

i-Raman EX®による歴史的な切手のインク特定

導入:

切手は文化的遺産のひとつであり、貴重な歴史の情報を提供してくれます。昔の切手はコレクターのアイテムとして高い金銭的価値をもつため、偽物のインクを使った偽造品が増えています。不正な切手を特定し、市場から除去することが不可欠です。このケーススタディでは、ポータブル・ラマンを使用して、1885年の過去の封筒上の切手に使用された着色剤を特定します。

i-Raman EX®は、1064nmレーザーを搭載したポータブルラマン装置です。i-Raman EXは、785nmレーザーでは圧倒的に多いインクの蛍光発生を最小限に抑えることができるため、本研究で使用します。レーザーの出力を1%まで下げられることでサンプルの焼き付きを防止し、ラマンビデオ顕微鏡システムで細部を分析する機能を備えています。これらの特徴により、i-Raman EXは文化財研究において有用で非破壊的なツールとなっています。

方法:

BAC151 ラマンビデオ顕微鏡をつなげた i-Raman EX を用いて、歴史的な封筒上の3つの領域を分析しました (図 1)。サンプルをラマンビデオ顕微鏡ステージ上に置き、50倍の顕微鏡対物レンズで焦点を合わせました (図 2a)。この対物レンズは作動距離 3.68mm、レーザービームスポットサイズ 42 μ m です。レーザー出力は最大出力の 3%~5% (9.9~16.5mW) の間に設定し、積分時間は 30~60 秒の間に設定しました。等しい積分時間のダークスキャンを取り、測定値から差し引きました。BWSpec®ソフトウェアで取得したスペクトルを、同定のために堅牢なスペクトルライブラリを持つ BioRad 社の KnowItAll ソフトウェアで解析しました。

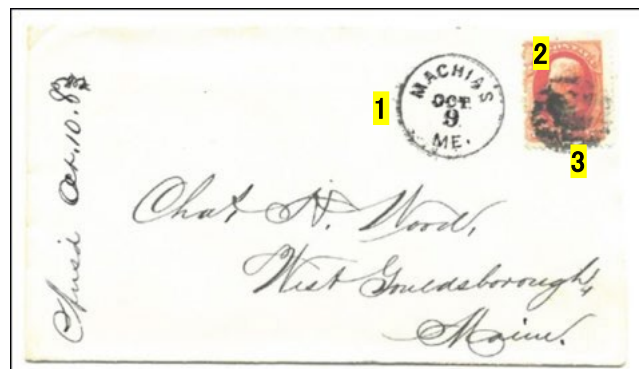


図1 3つの未知のインク領域を持つ歴史的な封筒

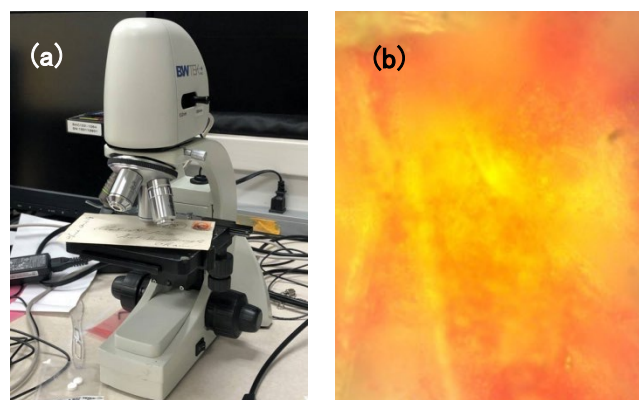


図2 (a) ラマンビデオ顕微鏡ステージ上のインクサンプル、および (b) 50倍率の領域2の赤インクの画像

結果:

