

Feature Article

特集論文

2006 堀場雅夫賞 受賞者論文

原子及び分子分光法の利点を用いた 蛍光X線／ラマン複合型マイクロアナライザ

Koen Janssens

蛍光X線分析 (XRF) は、多種多様な物質の無機分析に広く使用されている一般的な分析法である。顕微鏡分析能力 (μ -XRF) を備えた小型のED-XRF装置は、さまざまな形で利用することが可能である。ラマン分光法 (RS: Raman Spectroscopy) は、極めて特別な分子分析法で、多くの無機・有機化合物類の識別に適した優れた方法であることが実証されてきた。また、ラマン分光装置の小型軽量化も進んでいる。上記の2つの分光法を1台の小型XRF／ラマン複合型装置に組み込むべく、XRFとラマンによる試料表面の同一領域の同時測定を可能にする照射及び検出のジオメトリが設計された。文化遺産部門での顔料関連の調査における本装置の有用性を、実例をもとに説明する。

はじめに

以前は大きな試料の平均的な情報しか得られなかった多くの機器・分析技術が、この20年間で顕微領域に発展した(赤外顕微鏡法など)。この発展の動因は、次の2つの要素からなる。(1)物質の複雑度が増していること(ミクロ不均一な新物質など)、(2)天然物質及び人工物質の局所的な特性変化を調査する必要性が高まっていること(組成、応力、構造、色など)である。最も確立された無機マイクロアナリシスは、おそらくEPMA(電子線マイクロアナリシス)であり、SEM-EDX(エネルギー分散型X線検出器を備えた走査型電子顕微鏡)と言われる場合もある。しかし、この方法では物質の主要な元素構成の情報しか得られない。

FT-IR(フーリエ変換赤外分光装置)は、有機物質の微小部特性評価に広く使用されているが、結晶化合物及び無機化合物の分析では用途が限られている。

一方、多くの専門分野、特に物質鑑定、発生源の同定または試料／発生源の照合が問題となる分野では、次のようなより詳細なデータが必要となる場合が多い¹⁾。

- (a)物質の特定領域における微量／極微量元素の特徴識別
- (b)有機化合物と無機化合物の複雑な混合物の特性評価や、元素は類似するが分子形態が異なる物質を区別

するための、極めて特別な分子情報

こういった点において極めて類似した要件をもつ分野が、文化遺産部門での物質調査と法医学の2つの分野である。これらの専門分野の目的はかなり異なるが、両分野が共通して直面する基本的な問題や作業上の制限には、次のような特筆すべき類似点がある。

- ・多種多様な物質を鑑定する(書類に使用されている物質(インク、紙)の分析など)。
- ・“特徴識別”の比較によって“未知の”試料と一連の“ライブラリ”物質を照合する(ガラス破片、車の塗料や油絵具などの顔料物質、織物用繊維など)。
- ・犯罪の証拠や貴重な工芸品を、損傷や変質させずに繰り返し分析できる非破壊検査が好ましい(必須の場合が多い)。
- ・破壊サンプリングや破壊分析など、試料をごく微量しか入手できない場合が多い。

蛍光X線分析(XRF)は、多種多様な物質の無機分析に広く使用されている一般的な方法である。この分野では、いくつかの技術的進歩により、従来の大型波長分散型XRF分析装置に代わる、より低価格で顕微鏡分析能力を備えた小型のED-XRF装置の発売が促された。現在では、低

価格な低出力X線管、液体窒素不要Si-PIN高分解能ダイオード検出器、効率的なX線集光光学素子がさまざまなメーカーから発売されており、微量／極微量レベルの定量分析を30-100 μm の方位分解能で行うことができる^[2]。

ラマン分光法は極めて特別な分子分析法であり、多くの無機・有機化合物類の分析に適した優れた方法であることが実証されてきた。また、費用効果が高くかつ小型のレーザー光源、分散グレーティング及びCCD検出器の使用により、計器の小型化が進んでいる。励起／検出システムと、顕微鏡の対物レンズを取り付けた小型測定ヘッドとを光ファイバで接続することにより、サンプリングやその他の破壊処理なしで巨視的な対象物の“その場”分析及び局所分析ができる^[3]。

