

近赤外線分光法を活用した文化財の素材分析の試み —評価用分光装置の使用を通して—

高木 秀明

A preliminary study in near infrared spectroscopy for material analysis of cultural properties by using an evaluation module of spectrometer

Hideaki TAKAGI

Abstract

Measurements for model samples of cultural properties using DLP® NIRscan™ Nano Evaluation Module of near infrared spectrometer were undergone for non-destructive analysis on a site. These four samples on PPC papers were filled a-10mm square with HB pencil, oil-based black roller-ball, water-based black marker and oil-based marker, respectively. Each sample of filled black squares was contacted to the front of the sapphire window in the measurement time. These obtained spectra of four samples was distinguishable. Since those writing materials were contained various chemical species, identifications of containing chemical compounds in these model samples were impossible.

Key words : Near infrared spectroscopy, Digital micro mirror device, black writing matter, non-destructive analysis, portable spectrometer

キーワード : 近赤外線分光, デジタルマイクロミラーデバイス, 黒色筆記具, 非破壊分析, ポータブル分光器

1. はじめに

有形文化財に使用されている材料を特定することで、その文化財に応じた保存・保管方法を策定することができ、後世に伝えていくことができる。材料を特定する上で、試料採取なしに非破壊分析することや所蔵場所から移動させずに測定することができれば、現状変更することなしに後世に伝えることが

できる。もちろん、必要最小限の試料採取をして材料分析をすることで、非破壊分析では得られない情報を得ることもできる。非破壊か否かは、関係各位が議論して決定することになる。

文化財を非破壊的に材料分析するにあたり、工業材料分析に使用される分析化学の手法を用いることが多い。その多くは、電磁波、特に光を照射して、文化財材料に含まれる物質の応答を観測し、解析す

ることで物質を特定することができる。光には、波長の長い（エネルギーの低い）ほうから赤外線、可視光線、紫外線、エックス線、ガンマ線がある（図1）。文化財の材料分析には、ほぼ全ての光が、分析対象の情報に応じて使い分けて利用されている。各光線間の境界線上で光線の性質が大きく変化するというのではなく、段階的に変化していく。また、境界線上の波長の値も「おおよそ」という言い方をされる場合が多い〔注1〕。

物質の性質を示す最小単位の粒子は、分子であり、その分子を構成している最小の粒子は、原子（元素）である。エックス線やガンマ線など高エネルギーの光を利用する蛍光エックス線分析法では、原子の種類である元素を区別することができる。また、物質は、無機化合物と有機化合物とに大きく2つに分類される。無機化合物は、最小元素比だけの組成式で表すことができる。そのため、化合物に含まれる元素の存在と組成元素間の比を知ることができれば、化合物を特定することができる。有機化合物は、炭素・水素元素を含み、酸素、窒素、硫黄、りん元素を含むことがある。含まれる元素比だけでなく元素数が異なれば化合物と区別される。例えば、ベンゼン（ C_6H_6 ）とアセチレン（ $CH\equiv CH$ ）の元素比は、ともに C_1H_1 であるが化合物として区別されている。もちろん両者の性質も全く異なる。このように、有機化合物を特定するためには、含まれる元素比だけでなく、示性式や構造式で示される分子内の原子間のつながり（分子構造）をつかみとることが必要である〔注2〕。

有機化合物を含む材料においてその化合物を非破壊分析で分子構造を知ることができる方法には赤外線分光法もしくはラマン分光法〔注3〕がある。有機化合物は、空気や太陽光線によって劣化しやすいという性質があることから、文化財の材料分析においても有機化合物の存在を知ることによって劣化に対する研究に利用できる。

本稿では、赤外線分光法の一部とされる近赤外線分光法を検討した例を紹介する。特に、文化財の材料分析を行う上で、上述した「試料採取なしに非破壊分析すること」と「所蔵場所から移動させずに測定する」の特徴をもった近赤外線分光装置を開発することを目的としている。

2. 近赤外分光の原理

分子や原子に光を照射すると分子や原子は光のエネルギーを吸収し、照射前よりもエネルギー的に高い励起状態となる。照射前の状態は基底状態と呼ばれる。分子は、並進・振動・回転運動をしており、光を吸収して振動や回転運動に関するエネルギーが高い状態となる。分子内の電子も光によって励起される。基底状態から励起状態に変化することを遷移と言い、振動や回転の励起状態に移ることを振動遷移や回転遷移、電子が励起状態に移ることを電子遷移と呼ばれる。これらの遷移は、分子構造に由来する特定の波長で起こるため、吸収されなかった部分の光を分光することで、吸収波長を特定することができる。波長ごとに光の強度を表す、スペクトル

