

みんなのデジタルリポジトリ

国立民族学博物館 学術情報リポジトリ National Museum of Ethnology

合成素材の分析・識別法に関する基礎研究： アルキド絵具を例として

メタデータ	言語: Japanese 出版者: 公開日: 2010-02-16 キーワード (Ja): キーワード (En): alkyd paints synthetic organic pigments PGC (pyrolysis-gas chromatography) THM (thermally assisted hydrolysis and methylation) 作成者: 園田, 直子 メールアドレス: 所属:
URL	https://doi.org/10.15021/00004143

合成素材の分析・識別法に関する基礎研究

——アルキド絵具を例として——

園 田 直 子*

Basic Study on the Analysis of Synthetic Materials in Museums:
PGC and THM Applied to the Characterization of Alkyd Paints
Containing Synthetic Organic Pigments

Naoko SONODA

Synthetic materials are now frequently used in everyday life, and it is not rare to encounter such materials in art, ethnologic or historical museums, not only as a part of the collection (for example, modern art or plastic tools), but also as a constituent of the products used for exhibition, storage, or conservation purposes.

In this article, taking alkyd paints as an example, we have tried to improve upon an analytical method which can procure a maximum of information about the nature of the medium and that of the synthetic organic pigments possibly present, from a minimally small sample. Two chromatographic techniques were experimented with and compared: PGC (Pyrolysis-Gas Chromatography) and THM (Thermally assisted Hydrolysis and Methylation).

The results showed that these two techniques complement each other. A first analysis by PGC differentiates alkyd resins from other synthetic or natural products, and at the same time, it can detect a number of synthetic organic pigments (especially azo ones). Then, a complementary analysis by THM will give more accurate information about the constituents of the alkyd resins, that is to say, the nature of the

* 国立民族学博物館第5研究部

Key Words : alkyd paints, synthetic organic pigments, PGC (pyrolysis-gas chromatography), THM (thermally assisted hydrolysis and methylation)

キーワード : アルキド絵具, 合成有機顔料, 熱分解ガスクロマトグラフィー, 反応熱分解を利用した (TMAH 共存下における) 熱分解ガスクロマトグラフィー

polyhydric alcohol, polybasic acid, and drying oil or fatty acids. It is interesting to note that, with both techniques, the presence of organic or inorganic pigments does not affect the characterization of an alkyd medium.

We expect to develop and apply, in the future, this analytical protocol to the characterization of synthetic materials generally encountered in museums, considering that PGC is a rapid and efficaceous method for the characterization of thermoplastic resins and some synthetic organic pigments, and THM for the characterization of resins which cannot be easily analysed by PGC.

はじめに	3.2. ガスクロマトグラフィー
1. アルキド絵具	4. 熱分解ガスクロマトグラフィーによる分析
1.1. アルキド樹脂の概要	4.1. アルキドメediumの分析
1.2. 合成有機顔料の概要	4.2. アルキド絵具の分析
2. 分析・識別法	5. TMAH 共存下における熱分解ガスクロマトグラフィーによる分析
2.1. 熱分解ガスクロマトグラフィー	5.1. アルキドメediumの分析
2.2. TMAH 共存下における熱分解ガスクロマトグラフィー	5.2. アルキド絵具の分析
3. 今回使用した実験条件	6. 考察および今後の課題
3.1. 熱分解および反応熱分解	

はじめに

19世紀、そしてとくに20世紀になって開発された合成の新しい素材は、われわれの日常生活で広く使用され、今世紀の物質文化を形成する素材として重要な位置を占めている。民族資料にも合成樹脂製品があらわれる一方、博物館や美術館における展示具、あるいは保存・修復に使用されるコーティング剤、接着剤、固着剤としての需要もごく一般的になってきた。

博物館資料の保存を考えると、まず問題になるのは「資料が何でできているか」ということであるが、そのためには素材の正確な同定（分析）が必要になってくる。また保存・修復に使用される材料は物理・化学的变化はもとより視覚的にも長期にわたる安定性や安全性が求められるため、この場合も使用する物質が「何でできているか」ということが際めて重要になる。しかし博物館資料を調査の対象とするかぎり、

試料はごくごく微量しか得られないことが通例であることを念頭に、なるべく汎用的に使用できる分析法および実験条件を設定しておかなければならない。その意味において、微量の試料しか必要とせず、そしてガス化できればどのような形態の試料でも取り扱うことのできる熱分解ガスクロマトグラフィーは最適な方法のひとつといえる。

ここでは絵画用絵具を含む塗料一般に広く使われているアルキド絵具をとりあげ、今までほとんど検討の対象になっていなかった無機・有機の顔料の存在¹⁾を考慮にいれながら、通常の熱分解ガスクロマトグラフィー、並びにあらたに注目を集めている反応熱分解を利用する熱分解ガスクロマトグラフィーのひとつ、TMAH 共存下における熱分解ガスクロマトグラフィーの両方の可能性を追究していく。最終的には、アルキド絵具にとどまらず博物館や美術館で遭遇する新しい素材一般に通用する分析・識別法のプロトコールを見いだすための基礎研究としたい。

1. アルキド絵具

1.1. アルキド樹脂の概要

アルキド樹脂とは多価アルコール alcohol と多塩基酸 acid の縮合重合²⁾ によってできた樹脂の総称で、ポリエステル樹脂の一種である。もっともよく使用されている多価アルコールはグリセリン、多塩基酸は無水フタル酸である。このふたつの縮合でできた樹脂が一番簡単なアルキド樹脂といえるが、このような樹脂は塗料として使用するには脆く硬すぎる上、通常の有機溶剤に溶けない欠点 [NYLEN *et al.* 1965] がある。そこで三番目の成分を加えることでこの欠点を改良することがおこなわれる。現在、ニスや絵具の素材として使用されている乾性アルキド樹脂の主要成分は次のようなものである [GRANDOU *et al.* 1966] [HORIE 1987]。

- ・多価アルコール：グリセリンまたはペンタエリスリトール
- ・多塩基酸：各種フタル酸、とくにオルトフタル酸あるいはイソフタル酸
- ・乾性油³⁾ あるいは脂肪酸