図 2b は、50 倍対物レンズで撮影されたサンプル領域 2 からの画像を示しています。ラマンビデオ顕微鏡システムによる i-Raman EX は、3つの未知の歴史的インクサンプルについてピークを識別し同定しました。図 3a は、エリア 1 から取得されたラマンスペクトルを示します。約 1300 cm^{-1} と 1590 cm^{-1} でのブロードピークは、カーボンブラックインクの D と G バンドに対してそれぞれ一致しています。領域 3 から取得したスペクトルもカーボンブラックインクと一致しました。図 3b は、領域 2 のインクから取得されたスペクトルを示します。252 cm^{-1} と 344 cm^{-1} の鋭いピークは、硫化水銀を含む鉱物から作られたヴァーミリオン、明るい赤色顔料のラマンシグナルと一致します。838 cm^{-1} の弱いブロードピークは、クロム酸鉛 (II) からできた黄色顔料のクロムイエローと

一致します。クロムイエローが混ざっているため、ヴァーミリオンだけから予想されるよりもわずかにオレンジがかった色合いの切手になっていると推測されます。結果はBioRad社のKnowItallソフトウェアを用いて確認しました。ソフトウェアは、各スペクトルのhit quality index (HQI) を計算し、ライブラリスペクトルに対するサンプルスペクトルの相関を表します。HQI100は完全一致を意味します。表1に、未知のサンプルのソフトウェア計算の結果を示します。領域1からのスペクトルはHQI93.14でカーボンブラックにマッチし、領域2からのスペクトルはHQI97.05でヴァーミリオンにマッチし、その後の混合物分析でクロムイエローも特定されました。領域3からのスペクトルもHQI98.29でカーボンブラックにマッチしました。

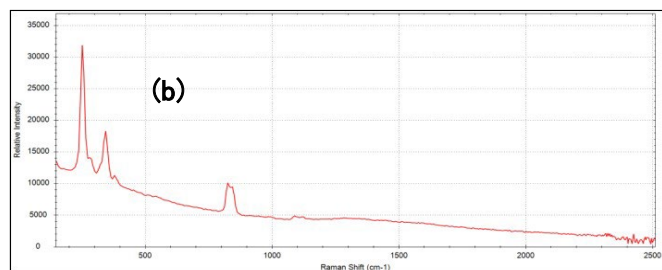
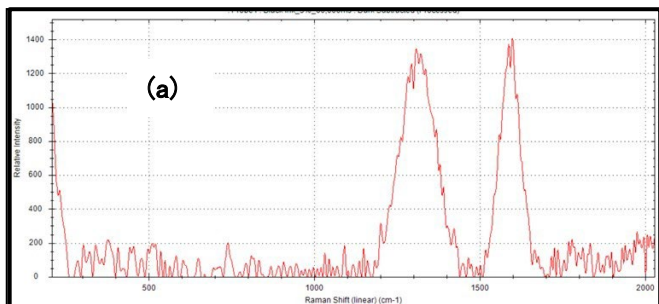


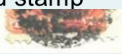


図3. (a) カーボンブラック (バックグラウンド補正) と一致する領域1から収集したスペクトル; (b) 朱色およびクロムイエローと一致する領域2から収集したスペクトル

表1 歴史的インクサンプルのBioRad社ソフトウェア計算の結果

Sample	BioRad result	HQI
	Carbon black	93.14
	Vermilion (w/ chrome yellow)	97.05
Black ink over red stamp 	Carbon black	98.29

結論:

i-Raman EXは、貴重な文化財を非破壊で測定し、蛍光発生を最小化できる効果的なポータブルラマン装置です。本研究では、i-Raman EXは歴史的封筒上のインクを測定し、識別ピークが得られました。未知のサンプルスペクトルは、BioRad社のKnowItall Softwareを用いて同定しました。

執筆者:

Vanessa Mayle
Technical Content Specialist
B&W Tek, LLC

Christopher Kautz
Raman Applications Scientist
B&W Tek, LLC

Kristen Frano
Applications Manager
B&W Tek, LLC



本社 〒143-0006 東京都大田区平和島 6-1-1
東京流通センター アネックス 9F
TEL 03-4571-1745(SP部) FAX 03-3766-2080
大阪支店 〒541-0047
大阪市中央区淡路町 3-1-9 淡路町ダイビル 5階 502C
TEL 050-5050-9600 FAX 06-6232-2312
e-mail metrohm.jp@metrohm.jp