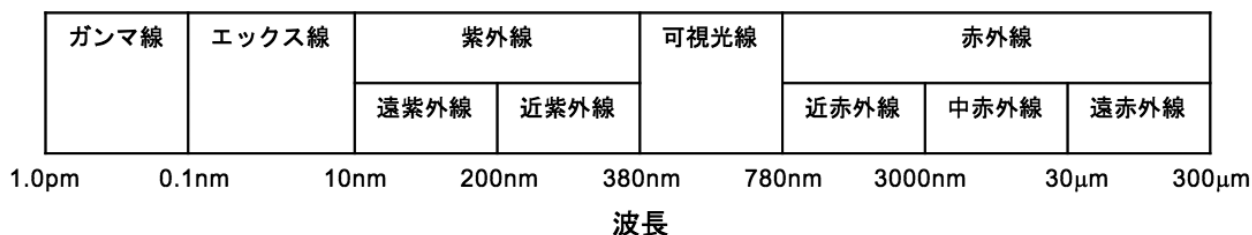


図1 光の種類と波長

(分光曲線)として記録する。赤外線の中でも波長の長いほうの末端部分の遠赤外線を分子に照射すると回転遷移、遠赤外線よりも波長の短い中赤外線や近赤外線を照射すると振動遷移が観測できる。

分子内の振動は、分子内の原子間結合の伸縮運動や3つの原子間にわたる2つの結合間の角度変化に伴う変角運動があり、中赤外から近赤外領域の光を吸収し、振動遷移する。振動遷移は、複数の波長の光によって起こる。一番長い波長で起こる振動遷移の振動を基本音と呼ぶ。そして、その波長の2分の1の位置で起こる振動を倍音と呼ぶ。さらに3分の1と観測できる場合があるが、倍音以上は、強度が小さくなっていく傾向がある^[1, 2]。

近赤外領域では、分子内の振動遷移の倍音や結合音が観測できる。近赤外分光の利点は、測定装置内の分光のための光の光路上に使用する光学材料が比較的扱いやすいことや空気中の水分や二酸化炭素の赤外線吸収を考慮する必要がないという点である。このような利点から高分子化学分野、農林水産物、医薬品での品質管理にも実用されている^[3, 4]。基礎化学的には、赤外分光法では観測しにくい水素結合、分子間、分子内相互作用、水和などについての情報も得られる。そして、金属原子を含む化合物では、d電子軌道間の電子遷移(d-d遷移)や電荷移動遷移(C-T遷移)についての情報が得られる^[5]。

電子遷移は、赤外線よりも波長の短い可視光線や紫外線を吸収した場合に起こる。有機化合物の場合

は、分子内に二重結合や三重結合、窒素、酸素、硫黄原子などを含む場合、可視光線の領域で観測され、分析目的だけに限らず、この現象を利用した色材が普及している。観測されるスペクトルは、振動遷移よりも幅が広く、隣接する遷移と重なり会うこともあり、特定するのは困難であるが、分子内の電子構造に左右されることから、既知の物質と比較して特定につなげることもできる。

3. 近赤外分光装置

近赤外分光装置は、光源部、分光部、光検出部、試料室で構成される。光源は、タングステンランプが採用する 경우가ほとんどである。研究室で使用される卓上型と本稿で取り上げるポータブル型では、装置の大きさが大きく異なり、分光部、光検出部、試料室にも違いがある。ポータブル型では、装置の移動を前提として可動部がほとんどない。普及しているポータブル型は、近赤外線領域に感度のある半導体のInGaAs化合物の光センサーを256~1024個直線配列した素子(リニアアレイ素子)を光検出器に採用されている。分光部は、回折格子を用いるが、卓上型と異なり、装置に固定されている。回折格子で分光された光が、素子上に投影される(図2)。1素子に投影された光の領域が波長分解能となる^[6, 7]^[注4]。回折格子から検出器までの距離を長くすればとるほど光は暗くなるが、光はより分散され、広がる。素子数を多くすれば、1ピクセルあ