1) 専門家用絵具に含まれている合成有機顔料を熱分解ガスクロマトグラフィーを用いて分析した例としては、[SONODA 1987] [SONODA *et al.* 1993] がある。

2) 高分子（分子量の非常に大きい分子）を合成する反応のひとつ。縮合（二個以上の分子間で簡単な化合物を分離してできる結合）の繰り返しによる高分子化をさす。アルコールと酸から水が分離して縮合生成するのがエステルで、多価アルコールと多塩基酸の場合は縮合重合してポリエステルが生成する。

3) 乾性油は、化学的にみると脂肪酸とグリセリンのエステルである。

いふなれば完全な合成樹脂というより、乾性油で変性した合成樹脂といえる。

下記にアルキド樹脂の開発に関係深い事項の略年表 [GRANDOU *et al.* 1966] をあげてみたが、周辺領域の工業や科学の発展をよくあらわしている。構成成分の同定をとおして、調査の対象とするアルキド樹脂が使用された年代を推定することもできるであろう。

- 1901 グリプタル樹脂 (フタル酸グリセリン)
- 1914 グリプタル樹脂の脂肪酸 (オレイン酸) による変性
- 1914 グリプタル樹脂のヒマシ油による変性
- 1916 蒸気法による無水フタル酸
- 1920 セルローズ系ニスにおけるアルキド樹脂の使用
- 1927 アルキド樹脂の乾性油による変性
- 1932 アルキド樹脂とフェノール・ホルマリン樹脂との共縮合
- 1937 ペンタエリスリトールの工業生産開始
- 1938 アルキド樹脂とウレア・ホルマリン樹脂との共縮合
- 1942 スチレン変性アルキド樹脂
- 1947 合成グリセリン
- 1956 イソフタル酸の工業生産開始

アクリルやアルキドなどの合成樹脂は1930年代から塗料の素材として使用されている。なかでも今日、アルキド樹脂の需要は非常に高い。塗料の総生産量のおおよそ三分の二を合成樹脂系の塗料がしめ (表 1 a), そのうちの約三分の一がアルキド樹脂系である (表 1 b) [通商産業大臣官房調査統計部 (編) 1992, 1995]。従来の油あるいはコパールニスの代替品として木材用ニスに使用されることもある [MILLS *et al.* 1987] とともに、シルクスクリーン用のインクとしての用途も多い [森田 1986]。

絵画用には20世紀の中頃から使用が始まった。1950年代に、「リクイン」liquin, 「ウィンジェル」wingel, 「オレオパスト」oleopasto (いずれもウインザー・アンド・ニュートン Winsor & Newton 社) の商品名で三種のアルキドメディウムが、油絵具の補助剤として市販されたのである。製造会社のパンフレット [WINSOR & NEWTON 年月日不詳a] によると、いずれもペンタエリスリトールと無水フタル酸のアルキド樹脂であり、違いはペーストのかたさという。「リクイン」はもっとも流動的であり、「ウィンジェル」は揺変性⁴⁾があり、「オレオパスト」は厚塗りにむくという特徴がある。

4) チキソトロピーともいう。かき混ぜることなどによってゲルが流動性のあるゾルに変わり、放置しておくとな元のゲルに戻る性質をさす。

表1 a. 塗料の品種と生産構成比（単位千トン，数字の単位未満は四捨五入）
[通商産業大臣官房調査統計部（編） 1992, 1995]

品種	1991	1992	1993	1994	1995
塗料	2115	2062	1955	2006	1992
[内訳]					
・油性塗料	16	14	12	12	10
・ラッカー	45	41	37	36	35
・電気絶縁塗料	44	40	40	44	46
・合成樹脂塗料	1459	1434	1355	1382	1371
（溶液系塗料	954	931	859	875	862）
（水系塗料	382	374	363	373	376）
（無溶液系塗料	123	129	132	133	131）
・無機質塗料	9	8	8	9	10
・その他の塗料	65	59	53	51	48
・シンナー	438	427	415	436	435
・関連製品	36	36	32	34	35

表1 b. 合成樹脂塗料の品種と生産構成比（単位千トン，数字の単位未満は四捨五入）
[通商産業大臣官房調査統計部（編） 1992, 1995]

品種	1991	1992	1993	1994	1995
合成樹脂塗料	1459	1434	1355	1382	1371
[内訳]					
・溶液系塗料	954	931	859	875	862
（アルキド樹脂系ニス・エナメル	64	60	54	55	53）
（アルキド樹脂系調合ペイント	78	76	69	68	63）
（アルキド樹脂系さび止めペイント	92	88	79	76	76）
（アミノアルキド樹脂系	165	152	131	129	127）
（ビニル樹脂系	34	34	30	28	25）
（アクリル樹脂系・常温乾燥	84	80	80	83	82）
（アクリル樹脂系・焼付乾燥	57	55	49	48	50）
（エポキシ樹脂系タールエポキシ型	23	24	26	26	25）
（エポキシ樹脂系ニス・エナメル	88	90	85	90	91）
（ウレタン樹脂系・一液型	8	8	7	8	8）
（ウレタン樹脂系・多液型	99	102	98	111	115）
（不飽和ポリエステル樹脂系	29	28	26	25	26）
（塩化ゴム系	17	17	17	15	15）
（船底塗料	19	20	17	16	16）
（そのほか	89	89	84	89	84）
・水系塗料	382	374	363	373	376
・無溶剤系塗料	123	129	132	133	131

これらの補助剤を油絵具に添加することで、油絵具はより流動的になり扱いやすくなる。また乾燥も促進される。乾いたのち形成される絵具の膜もより丈夫で柔軟になるため、ひび割れもおこりにくい。

その後、同絵具製造会社はメディウムだけでなく、アルキド絵具 [WINSOR & NEWTON 年月日不詳 b] そのものの市販を開始した。1976年に英国で販売し、一年後にアメリカで売り出している。アルキド絵具は従来の油絵具に比べると乾燥が早い⁵⁾ ため、塗った約一時間後には重ね塗りができる。分散液系のアクリル絵具やビニル絵具⁶⁾ と異なり、乾いた後もしばらくもとの溶剤に可溶なため（乾燥が溶剤の蒸発によるもので、樹脂の重合があまり進まないまでの間）、絵具の微妙な混ぜ合わせが可能で油絵具に似た効果がだせる。完全に乾燥した後は、もとの溶剤に溶けない丈夫な絵具層を形成する。