上記のいずれの方法も、適切な状況で用いた場合には非破壊的と考えられ、極めて特別な特徴識別情報をもたらすが、次のような機能固有の制限もある。

- ・ μ -XRF分光測定法は、主要、微量、極微量元素の定量的情報を導き出すことのできる比較的簡素かつ系統的なスペクトルデータを得られるが、化学的／分子特異性(硫化物と硫酸塩の区別など)は明らかにできない。
- ・ μ -Raman分光法は、試料を構成する化合物の化学形態については極めて詳細に特定するが、主要な組成情報しか得られず、またスペクトル情報の解析が重要であり、通常は経験に基づき“未知”スペクトルと“ライブラリ”スペクトルとの比較により行われる。

上記の2つの分光法を、遠隔測定ヘッドを備えた1台の小型複合型XRF／ラマン分光装置に組み込み、高い元素感度と優れた分子特異性で顕微鏡試料の非破壊分析及び局所分析を可能にした。この計器は実験室環境で卓上型装置としても使用できる。また、巨視的な試料表面の同一領域をXRFとラマンの両方で同時に測定できるよう、励起／検出ジオメトリが設計されている。

次に、複合型分光装置の設計について概説し、文化遺産部門での調査における本装置の有用性を事例をもとに説明する。

複合型XRF／ラマンマイクロアナライザの設計と構造

従来の μ -XRF分光計の照射／検出ジオメトリでは、通常約45°の角度で調査物質に照射し、放出される蛍光X線

を同様の角度で検出する。それに対して、(共焦点)ラマン照射と検出は、通常、1次レーザー光の集光とラマン散乱光の捕集の両方を、試料面に垂直なジオメトリで対物レンズを用いた光学系によって行う。このため、**図1(a)**に示すような複合型XRF／ラマン照射／検出のジオメトリ設計が可能となった。この図で、1次X線は左側の微小焦点X線管(T)から照射され、焦点距離10 mmのポリキャピラリーレンズ(P)によって直径約50 μm の点に集束され試料に到達する。元素選択的蛍光X線信号は、慎重に光軸調整されたシリコンドリフトチャンバ検出器(D)によって記録される。検出器コリメータにはチューブが取り付けられており、試料表面と検出器窓の間にヘリウムガスを流して低エネルギーX線の吸収を低減することができる。X線管と検出器の間には、遠隔ラマンプローブが配置され、光ファイバを介して1次レーザー光源及びCzerny-Turner型光学分光器と接続される。1次レーザー光は、20 mm超長作動距離の高集束対物レンズを介して試料表面に到達する。このレンズは、ラマン散乱光を捕集して分光器に導くためにも用いられる。遠隔ラマンヘッドには光学ビデオによる試料観察システムが備わっており、これによって試料表面を対物レンズの焦点位置に配置できる。**図1(b)**はシステム全体の写真を示したものであり、複合型XRF／ラマン測定ヘッドのすべての構成部品が、約30×40×50 cm^3 の比較的小さな容積内に収まっていることがわかる。測定ヘッドの全質量は約10 kgであり、ヘッド全体を、大きな芸術品やその他の工芸品の上または(水平軸を中心に90°回転させて)前に配置するのに十分小さい。レーザー光源から照射された単色光(波長632 nmまたは785 nmの光など)は、光ファイバケーブルを介して測定ヘッドに到達し、発生したラマン散乱光は、2本目の光ファイバケーブルを介して測定ヘッドから分散型分光器に向かう。測定ヘッドにあるラマンノッチフィルタを交換することにより、異なる1次レーザー光源間での切り替えが可能となる。レーザー光源(複数)及びCCDを用いた分散型分光器は、容易に移動可能な19インチラックに搭載されており、このラックにはX線管の高圧電源やそのインターフェイス回路、エネルギー分散検出器の回路も搭載されている。最後に、(a)ラマン分光器パラメータ(グレーティング選択、検出するスペクトルウィンドウの位置とサイズ、スペクトル捕集時間、繰り返し測定回数)及びX線管パラメータ(電圧、電流)の制御、(b)ラマン及びX線スペクトルの同時または逐次データ収集、(c)光学ビデオ画像、ラマン及びX線スペクトル、ラインスキャン及び2次元ラマン及び／またはXRF強度マップの表示、(d)3次元での

