP）「グローバルな文化財修復技能者の実践的養成」の支援を受け、購入・設置した可搬型ラマン分光分析装置を使用して行った。心より厚く御礼を申し上げます。

参考文献

- [1] 例えば成瀬正和『文化財のための保存科学入門』第 2 章第 9 節「顔料」、角川書店、2002
- [2] 例えば岡田文男『文化財のための保存科学入門』第 2 章第 7 節「漆」、角川書店、2002
- [3] 例えば山崎隆之『文化財のための保存科学入門』第 3 章第 1 節「木彫」、角川書店、2002
- [4] Kazuo Nakamoto, "Infraed and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compound Part A", pp133-135, Wiley NJ, 2009.

所属

吉備国際大学大学院文化財保存修復学研究科（〒 716-8508 岡山県高梁市伊賀町 8）

吉備国際大学文化財総合研究センター（同上）

吉備国際大学文化財学部文化財修復国際協力学科（同上）