つけ加えると今日では、少量（5%程度）のアルキド樹脂を油絵具に混入し油絵具の乾燥を調節することもおこなわれている。また、速乾性にするための市販のメディウムに含まれていることもある [森田 1986]。

1.2. 合成有機顔料の概要

ものに色を与える物質を総称して色材とよび、大きく染料系と顔料系とに分けられる。このふたつの違いは前者が展色剤⁷⁾ に溶解してしまうのに対し後者は溶解せずに分散している点にある。色材の歴史は、19世紀半ば、化学の発展に伴い大きな転換期をむかえ、様々な合成のものが生まれた。なかでも有機顔料の台頭はめざましい。そのうち今日、塗料に使用されているのは主として、ニトロソ系、アゾ系、フタロシアニン系、オキサジン系、アントラキノン系、キナクリドン系などであり、中でもアゾ系の顔料が圧倒的に多い [日本顔料技術協会(編) 1989] [ホルベイン工業技術部(編) 1991] [園田 1995]。アゾ系顔料はジアゾ成分とカップリング成分とよばれるふたつの成分でできており、その組み合わせ次第で黄色、オレンジ色、赤色におよぶ色帯域の多種多様な色調が随意にできるからである。

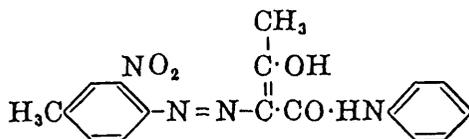
5) 油絵具は、乾性油が空気中の酸素と結びつくことで、ゆっくりと化学的に固化乾燥していく。アルキド絵具の乾燥のメカニズムも同様だが、構成成分の一部が最初から重合し、すでに高分子になっているため、乾燥時間が短縮される。

6) 現在、専門家用に市販されているアクリル絵具やビニル絵具の大半は分散液である。分散液では合成樹脂の小さな固体が水中に浮遊している状態にある。水が蒸発すると、合成樹脂の粒子が互にくっつきあって塗膜を形成する。合成樹脂はもともと水に溶けていたわけではないので、乾燥後の塗膜は水に溶けない。

7) 塗料の成分のうち、顔料以外のものをさす。

顔料名は化学物命名法によるのが正式であるが、合成有機顔料の場合はとくに長くなり、非常に分かりにくい。そこで一般的に用いられるのが、色材の総合的な便覧として世界的に知られるカラーインデックス [THE SOCIETY OF DYERS AND COLOURISTS, THE AMERICAN ASSOCIATION OF TEXTILE CHEMISTS AND COLORISTS 1956, 1975, 1982] の表記方法である。この表記方法はふたつの部分に分けられる。ひとつは登録の名称であり、これによってどのような色なのかが分かる。構造番号からは、そのものがどのような化学成分であるのかが明らかになる。表2にカラーインデックスの構造番号の分類を示す。

ひとつ例をあげると、化学式では 2-Nitro-*p*-toluidine→Acetoacetanilide



となるこの顔料は、カラーインデックスの表記方法を用いると Pigment Yellow 1 (PY1) C.I.11680 である。Pigment Yellow ということから黄色の顔料であることが分かる。そして番号が11000から19999までの間にあることから、種類としてはモノアゾ系の顔料であることが分かる。

カラーインデックスによる表記方法は、複雑な化学式を有する合成有機顔料を特定するにはとくに便利である。絵具のラベルにこの表記方法を用いることも広まってきた。本稿でも合成有機顔料の特定にはこの表記方法を用いることにする。

2. 分析・識別法

2.1. 熱分解ガスクロマトグラフィー

クロマトグラフィーは混合物を単一物質に分けていく分析・識別方法のひとつである。このうち試料をガス化して分離分析する方法をとくにガスクロマトグラフィーとよんでいる。ガス化しにくい試料の場合には、前もって化学的な処理をして揮発性の高い物質に変えたり、不活性ガスの中で瞬間的に高温加熱したりする。後者のように試料を熱で分解し、そのときに生成する物質をガスクロマトグラフィーという手段を用いて分離分析していく方法が熱分解ガスクロマトグラフィーである。

ガスクロマトグラフィーの原理は次のようになる。装置としては、ポンプ、試料気

化室，カラム，検出器が直列に並んでいる（図1）。熱分解ガスクロマトグラフィーの場合には，熱分解装置が試料気化室の前にくる。気化室に注入された試料（もしくは熱分解で生成した物質）は，装置に接続したポンペから送られてくる不活性のキャリアガスに押し流され，カラムとよばれる細長い管の中を通っていく。試料を構成する各成分は，カラムの内壁にコーティングされている固定相液体への親和性がそれぞれ異なるため，カラムを通過する時間に差が生じる。カラムからでてくる各成分を検出器で検出し，その量を時間とともに記録計に記録する。この記録したものをクロマトグラム（熱分解生成物の場合は，通常，パイログラム）とよぶ [河合 1987]。

試料を注入してから構成成分のピークの頂点があらわれるまでの時間を保持時間とよび，実験条件が一定であれば，その成分を特徴づける目安となる。未知の試料で

も，その保持時間を，同条件で分析した既知の標準試料の保持時間と比較することで，それが何であるかが推測できる。保持時間はさまざまな因子（カラムの長さ，固定相液体の種類や膜厚，キャリアガスの流速，カラムの入っている恒温槽の昇温プログラムなど）によって左右される。このため分析する試料の種類に応じた実験条件を設定すること，そして一度設定した実験条件は厳守することが再現性のあるデータを得る上で重要である。なお検出器として質量分析器を用いると，ピークの保持時間のみならずイオン質量がわかるので，同定はより確実になる。