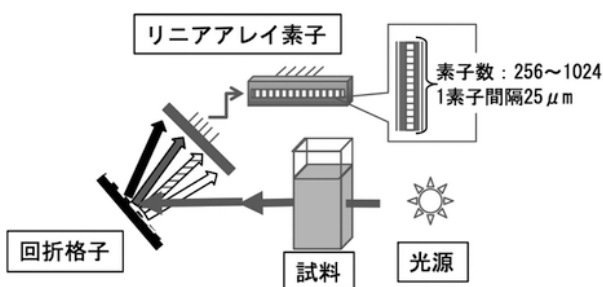


図2 リニアアレイ素子を用いた分光器

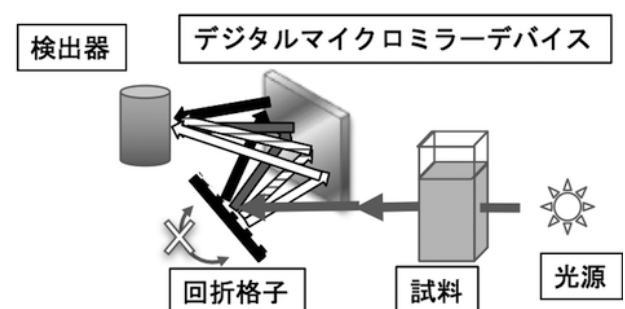


図3 デジタルマイクロミラーデバイスを用いた分光器

たりの波長分解能は上がるが、装置全体の大きさと光の明るさとの関係を考慮しなければならない。

本稿で測定例を報告した装置は、従来のリニアアレイ素子を使わずに、回折格子で分光された光をデジタルマイクロミラーデバイス上に投影し、1枚のミラーを順に稼働させ、検出器に波長順に順次照射する方式を採っている。この方式の利点は、分光測定用の従来からある単一素子の検出器を採用できる点である。仕様に応じて、検出器を変更できる点である（図3）。

試料室は、溶液を透明な石英容器に入れて透過測定することが標準とされている。固体試料や試料室に入りきらない試料に対して、反射測定装置や光ファイバー反射プローブなどが用意されている。本稿での装置は、装置内にタングステンランプを搭載し、サファイアガラス部分に固体試料の測定したい箇所を接触することによって測定できる。

4. 近赤外分光装置での測定例

本稿では、デジタルマイクロミラーデバイスを搭載した近赤外分光器の評価モジュール、DLP® NIRscan™ Nano Evaluation Module (NIRNANO)、を使用して、筆記具で塗りつぶしたモデル試料を作製し、スペクトルを得ることにした。NIRNANOは、光源が内蔵されており、受光部分のサファイアガラス部分を試料に接触することにより反射スベ

クトルが得られるようになっている。スリットは25 μ m、900~1700nmの範囲を一度に1ピクセルあたり7.03nmで測定した場合、228個のデータが収集できる^[6]。

(1) 実験方法

モデル試料製作に使用した筆記具は、三菱鉛筆社製ユニ鉛筆HB、同社製ジェットストリーム油性ボールペン黒色（ペン先0.7mm）、ぺんてる社製水性サインペン黒色、ダイソー社製油性マジックペン黒色である。PPC用紙にそれぞれの筆記具で10×10mmの正方形を描きその内側を塗りつぶした。

NIRNANOをMacbook AirにUSBケーブルで接続し、BootCamp®上Windows10の環境下にTexas Instruments社から供給されているこの分光器の操作ソフトウェアNIRscanNanoGUIをインストールし、PC上から分光器を操作。反射スペクトルの収集を行った。測定のパラメータは、表1のとおりである。

反射スペクトル測定の手順は、毎回、NIRNANOの受光部分から見て後ろ側にPPC用紙を4枚重ねて、さらにその後ろ側からポリエチレン製のスポンジを押し当てて、光が入らないように測定した。各試料は、このPPC用紙と受光部分のサファイアガラスに間に挟む形で測定した。無地のPPC用紙を試料としてReferenceスペクトルを測定し、このスペクトルを基準に試料（Sample）のスペクトルを測定した。反射スペクトルは、SampleスペクトルをReferenceスペクトルで除したものである。そのため、単位のない分率で表記（表示）した。スペクトルの描画は、PC上に記録されたCSV形式のファイルを用いて、Excel®を使用した。

(2) 結果と考察

得られたスペクトルは図4から図7である。

鉛筆の近赤外反射スペクトルは、900から1700nmにわたって反射率約0.15の平坦な曲線を示した。鉛筆の芯は黒鉛70%と粘土30%で作られているた

表1 測定パラメータ

設定項目	設定値
Start wavelength (nm):	900
End wavelength (nm):	1700
Pattern Pixel Width (nm):	7.03
Exposure (ms):	0.635
Digital Resolution:	228
Num Repeats:	6
PGA Gain:	64
Total Measurement Time in sec:	2.683