試料移動を担うコンピュータが揃って1つの装置となる。

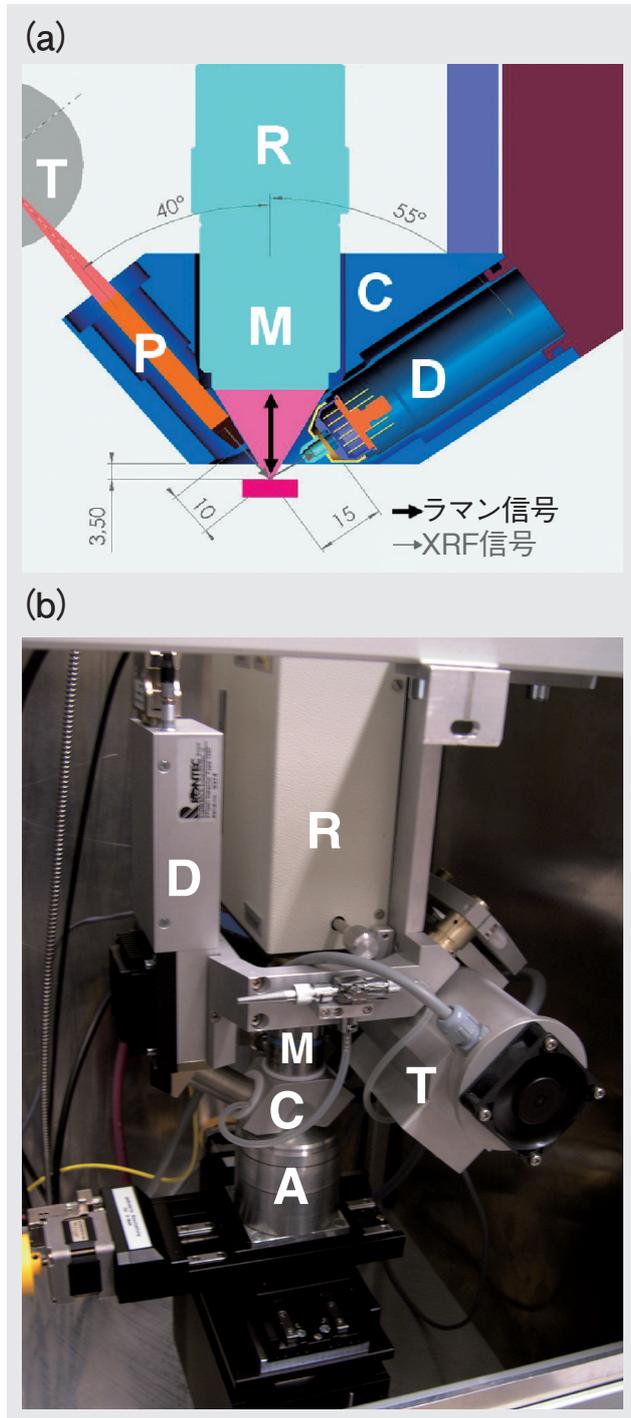


図1 複合型 μ -XRF/ μ -Raman分光計のジオメトリと外観写真
 (a) 複合型 μ -XRF/ μ -Raman分光計のジオメトリ
 T: X線管, P: ボリキャピラリーX線レンズ, R: 遠隔ラマンヘッド
 M: ULWD顕微鏡対物レンズ(作動距離2 cm), D: エネルギー分散型X線検出器
 C: 中央取り付けブロック
 (b) 複合型 μ -XRF/ μ -Raman分光計の外観写真
 ここでは電動式試料台の上に設置されている。この場合、試料は高さを増すためにAlシリンダAの最上部に置かれている。測定ヘッド全体の幅×奥行き×高さは約30×40×50 cm³、全体質量は約10 kg。中央ブロックCにはチューブが取り付けられており、試料表面とX線検出器窓の間の隙間にヘリウムガスを流して軽元素に対する感度を向上させることができる。