表2 カラーインデックスの構造番号一覧表

構造番号	顔料の種類
10000-10299	ニトロソ
10300-10999	ニトロ
11000-19999	モノアゾ
20000-29999	ジスアゾ
30000-34999	トリスアゾ
35000-36999	ポリアゾ
37000-39999	アゾイック
40000-40799	スチルベン
40800-40999	カロテノイド
41000-41999	ジフェニルメタン
42000-44999	トリアリルメタン
45000-45999	キサントゲン
46000-46999	アクリジン
47000-47999	キノリン
48000-48999	メチンとポリメチン
49000-49399	チアゾール
49400-49999	インダミンとインドフェノール
50000-50999	アジン
51000-51999	オキサジン
52000-52999	チアジン
53000-54999	硫化染料
55000-55999	ラクトン
56000-56999	アミノケトン
57000-57999	ヒドロキシケトン
58000-72999	アントラキノ
73000-73999	インジゴイド
74000-74999	フタロシアニン
75000-75999	天然系
76000-76999	酸化染料
77000-77999	無機系

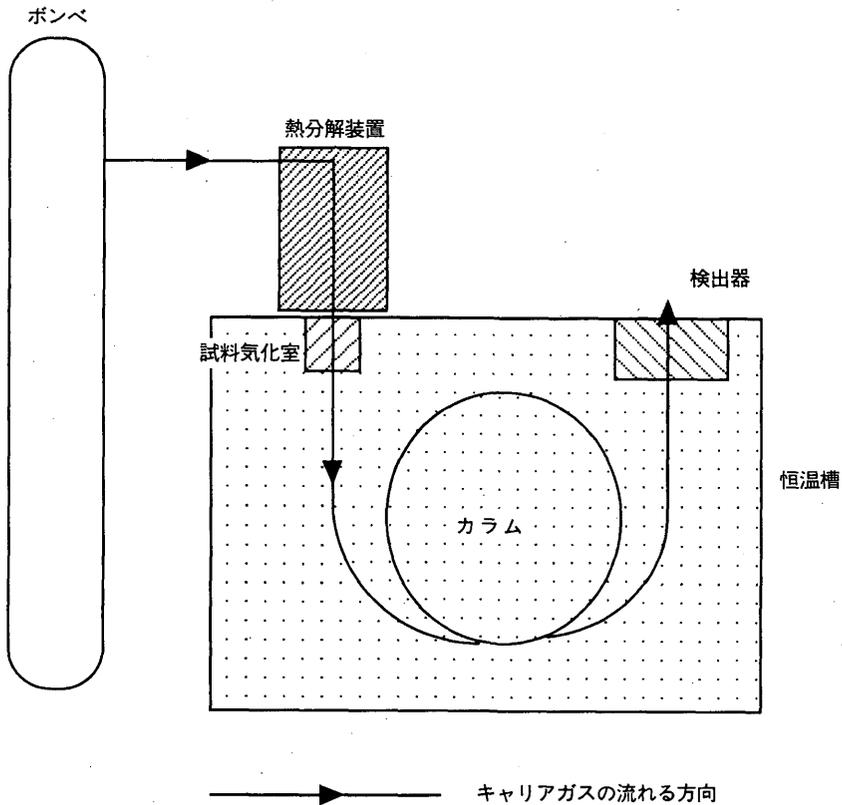


図1 使用した装置の概略図

熱分解ガスクロマトグラフィーは、高分子化学、生化学、有機地質学、法化学、食品科学、環境科学をはじめ、各種工場でのルーチン的な品質管理・検査に広く使用されている。合成高分子の定性・組成分析法として1954年頃から使用されており、とくに最近になってからの関連機器の開発や改良はめざましい。

この方法を初めて博物館資料の調査に応用したのは、おそらくブリーク Breek とフロンチェス Froentjes [BREEK *et al.* 1975] である。ファン・マーヘレン Van Meegeren の描いたフェルメール Vermeer やピーテル・デ・ホッホ Peter de Hoogh の贋作が問題になったとき、ファン・マーヘレンのアトリエに残っていた樹脂と、問題になっている絵画に使用されている樹脂のいずれもが20世紀に発明された合成樹脂であることを分析をとおして証明し、贋作と贋作製作者を科学的に結びつけた。

保存・修復に使用されている合成樹脂の分析例としては、ド・ヴィット De Witte

らのパラロイド Paraloid B72 (文化財の修復に広く使用されているアクリル樹脂) の旧タイプと新タイプの分析 [DE WITTE *et al.* 1978], ド・ヴィットとテルフ Terfve の合成のニスや絵具, 接着剤に含まれている可塑剤の分析 [DE WITTE *et al.* 1982] があげられる。

熱分解ガスクロマトグラフィーを博物館の資料調査に応用した事例は, 1989年にシェドリンスキー Shedrinsky らがまとめている [SHEDRINSKY *et al.* 1989b] ので参考になる。

フランス博物館科学研究所 Laboratoire de Recherche des Musées de France では1980年代後半から, 絵画材料として使用されている合成樹脂 (アクリル樹脂, 酢酸ビニル系樹脂, ケトン樹脂など) のいずれでも分析が可能な汎用的な実験条件を検討している [SONODA 1987] [SONODA *et al.* 1990] [園田 1991]。欧米では必要が認められれば絵画から絵具を一部採取して調査することが許されるが, その量は当然のことながら極微量であるため, 一般に広く使用されている素材であればどのようなものでも同定可能な実験条件を設定しておく必要があるためである。専門家用絵具の分析をとおして, 合成の顔料のうち種類がもっとも豊富で, 専門家用絵具にも多種類含まれているアゾ系の顔料の場合は樹脂との同時検出が可能であることも分かり [SONODA 1987] [SONODA *et al.* 1993], 近代絵画の技法や修復に関する調査に熱分解ガスクロマトグラフィーが応用されるようになってきた [RIOUX *et al.* 1989] [SONODA *et al.* 1993]。

2.2. TMAH 共存下における熱分解ガスクロマトグラフィー

しかし熱分解ガスクロマトグラフィーで全ての合成素材の分析・識別が可能というわけではない。たとえば熱分解しにくいもの, あるいは熱分解によって非常に極性の高い物質を生成してしまうようなものには, この方法は適していない。またアルキド樹脂のように熱分解すると数多くの物質を生成してしまうものは, 分析結果の解析が困難である。

