

熱分解ガスクロマトグラフィー／質量分析法による 漆塗膜の検出限界の検討

工芸・漆チーム 池永 誠、橘 洋一

要 旨

現在、文化財の塗膜の分析には熱分解ガスクロマトグラフィー／質量分析法 (Py-GC/MS) が主流であり、文化財が作製された時に使用していた材料を検討する上で非常に重要なツールとなっている。しかし、破壊分析である本手法は、分析に使用したサンプルが消失するため、貴重な文化財においては、可能な限り少量のサンプルで、かつ、多くの情報を得られる分析が求められる。一方、サンプルの量が極端に少ない場合には、装置の検出限界以下となってしまう。そこで、本研究では、文化財の塗膜によく用いられる漆塗膜のPy-GC/MSにおける検出限界を知るため、サンプル量とガス導入量を変化させながら、得られるピーク強度の検討を行った。その結果、漆塗膜に特有な m/z 108 のクロマトグラムを確認するためには、約30 μg の漆塗膜が必要であることを見出した。

1. 緒言

日本は、国宝や重要文化財といった数多くの文化財を所有している。それらは、文化の基盤を支えるだけでなく、観光資源としても有効に活用されている。有形の文化財は、長い年月とともに劣化が避けられず、適切な修復を行い続ける必要がある。文化財の修復には、原則、当初使用されていた材料を用いなければならないが、その材料が不明なケースも数多くあり、材料の科学的な分析が不可欠となる¹⁾。

現在、文化財の塗膜の分析には、熱分解ガスクロマトグラフィー／質量分析法 (Py-GC/MS) が用いられ、当初の材料が推定されている (図1)¹⁾。しかしながら、破壊分析である本手法は、分析に使用したサンプルが消失してしまうため、限りある貴重な文化財においては、できるだけ少量での分析の実施が求められる。一方、サン

プルの量が少なすぎる場合には、装置の検出限界以下となってしまう可能性がある。

そこで本研究では、文化財によく用いられる漆塗膜に着目して、Py-GC/MSにおける検出限界を知るため、サンプル重量とガス導入量を変化させながら、得られるピーク強度の検討を行った。

2. 実験方法

2.1 サンプル

サンプルに用いた漆塗膜は、佐藤喜代松商店より購入した中国産の精製漆である赤呂漆をガラス板に塗布後、3か月以上経過して完全に硬化した塗膜を使用した。

2.2 Py-GC/MSの測定

Py-GC/MSのクロマトグラムは、熱分解ガスクロマトグラフ質量分析計 (熱分解部：フロンティア・ラボ社製EGA/PY-3030D、GC/MS部：島津製作所社製GCMS-QP2010SE) によって測定を行った。サンプルの計量は、ザルトリウス社製の精密電子天秤 (MSA2.7S-000-DM) を用いて精秤した。熱分解の条件は、500℃にて0.3分間とした。ガスクロマトグラフの条件は、キャリアガスとしてヘリウム、及び微極性カラム (フロンティア・ラボ社製UA-5；長さ30 m、内径0.25 mm、固定相膜厚0.25 μm) を用い、気化室温度を320℃、入口圧を50 kPa、カラム流量を1 mL/分とした。カラムの温度条件は、40℃で2分間保持後に20℃/分で320℃まで昇温し9分間保持した。質量分析計の条件は、インターフェイス温度を320℃、イオン源温度を200℃、70 eVの