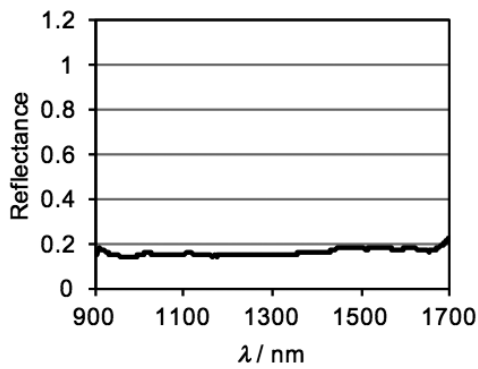


図4 HB鉛筆で塗りつぶした部分の近赤外反射スペクトル

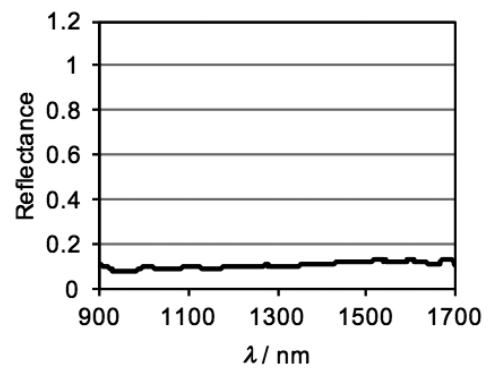


図5 油性ボールペンで塗りつぶした部分の近赤外反射スペクトル

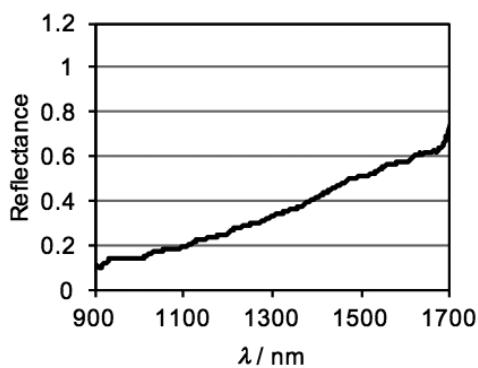


図6 水性サインペンで塗りつぶした部分の近赤外反射スペクトル

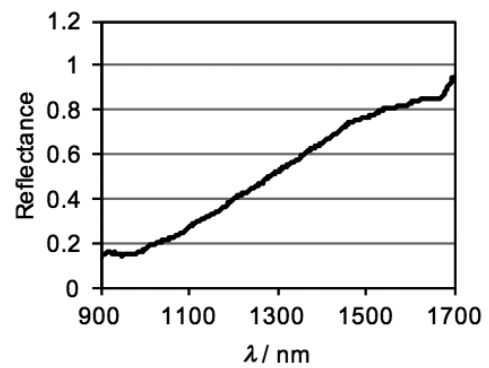


図7 油性マジックで塗りつぶした部分の近赤外反射スペクトル

め^[8], 得られたスペクトルには両者の近赤外吸収特性が重なったものとなる。赤外線に感度のあるカメラを使用した墨など黒鉛を含む筆跡の画像解析の報告では, 吸収が見られるのと類似した結果である。

油性ボールペンのスペクトルは, 鉛筆とよく似ており900から1700nmにわたって反射率が約0.1となった。油性ボールペンには単一の成分ではなく, 顔料や染料が含まれている^[9]。そのため, 鉛筆とよく似ているスペクトルを示したとしても必ずしも同一の成分が含まれているとは言えない。

水性サインペンのスペクトルは, 900nm付近で反射率約0.1, 波長が長くなるにしたがって, 反射率が増加していき, 1700nmでは約0.7であった。鉛筆や油性ボールペンとは異なったスペクトルを示した。

油性マジックのスペクトルは, 900nm付近では反射率約0.1, 波長が長くなるにしたがって, 反射率が増加していき, 1700nmでは約0.9であった。このスペクトルと同じように波長が長くなると反射率が増加していく傾向は, 水性サインペンのスペクトルと類似しているが, 一致はしていない。

以上4種の筆記具の成分は, それぞれ異なったスペクトルを示した。いずれの成分も900nm付近の反射率は, おおよそ0.1で光を吸収していることは明らかである。

分光測定では, 検出器に許容受光感度以上の明るい光が入射すると飽和となって正確な測定ができなくなる。逆に, 暗すぎても正確な測定から遠ざかることにもなる。通常, 許容受光感度に近い明るい光が入射するように光路調整や測定パラメータを選択

する。本稿での対象試料の測定は、初期設定値で測定を行うことができた。測定対象の試料の形状や条件によって、設定を変える必要がある。

5. まとめ

本稿では、デジタルマイクロミラーデバイスを搭載した新しい近赤外分光器の評価機を用いて、モデル試料の測定を通して評価した。900~1700nmの範囲を228個の波長ごとの光強度を得た。4種類の筆記具のスペクトルはそれぞれ異なり、区別はできた。分光法は、材料分析の分野において、単一成分の化