結果と考察

複合型 μ -XRF/ μ -Raman分光計の使用例として、16世紀の戸籍謄本(アントワープ市公文書館(ベルギー)所蔵の歴史文書)に描かれた盾をかたどった紋章の多くに使用された顔料の調査について、説明する。この戸籍謄本は“Pot”一族に関するもので、この一族は数世代にわたって中世以降のアントワープで商業活動に携わっていた。一族のメンバーが結婚するたびに、戸籍謄本に新郎新婦の紋章が小さく描かれ、結婚の記録が残された。

図2に示された4つの紋章の例から、これらの盾を描くために、さまざまな色合いの赤/橙色が使用されたことがわかる。図2(a)の盾の幅広の帯は、明るい橙・赤色の色合いで描かれているのに対し、図2(c)のライオンの盾の赤色の背景は、極めて暗い色調の赤色で描かれている。図2(b)のひし形(菱形)の盾は、中間色で描かれている。



図2 アントワープの“Pot”一族に関する16世紀の戸籍謄本に描かれた、4つの盾をかたどった紋章例
 (a)左 (b)中央 (c)右

上記の複合型 μ -XRF/ μ -Raman分光計を用いて、XRF分光測定とラマン分光法の両方によって非破壊的に分析すれば、これらの盾に使用されている顔料を特定できる。図2の盾の狭い領域に照射して得られたXRFスペクトルを図3に示す。図3(c)のスペクトル中にHg-L α 、Hg-L β 及びS-K α の特性X線が見られること、及び描画の(暗い)赤色から、赤色鉱物の辰砂(HgS)の存在が容易に推測される。しかし、図2(a)の赤色の原料を、関連するXRFスペクトル(図3(a))の情報から判断するのはそれほど容易ではない。このスペクトルは、(Pb-M, Pb-L α 及びPb-L β の特性X線によって示される)Pb(鉛)の存在を示している。しかし、16世紀にはPb(鉛)を含有する顔料が複数使用されていたことが知られており(鉛白PbCO₃・Pb(OH)₂、鉛丹Pb₃O₄、一酸化鉛PbO(赤色)など)、観測された色も、鉛白の下地に赤色の有機染料の透明な層を塗り重ねたものと考えられ、使用された顔料または顔料の組み合わせを明

確に特定することはできない。XRFスペクトルにはHg(水銀)が見られないことから、この特殊な橙赤色の色合いを作り出すのに、辰砂は全く使用されなかったことがわかる。図2(a)の赤／橙色の盾内部の個々の顔料粒子から得られたラマンスペクトル(図4(b))を、鉛丹(図4(a))と辰砂(図4(c))のスペクトルと比較すると、この場合では橙赤色の鉛丹顔料が使用されたことになる。この盾の帯の内側、数箇所のポイントで行ったラマン及びXRFの測定結果に有意な違いはみられなかった。従って、この盾の赤い帯は、鉛丹のみを使用して描かれたと考えられる。

図2(b)のひし形の紋章盾は、状況が異なっている。この盾のXRFスペクトル(図3(b))には、極めて強いPbラインがあるが、それより強度は弱いもののHg-L α 及びHg-L β のラインも見られ、これはPbとHgが約10:3の比率で含まれた混合物の存在を示している。さまざまな位置で測定されたXRFスペクトルから、この質量比の変動はごくわずか(<10%)であり、辰砂と別のPb含有顔料の混合物を使用したか、またはPb含有量が比較的多い下地層(鉛白など)の上にかなり薄い赤色の辰砂層を塗り重ねたことが示唆される。この場合もやはり、XRFスペクトルの情報だけでは明白な顔料特定には至らない。一方、この盾の赤い層の異なる粒子と隣接する箇所から得られたラマンスペクトルを考慮することによって、使用された顔料を