試料の処理方法としてここ数年注目されているものに反応熱分解がある。反応熱分解とは, 試料と誘導体化試薬を共存させることによって熱分解と同時に (あるいは前後して) 化学反応をおこさせる方法である。他の余分な実験手順を必要とせず熱分解装置内で反応をおこさせることができるため, 試料のロスおよびコンタミネーションの危険が少ないという利点がある [KOSSA *et al.* 1979]。代表的な誘導体化試薬に水酸化テトラメチルアンモニウム (TMAH) がある。熱分解のときに試料と TMAH を

共存させると、加水分解とメチル誘導体化がおこるといわれている [CHALLINOR 1994]。熱分解生成物が単にメチル誘導体化するというわけではない。

反応熱分解を利用した熱分解ガスクロマトグラフィーは、1989年にチャリノー Challinor によって効果的な誘導体化試薬の添加方法が提唱（分析対象：ポリエステル、フェノール系接着剤、各種添加剤）[CHALLINOR 1989] されてから大いに広まった。その後、各種の合成樹脂（建物用アルキド樹脂 [CHALLINOR 1991a]；ポリエステル、UV 吸収剤、フェノール・ホルマリン樹脂、脂肪酸、ワックス、灯油、蛋白質 [CHALLINOR 1991b]；コロホニウムを含む合成樹脂 [CHALLINOR 1993]）の組成分析に適用されている。

アンダーソン Anderson らやハーデル Hardell は天然樹脂 [ANDERSON *et al.* 1991] [HARDELL 1993]、キアバリ Chiavari らは絵具の展色剤（卵黄、卵白、リンシード油、ニカワ、カゼイン）[CHIAVARI *et al.* 1993] の分析に同方法を用いている。また、ブーン Boon らは地塗り層の分析に最近応用した [BOON *et al.* 1996]。

また、木材の分析にも同方法が応用され始めている（針葉樹、ヨーロッパ産広葉樹、オーストラリア産ユーカリ [CHALLINOR 1995]；ダグラス杉のリグニン [McKINNEY *et al.* 1995]；竹、マツ、ブナのリグニン [MARTIN *et al.* 1995]）。

表 3 に、本稿に関連する、熱分解ガスクロマトグラフィー、および、反応熱分解を利用した熱分解ガスクロマトグラフィー関係の論文をまとめた。

3. 今回使用した実験条件

3.1. 熱分解および反応熱分解

熱分解装置はエス・ジー・イー SGE 社のパイロジェクター II 型を、熱分解および反応熱分解の両方に用いた。

試料の形態は、塗膜状（樹脂、絵具の場合）あるいは粉状（顔料の場合）の二とおりである。いずれの形態でも石英製の毛細管（長さ 50 mm、内径 0.53 mm）を使用し、熱分解ガスクロマトグラフィーの場合は試料のみ、TMAH 共存下における熱分解ガスクロマトグラフィーの場合は試料と試薬（TMAH 25%水溶液）を毛細管の中に入れる。毛細管は試料ごとに新しいものを使用している。

試料を入れた毛細管を熱分解装置の上部にとりつけた試料ホルダーの先端にとりつける。試料ホルダーを上にはきあげた状態（図 2 a）では毛細管は常温部分にある。

表3 熱分解ガスクロマトグラフィー, および反応熱分解を利用した熱分解ガスクロマトグラフィーによる分析例

分析の対象となつたもの	文献 熱分解ガスクロマトグラフィー	反応熱分解を利用した熱分解ガスクロマトグラフィー
〈天然の素材〉 油脂	Stolow <i>et al.</i> 1973 Rogers 1976 Carbini <i>et al.</i> 1994	Chiavari <i>et al.</i> 1993
天然樹脂	Stolow <i>et al.</i> 1973 Rogers 1976 Shedrinsky <i>et al.</i> 1987/88 Shedrinsky <i>et al.</i> 1993 Chiavari <i>et al.</i> 1995	Anderson <i>et al.</i> 1991 Hardell 1993
卵	Stolow <i>et al.</i> 1973 Rogers 1976 Carbini <i>et al.</i> 1994	Chiavari <i>et al.</i> 1993
ゼラチン, ニカワ	Stolow <i>et al.</i> 1973 Rogers 1976	Chiavari <i>et al.</i> 1993
上記以外の蛋白質 またはアミノ酸	Chiavari <i>et al.</i> 1992 Boon <i>et al.</i> 1987	Challinor 1991b Chiavari <i>et al.</i> 1993
ガム	Stolow <i>et al.</i> 1973 Derrick <i>et al.</i> 1990	
ワックス	Shedrinsky <i>et al.</i> 1989a	Challinor 1991b
絵画からのサンプル	Stolow <i>et al.</i> 1973	Boon <i>et al.</i> 1996
木材		Challinor 1995 Martin <i>et al.</i> 1995 McKinney <i>et al.</i> 1995
考古資料	Chiavari <i>et al.</i> 1991 Shedrinsky <i>et al.</i> 1991	
〈合成の素材〉 合成樹脂	Breek <i>et al.</i> 1975 De Witte <i>et al.</i> 1978 De Witte <i>et al.</i> 1982 Challinor 1983 Sonoda 1987 Sonoda <i>et al.</i> 1990 園田 1991 Mestdagh <i>et al.</i> 1992 Shedrinsky <i>et al.</i> 1993	Challinor 1989 Challinor 1991a Challinor 1991b Challinor 1993
可塑剤, 添加剤	De Witte <i>et al.</i> 1982	Challinor 1989 Challinor 1991b
合成有機顔料, 絵具	Sonoda <i>et al.</i> 1993	
絵画からのサンプル	Breek <i>et al.</i> 1975 Sonoda <i>et al.</i> 1993	