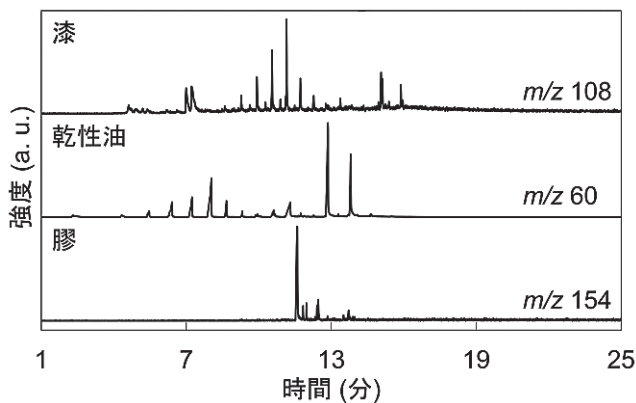


図1. 文化財に用いられる塗膜のPy-GC/MSによる測定結果上から m/z 108の漆、 m/z 60の乾性油、 m/z 154の膠のクロマトグラムを表す。

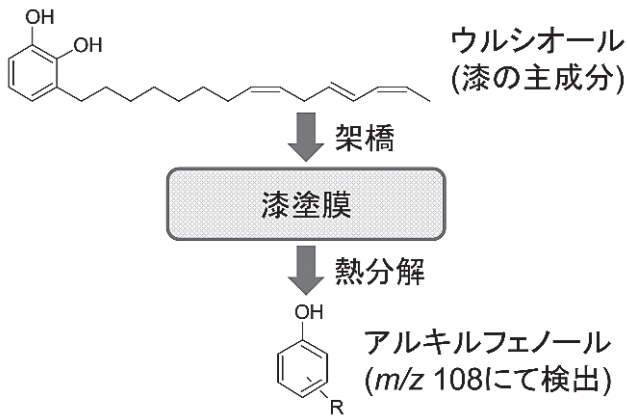


図2. 漆塗膜の形成と熱分解により生成するアルキルフェノールの構造
Rは、炭素数が1から17のアルキル基を表す。

電子衝撃法でイオン化を行い、熱分解開始の1分後から25分後まで質量電荷比 (m/z) 33-400を取得した。

熱分解によりサンプルから生成したガスのカラムへの導入量を1/51、1/11、1/6、全量と変化させ、漆塗膜に特有なクロマトグラムが得られるサンプル重量について検討を行った。