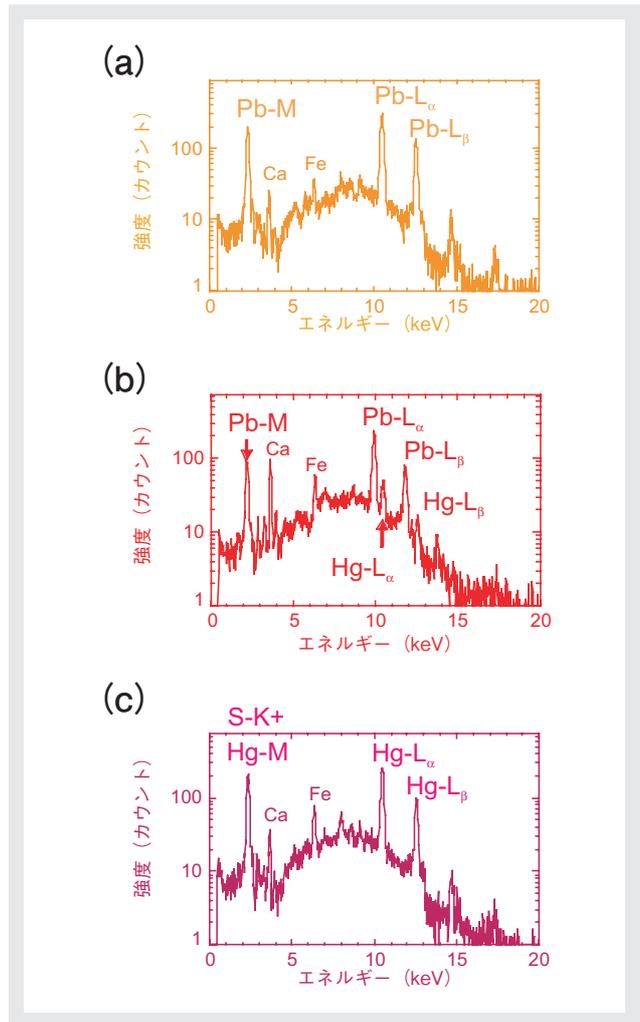


図3 紋章盾の赤色領域のXRFスペクトル
(a)橙赤色の帯(b)橙赤色の背景(c)暗赤色の背景領域

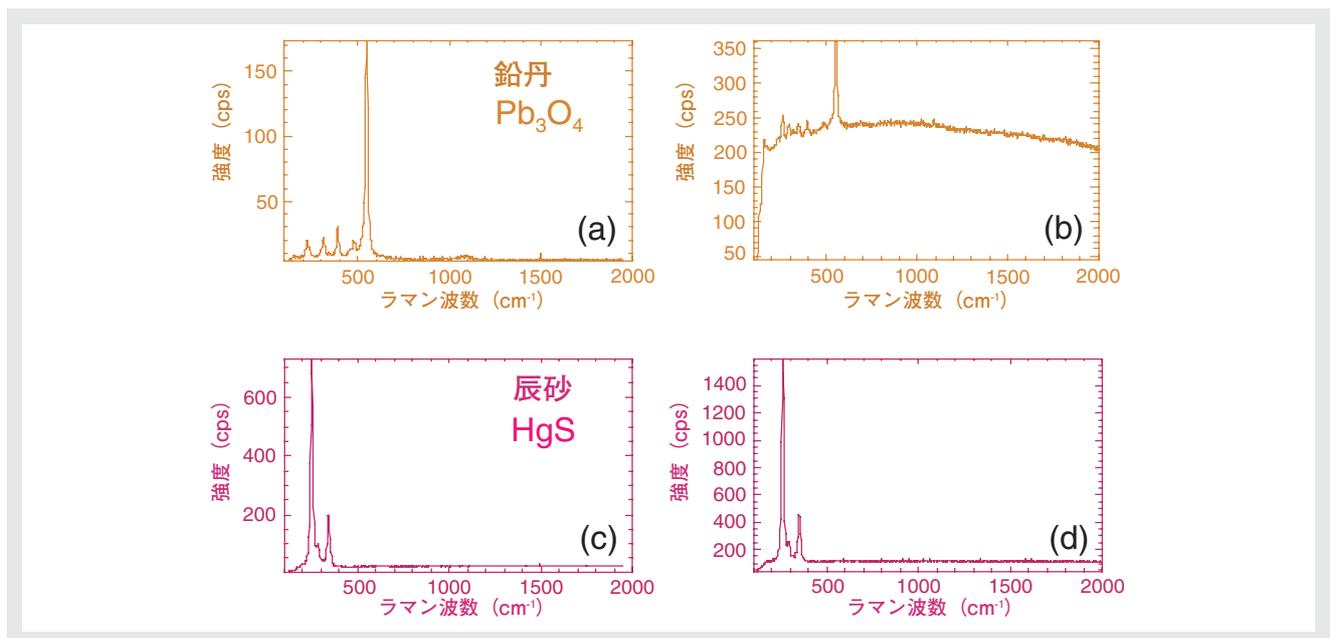


図4 顔料及び紋章盾の赤色領域のラマンスペクトル
(a)鉛丹, (b)図2(a)に示される紋章盾の赤色領域(橙赤色の帯), (c)辰砂, (d)図2(c)に示される紋章盾の赤色領域(暗赤色の背景領域)
ラマンスペクトルのバックグラウンド補正は行われていない。

特定することができる。いくつかの位置では、純粋な鉛丹(図5(a))または純粋に近い辰砂(図5(c))のラマンスペクトルが観測されているが、ラマンスペクトルが得られた多くの位置(約30%)で、両方の顔料の特徴的なラマンラインが見られている。例を図5(b)に示す。また、図2(b)の盾の赤い塗料層を50倍の倍率で注意深く観察すると、直径が10 μm より小さいさまざまな色の粒子が存在することがわかる。レーザー光を隣接する2つ以上の鉛丹または辰砂の粒子に同時に照射すると、ラマンスペクトルに明らかに両方の特徴的信号が見られるであろう。図4及び図5に示すラマンスペクトルは、バックグラウンド補正を

行っていないため、塗料の下に紙、または、結合媒体の残留物(アラビアゴムまたは別の多糖類と思われる)が電子励起されることにより、連続的で高いバックグラウンドがみられる。この種の単一塗料層が、限定量の結合媒体が添加された水性ペーストで描かれている場合であれば、個々の顔料粒子のラマン分析は比較的容易である。もっと結合媒体の多い物質についても、複合型 $\mu\text{-XRF}$ ／ $\mu\text{-Raman}$ 分光計を使って、XRFとラマンのスペクトルが得られることが、油絵や油絵から取った試料の分析によって実証されている^[4]。