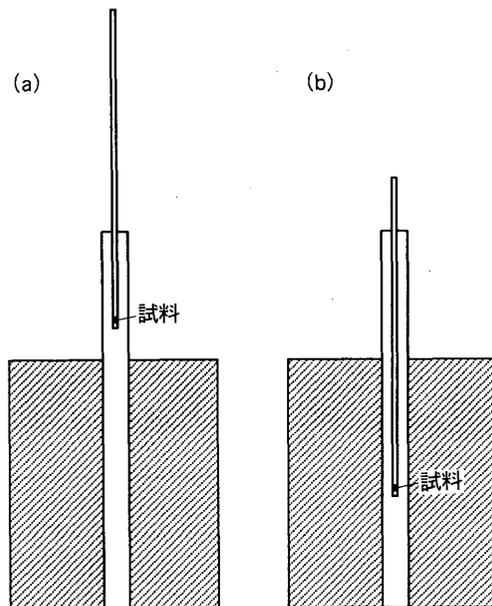


図2 熱分解装置の概略図

分析開始と同時に試料ホルダーを下におすと、毛細管は熱分解装置内の石英ライナーの中央部分にはいり(図2b)、あらかじめ設定した熱分解(あるいは反応熱分解)温度に一瞬のうちに加熱される。

熱分解は、今までの実験条件 [SONODA 1987] [SONODA *et al.* 1990] [園田 1991] [SONODA *et al.* 1993] と同じ 650°C でおこなった。反応熱分解の温度は、「リクイン」を例に予備実験を重ねた結果、未反応物の残らない最低温度ということで同じく 650°C とし、試薬の量はアルキド樹脂試料約 $5\sim 10\ \mu\text{g}$ に対し $1\ \mu\text{l}$ とした。

未反応物の有無を確認するため、試料を 650°C で通常の熱分解(あるいは TMAH 共存下での熱分解)した後、 800°C で再加熱する。その後、毛細管を取り出し、内部を実体顕微鏡で観察し、残渣があるか調べる。

3.2. ガスクロマトグラフィー

使用した装置はヒューレット・パッカード Hewlett & Packard 社、6890型のクロマトグラフである。検出器は水素炎イオン化検出器⁸⁾、キャリアガスはヘリウムを用い

8) カラムからでてくる各成分を水素炎中で燃焼させ、イオン化させる。このとき生じたイオン電流を増幅して記録する。有機化合物の検出には、水素炎イオン化検出器が最も一般的に使用される。

た。分析結果のデータ処理は、ベクトラ VL4 型のコンピュータを用い、ガスクロマトグラフ用ケミステーションを利用した。

キャピラリーカラムはクロムパック Chrompack 社の CPSil 8CB (フェニル 5%, ジメチルシロキサン 95%, 内径 0.32 mm, 固定相の膜厚 0.4 μm) を用いた。チャリノーは、これよりやや極性の強い DB-1701 (7% シアノプロピル, 7% フェニル, 86% ジメチルシロキサン) (J&W 社) を用いているが、この場合にはカラムの使用最高温度が低くなってしまふ。ここでは合成有機顔料の熱分解による分析を想定しているため、なるべく高温まで昇温できるように、微極性の固定相液体でコーティングしたカラムを選択したのである。カラムの全長は 30 m としたが、25 m の先に 5 m のカラムをつけることで、万が一カラムを汚染した場合は先の部分を付け替えられるように配慮した。今までの実験から、有機顔料の種類によっては熱分解ガスクロマトグラフィーで分析不可能であるだけでなく、顔料の微粉末が付着し装置を汚染する原因となる (おそらく熱分解される前に昇華⁹⁾ してしまうため) ことが考えられるからである。

実験条件を設定するにあたってカラムの分離効率をあらわす指標として用いられる HETP (理論段高さ) とキャリアガス流速との関係を調べたところ、キャリアガスの流速がおおよそ毎秒 14 から 36 cm のあいだ、すなわち毎分約 0.6 から 2 ml の間であれば分離効率がよいことが分かった。今回の実験条件では、温度に関係なくキャリアガスの流速は毎分 1 ml に設定している。

注入システムは、スプリット/スプリットレスである。スプリットレス方式を選択すると全量を注入できる利点があるが、スプリット方式の方が極微量の試料を再現性よく注入できる。ここではスプリット方式を用い、スプリット比は 1:30 とした。熱分解あるいは反応熱分解で生成する物質を速やかに試料気化室に導入するために、パルス注入モード (試料注入時から 30 秒間のみキャリアガスの圧力を 0.35×10^5 パスカルから 0.7×10^5 パスカルに倍増) を併用した。

熱分解あるいは反応熱分解で生成するさまざまな物質に対応できるよう、カラムの入っている恒温槽の昇温プログラムは次のようにした。40°C から 300°C まで毎分 10°C で昇温し、分析が終わるまで最終温度を保つ。試料気化室の温度は 290°C、検出器の温度は 300°C である。

この実験条件下において、通常、分析に有する時間は 30 分程度である。

基礎研究の段階では質量分析器は併用しておらず、ピークの同定は保持時間をもと

9) 物質が固相から液相を経ずに直接に気化することをさす。

におこなった（主要ピークの保持時間の平均値に対する相対誤差は、信頼率95%において、おおよそ0.1%であった）。

アルキド樹脂に由来するピークの同定は、すでに発表されている文献 [CHALLINOR 1989, 1991a] から生成が予測できる物質に関しては、その物質の標準試料を同じ実験条件下であらかじめ分析し、保持時間を測定した。すなわち、熱分解で生成する可能性のある無水フタル酸は、直接ガスクロマトグラフにかけて保持時間をもとめた。グリセリン、ペンタエリスリトール、各種フタル酸、アゼライン酸、そのほか代表的な脂肪酸から反応熱分解で生成する物質に関しては、これらの標準試料をTMAHとともに前もって分析し、あらわれるピークの保持時間をもとめた。

合成有機顔料の場合は、通常、熱分解あるいは反応熱分解のいずれでも複数のピークが検出されるが、それぞれが何に相当するのかがまだ分かっていない。顔料を特徴づけるにあたっては、既知の標準試料を前もって熱分解あるいは反応熱分解で分析し、そのとき得られた特徴的な複数のピークの保持時間と総合的に比較した。