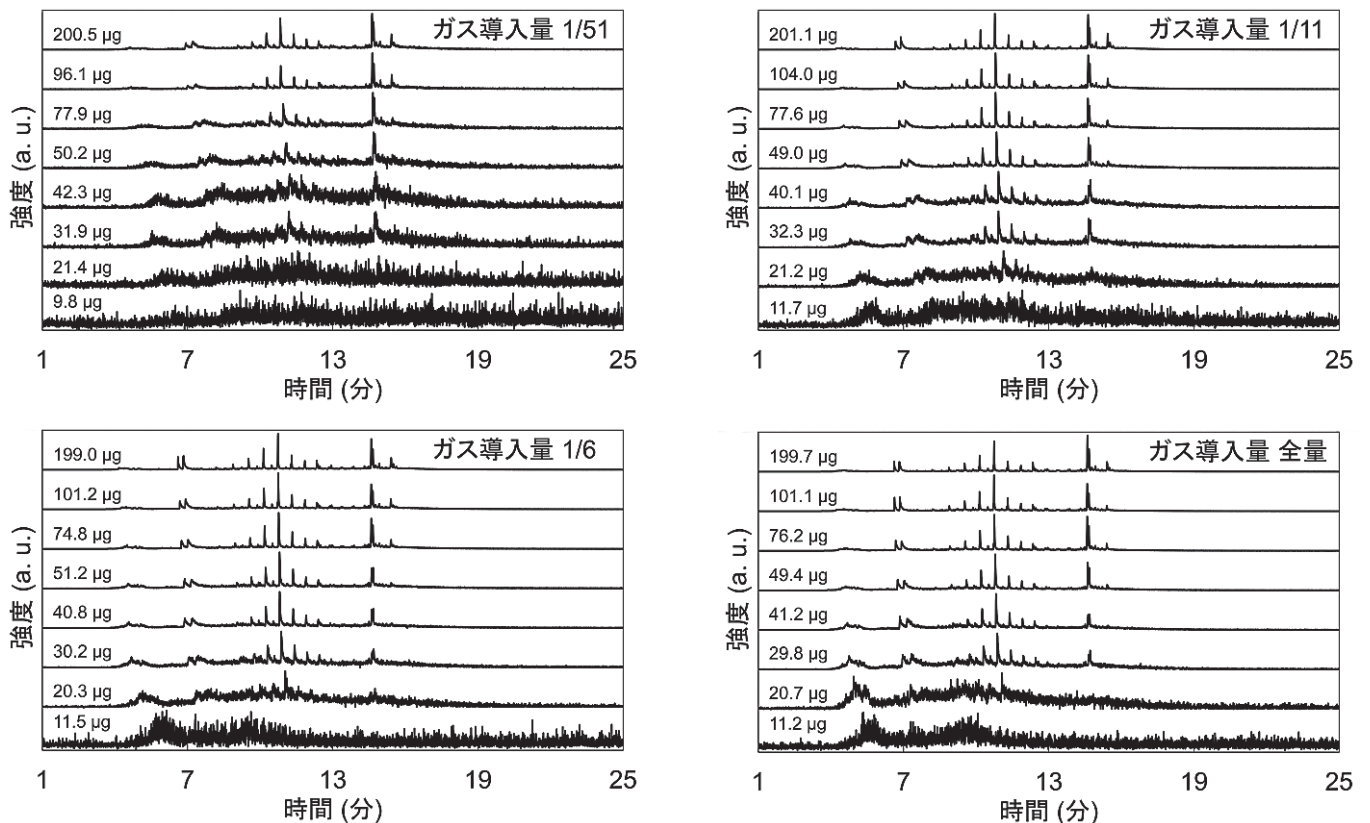


図3. カラムへのガス導入量及びサンプル重量を変化させて測定したPy-GC/MSによる漆塗膜の m/z 108のクロマトグラム

3. 実験結果

漆塗膜は、漆の主成分であるウルシオールが架橋してできた高分子であり、その熱分解によってアルキルフェノールが生成する (図2)。漆塗膜のPy-GC/MSでは、熱分解で生成するアルキルフェノールによって、図1に示す特有な m/z 108のクロマトグラムが得られる¹⁾。このクロマトグラムの出現が、漆塗膜が含まれる判断基準の一つとなる。

今回、Py-GC/MSにより測定した漆塗膜の m/z 108のクロマトグラムを図3に示す。通常、Py-GC/MSの測定では、サンプルから生成するガスの分離能を上げつつ、大量に生成するガスから装置の汚染を防ぐため、カラムへのガスの導入量を1/51や1/101に減らして測定を行う。今回は、少量のサンプルにおける検出限界の検討が目的であることから、ガスの導入量が1/51の一般的な条件に加えて、ガスの導入量を増やした測定を行った。ガスの導入量が1/51の測定では、漆塗膜に特有なクロマトグラムは50.2 μg 以上の条件で確認することができた。一方、ガスの導入量を1/11、1/6、及び全量と増やした条件では、約30 μg まで漆塗膜に特有なクロマトグラムを確認することができ、約20 μg 以下のサンプルでは全ての条

件において確認することができなかった。

4. 考察

図3で得られた結果について考察するため、横軸をサンプル重量、縦軸を単位ガス導入量あたりの m/z 108における約10.8分のピークの面積値とした図4を作成し、それぞれのガス導入量の結果に対して線形近似の傾きを算出した。その結果、ガス導入量が全量のサンプルのみ線形近似の傾きが明らかに小さく、カラムの分離能を上回るガスが導入されていることが示唆された。また全ての線形近似においてピークの面積値が0となる横軸との交点が、20-30 μg の間であったことから、図4からも本装置における漆塗膜の検出限界が約30 μg であると考えられる。

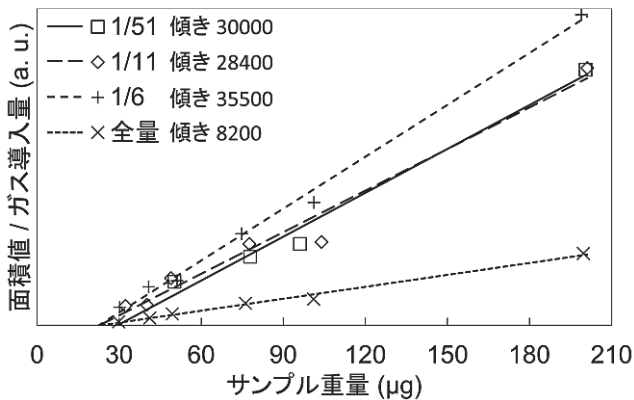


図4. サンプル重量に対する単位ガス導入量あたりのピークの面積値
ピークの面積値は m/z 108における約10.8分のものを使用した。

5. 結論

今回、PyGC/MSにおける漆塗膜の検出限界の検討を行ったところ、カラムへのガスの導入量を1/11にすることで、約30 μg のサンプルを用いた測定が可能であることを見出した。今回の測定においては、それ以上のガスの導入量の増加による効果は確認されなかった。今後は、漆以外で文化財に用いられる乾性油や膠といった塗膜において、同様の測定を行い、最少かつ最適な量での文化財の塗膜分析法を確立していきたい。

参考文献

- 1) 池永誠, *et al.*:京都市産業技術研究所研究報告, 10 (2020).