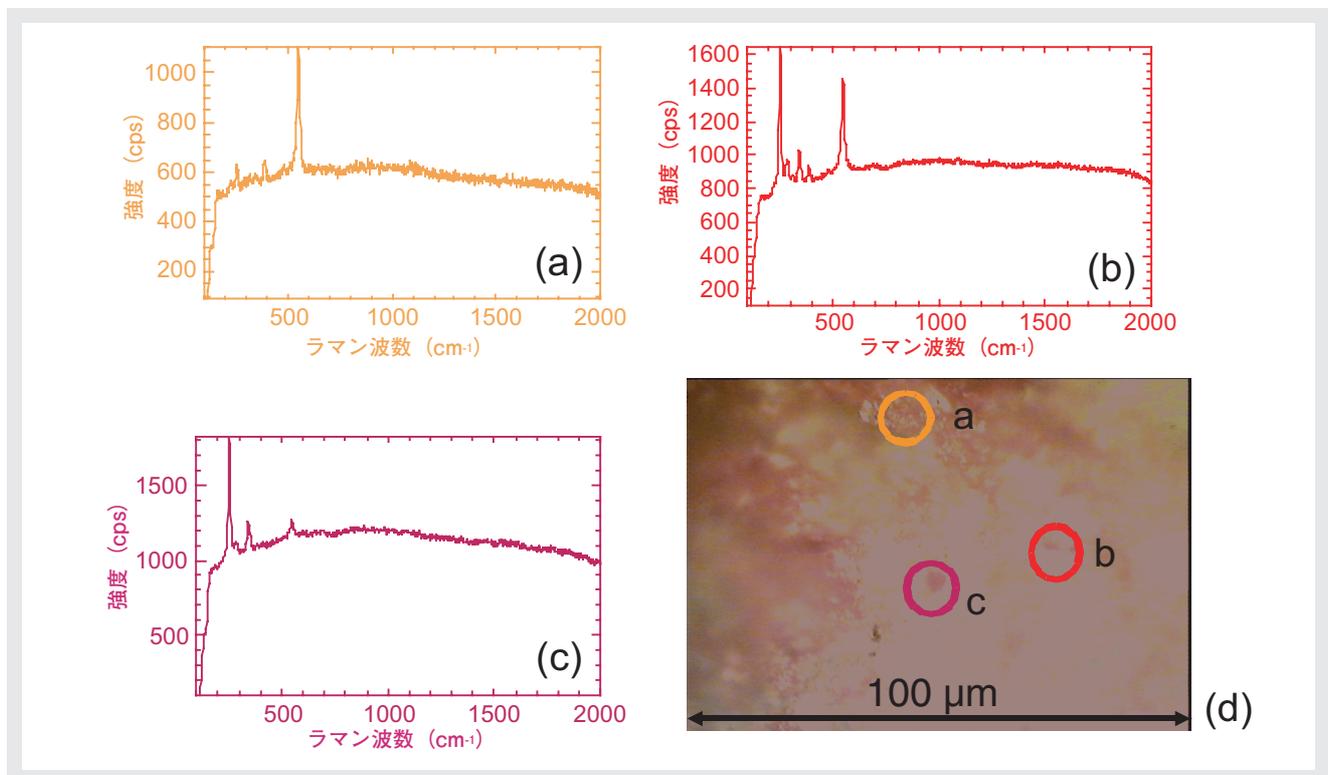


図5 図2(b)に示される盾の橙赤色領域の数箇所から得られたラマンスペクトル (a)主に鉛丹(b)辰砂と鉛丹の混合物(c)主に辰砂の特徴的なラマンラインが見られるが、鉛丹の主なラマンライン 548cm^{-1} も見られる。(d)高倍率の光学写真(橙赤の小さな丸は、それぞれの測定位置を示す) すべてのスペクトルに、紙及び顔料結合媒体による蛍光バックグラウンドが観測されている。

おわりに

本稿では、蛍光X線分析による迅速な元素分析の利点と、ラマン分光法の極めて特別な特徴識別能力を組み合わせた複合型 $\mu\text{-XRF}$ ／ $\mu\text{-Raman}$ 分光装置が、文化遺産の研究においてしばしば行なわれる顔料物質の特定に、非常に有用であることを例証した。測定ヘッド部の小型化により、大きな芸術品や工芸品も非破壊で分析可能である。今後、犯罪捜査の物的証拠や土壌などの環境資料は

もちろん、その他のさまざまな分野にも広く使われていくものと考えている。

参考文献

- [1] Koen H.A Janssens, R.E. Van Grieken (Eds.), Non-destructive Microanalysis of Cultural Heritage Materials, Amsterdam, The Netherlands, Elsevier, ISBN 0-444-50738-8, 800 (2004).
- [2] K. H.A Janssens, F. C.V. Adams, A. Rindby (Eds.), Microscopic X-ray fluorescence analysis, Chichester, Wiley, 419 (2000).
- [3] C. Coupry, D. Brissaud, in: Raman Microscopy, Development and Applications, Turrell G, Corset J (eds), London, Academic Press, 421 (1996).
- [4] K.S. Andrikopoulos, S.X. Daniilia, B. Roussel, K. Janssens, In vitro validation of a mobile Raman-XRF micro-analytical instrument's capabilities on the diagnosis of Byzantine icons, *J. of Raman Spectroscopy*, **37**, 1026-1034 (2006).

**Koen Janssens**

University of Antwerp
Department of Chemistry
Professor
Ph.D.