4. 熱分解ガスクロマトグラフィーによる分析

4.1. アルキドメディウムの分析

三種類のアルキドメディウムを熱分解ガスクロマトグラフィーで分析した結果のバイログラムを図3に示す。

保持時間13.5分付近にあらわれる大きなピークは、オルトフタル酸系のアルキド樹脂の代表的な熱分解生成物として知られる無水フタル酸である [CHALLINOR 1983]。無水フタル酸より前にでる一連のピークは、いずれのバイログラムにも共通している上、その大半は油絵具のバイログラムにもみられるので、乾性油からの熱分解生成物と推測できる¹⁰⁾。三つのバイログラムを比較すると、一番顕著な違いは無水フタル酸以降にあらわれる後半のピークだが、それぞれが何に由来するのかが判明していない。

いずれのメディウムもオルトフタル酸系のアルキド樹脂であることは推測できるが、それ以上の詳しい同定は困難である。

10) 油絵具の熱分解ガスクロマトグラフィーによる分析に関しては、フランス博物館科学研究所でおこなわれた未発表の研究がある。

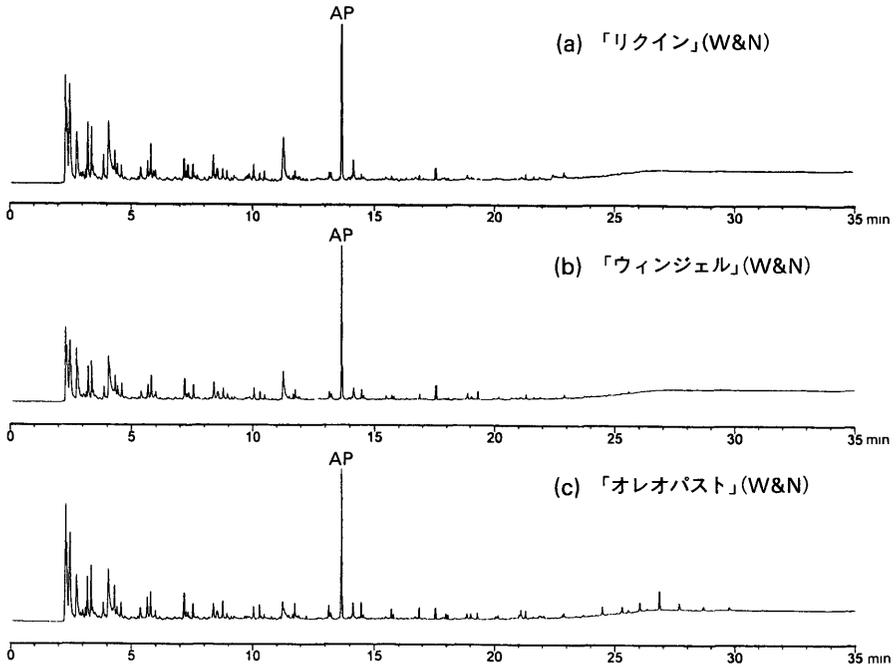


図3 アルキドメディウム（ウィンザーアンドニュートン）の熱分解ガスクロマトグラフィーによる分析

- (a) 「リクイン」の650°Cにおけるパイログラム
 - (b) 「ウィンジェル」の650°Cにおけるパイログラム
 - (c) 「オレオバスト」の650°Cにおけるパイログラム
- AP 無水フタル酸

4.2. アルキド絵具の分析

顔料が無機系のアルキド絵具は、今回熱分解ガスクロマトグラフィーによる分析の対象としてはいない。というのも今まで合成樹脂絵具を同じような実験条件で分析したところ、いずれの場合も展色剤は検出されるが、無機顔料の検出は不可能だったからである [SONODA 1987] [SONODA *et al.* 1993]。

有機顔料を含むアルキド絵具の場合、顔料の存在が展色剤の分析に影響を与えるだろうか。また、どこまで展色剤と有機顔料の同時検出が可能であろうか。この問いに答えるため、数あるアルキド絵具の中から、なるべく多くの種類の有機顔料が含まれるようにと選択したのが表4aの絵具である。

熱分解ガスクロマトグラフィーの結果をまとめてみる。

- (1) いずれのパイログラムにも共通しているピークは、展色剤であるアルキド樹脂

表4 分析の対象としたアルキド絵具（ウインザーアンドニュートン社）

絵具名	絵具に含まれている顔料の種類 (絵具会社のパンフレットより)
(a)有機顔料を含む絵具	
「ロンドンイエロー」	PY1(11680)
「パーミリオンヒュー」	PR3(12120)
「ロンドンレッド」	PR9(12460)
「パーマネントローズ」	PV19(46500) PR83(58000)
「コバルトバイオレットヒュー」	PR122(73915) PV23(51319)
	PW6(77891)
「ジオキサジンパープル」	PV23(51319)
「フタロシアニンブルー」	PB15(74160)
「セルリアンブルーヒュー」	PB15(74160) PG7(74260)
	PB29(77007) PW6(77891)
「フタロシアニングリーン」	PG7(74260)
「パーマネントグリーンライト」	PB15(74160) PY1(11680)
	PY3(11710) PW6(77891)
	PG23(77009) PG7(74260)
(b)無機顔料のみを含む絵具	
「カドミウムイエローライト」	PY37(77199)
「カドミウムオレンジ」	PO20(77199)
「ウルトラマリンダーク」	PB29(77007)
「コバルトブルー」	PB28(77346)
「ブルジャンブルー」	PB27(77510)
「ビリジアン」	PG18(77289)
「イエローオーカー」	PY43(77492)
「ランプブラック」	PBk6(77266)
「チタン白」	PW6(77891)

(図4～6の a) (展色剤のパイログラムは「チタン白」のパイログラムであらわした。この絵具に含まれているのは無機系の顔料のみであり、あらわれるピークは全て展色剤に由来する) のもので、それが大半をしめている。

(2) 一方、絵具によってはパイログラムに上記以外のピークがみられる。結論を先にいうと、それらは有機顔料の熱分解生成物である。

アゾ系の顔料を単独で分析すると、アゾ系アリラミン顔料である PY1 (図4 c) と PR9 のパイログラムには特徴的なピークがあらわれる。同様のピークは、それぞれ「ロンドンイエロー」と「ロンドンレッド」の絵具のパイログラムからも検出されている。このことからアゾ系アリラミンの顔料は熱分解によって特徴的な物質を生成すると同時に、これらの顔料がアルキド樹脂と共存している場合でも、両方の同時検出