学種を特定することに利用されているが、本稿では、単一成分の特定までに到達しなかった。標準試料を測定し、データベース化する、単一成分のスペクトルを重ね合わせてみるなどさらなる検討が必要となる。付け加えて、光学設計を工夫すればさらなる分解能向上や光ファイバーを接続した分光器も開発可能である。

謝辞

本研究の一部は、平成28・29年度吉備国際大学共同研究費の補助を受けた。ここに感謝申し上げる。

注

[注1] 本稿では、参考文献^[10]によって図1を描画した。

[注2] 有機化合物を対象に普及しているため、無機化合物の測定はあまりなされていないようであるが、無機化合物についての赤外線やラマン分光法において詳細な成書がある^[11]。

[注3] ラマン分光法も分子振動を対象に分析する方法である。分子に紫外線から近赤外線のレーザー等の単色光を照射した場合に観測されるラマン散乱光をとらえて分析する。観測されるラマン散乱光の波長領域は、照射したレーザー波長の近辺であるため、観測される光の種類は、レーザー光の種類に依存する。そのため、検出されるラマン散乱光は、可視光線のレーザーであれば、可視光線、近赤外線のレーザーであれば近赤外線の領域となる。

[注4] 市販されているオーシャンオプティクス社製のリニアアレイInGaAs検出器を搭載した近赤外用分光器には512素子（NIRQuest512）と256素子（NIRQuest256）のタイプのものがある。スリット幅を25 μ mとし900~1700nmを一度に分光できる回折格子を搭載した両者を比べると、波長分解能は、512素子のタイプで3.13nm、256素子のタイプで5.31nmとなっている。リニアアレイ検出器の受光部分に回折格子により分光された光が投影されるため、同じ光学ベンチであれば、素子の密度が高いほど高分解能となる^[12]。本稿の評価機で、Digital Resolution 228にした場合、7nmとなる。

参考文献

- [1] D. C. Harris, M. D. Bertolucci, "Chapter 3 Vibrational spectroscopy, Symmetry and Spectroscopy: An Introduction to Vibrational and Electronic Spectroscopy", pp.93-224, Dover, 1989.
- [2] 森澤勇介, 尾崎幸洋 編著 近赤外分光法, 第2章近赤外分光法の基礎, pp.7-42, 講談社, 2015年.
- [3] 森澤勇介, 池羽田晶文, 佐藤春実, 源川拓磨, 土川 覚, 大塚 誠, 作道章一, 尾崎幸洋 編著 近赤外分光法, 第5章近赤外分光法の応用, pp.131-228, 講談社, 2015年.
- [4] P. Nelson, "DLP® Technology for Spectroscopy", TEXAS INSTRUMENTS White Paper, DLPA048A-February 2014-Revised August 2016.
- [5] Y. Morisawa, S. Nomura, K. Sanada, Y. Ozaki, Appl. Spectrosc., 66, pp.665-672, 2012.
- [6] E. Pruett, "Texas Instruments DLP® Spectrometer Design Considerations", TEXAS INSTRUMENTS

Application Report, DLPA049-August 2014.

- [7] G. Perrella, "Texas Instruments DLP® NIRscan™ Nano Evaluation Module (EVM) Optical Design Considerations", TEXAS INSTRUMENTS Application Report, DLPA062-January 2016.
- [8] 三菱鉛筆博物館えんぴつ工場見学, <https://www.mpuni.co.jp/museum/tour/pencil.html>, 2017年12月31日閲覧.
- [9] (a) 三菱鉛筆油性ボールペンジェットストリームの紹介ページ, https://www.mpuni.co.jp/products/ballpoint_pens/ballpoint/jetstream/standard.html, 2017年12月31日閲覧.
(b) 三菱鉛筆お客様相談室「油性・水性・ゲルインクの違いは何か」, https://www.mpuni.co.jp/customer/ans_15.html, 2017年12月31日閲覧.
- [10] D. C. Harris, M. D. Bertolucci, "Chapter 0 Opening remarks, Symmetry and Spectroscopy: An Introduction to Vibrational and Electronic Spectroscopy", p.2, Dover, 1989.
- [11] (a) K. Nakamoto, "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Part A: Theory and Applications in Inorganic Chemistry", Wiley-Interscience, 2009.
(b) K. Nakamoto, "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Part B: Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry", Wiley-Interscience, 2009.
- [12] オーシャン옵ティクス社製小型マルチチャンネル分光器カタログ, Vol.9, オプトシリウス株式会社