が可能ということが分かる。すなわち絵具のピログラムは、展色剤（アルキド樹脂）のピログラムと顔料のピログラムを合わせたものとなる。アゾ系アリラミンの顔料は、別の顔料と混ぜられて使用されている場合でも検出可能であり、その好例が「パーマネントグリーンライト」の絵具である。絵具のピログラム（図4b）からは、展色剤であるアルキド樹脂（図4a）のみならず、アゾ系のPY1（図4c）とPY3（図4d）の二種類の黄色顔料、並びにフタロシアニンブルーPB15（図4e）が検出されている。

同じアゾ系顔料でもトルイジンレッドPR3の場合は異なる結果がでた。「パーミリオニオンヒュー」の絵具のピログラム（図5b）には展色剤（図5a）や顔料（図5c）に由来するもの以外のピークが検出される一方で、不足しているピークもある。この顔料は、今までの実験結果では熱分解ガスクロマトグラフィーで特徴づけが可能な顔料のひとつである。たとえば酢酸ビニル系絵具、フラッシュ Flashe の「オリエントレッド」（ルフラン・ブルジョワ Lefranc-Bourgeois 社）のピログラム（図5d）からは展色剤とPR3が同時検出されている。今の段階では、展色剤がアルキド樹脂の場合には、熱分解の際に展色剤と顔料との間で何らかの化学反応が起きているのではないかと推測している¹¹⁾。

フタロシアニンブルーPB15の存在は、ピログラム上では無水フタル酸のすぐ後にあらわれるピークによって明らかになる。この特徴的なピークは「フタロシアニンブルー」の絵具のようにフタロシアニンブルーが主成分のとき（図6b）のみならず、別の顔料と混合して使用されている場合でも、「セルリアンブルーヒュー」（図6c）や前述の「パーマネントグリーンライト」（図6d）の絵具の例が示すように検出可能である。

一方、ジオキサジンバイオレットPV23、アントラキノソレッドPR83、およびフタロシアニングリーンPG7の場合には、標準試料を単独で分析した場合には特徴的なピークがあるにもかかわらず、展色剤と混ぜると（すなわち絵具の状態）では検出不可能であった。この手の合成有機顔料は着色力が非常に強いので絵具には微量しか含まれていないことが原因ではないかと推測している。とりわけフタロシアニングリーンの場合には、650°Cおよび800°Cで熱分解をおこなっても相当量の残渣があったところから、熱分解もごく一部にかぎられている上、昇華もおこっていなかったと思わ

11) 「パーミリオニオンヒュー」の絵具にはPR3は含まれていないとも推測できる。しかし、PR3のTMAH共存下650°Cにおけるピログラム、そしてそれに続く800°Cのピログラムにあらわれる特徴的なピークが、「パーミリオニオンヒュー」を同条件で分析した場合にもあらわれることから、この絵具にはPR3が含まれていると現段階では考えている。

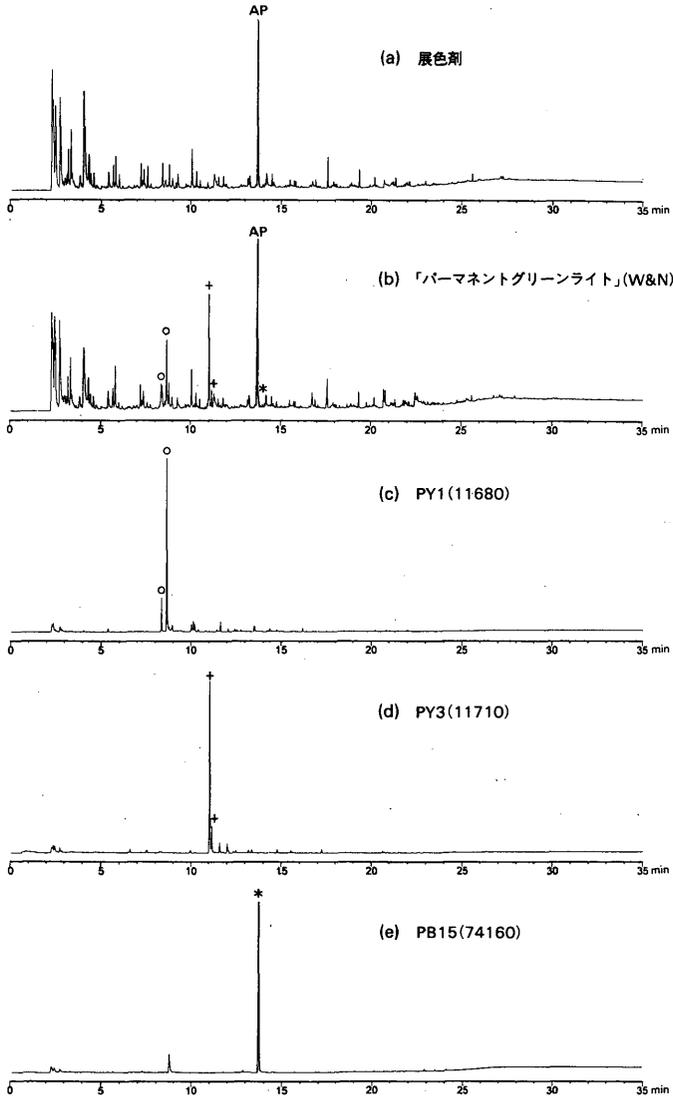


図4 アルキド絵具「パーマネントグリーンライト」(ウィンザーアードニュートン)の熱分解ガスクロマトグラフィーによる分析

- (a) 展色剤 (この場合は「チタン白」の絵具) の650°Cにおけるパイログラム
 - (b) 「パーマネントグリーンライト」の絵具の650°Cにおけるパイログラム
 - (c) アゾ系の黄色顔料 PY1 (11680) の650°Cにおけるパイログラム
 - (d) アゾ系の黄色顔料 PY3 (11710) の650°Cにおけるパイログラム
 - (e) フタロシアニンブルー PB15 (74160) の650°Cにおけるパイログラム
- AP 無水フタル酸
 ○ PY1 (11680) に由来するピーク
 + PY3 (11710) に由来するピーク
 * PB15 (74160) に由来するピーク

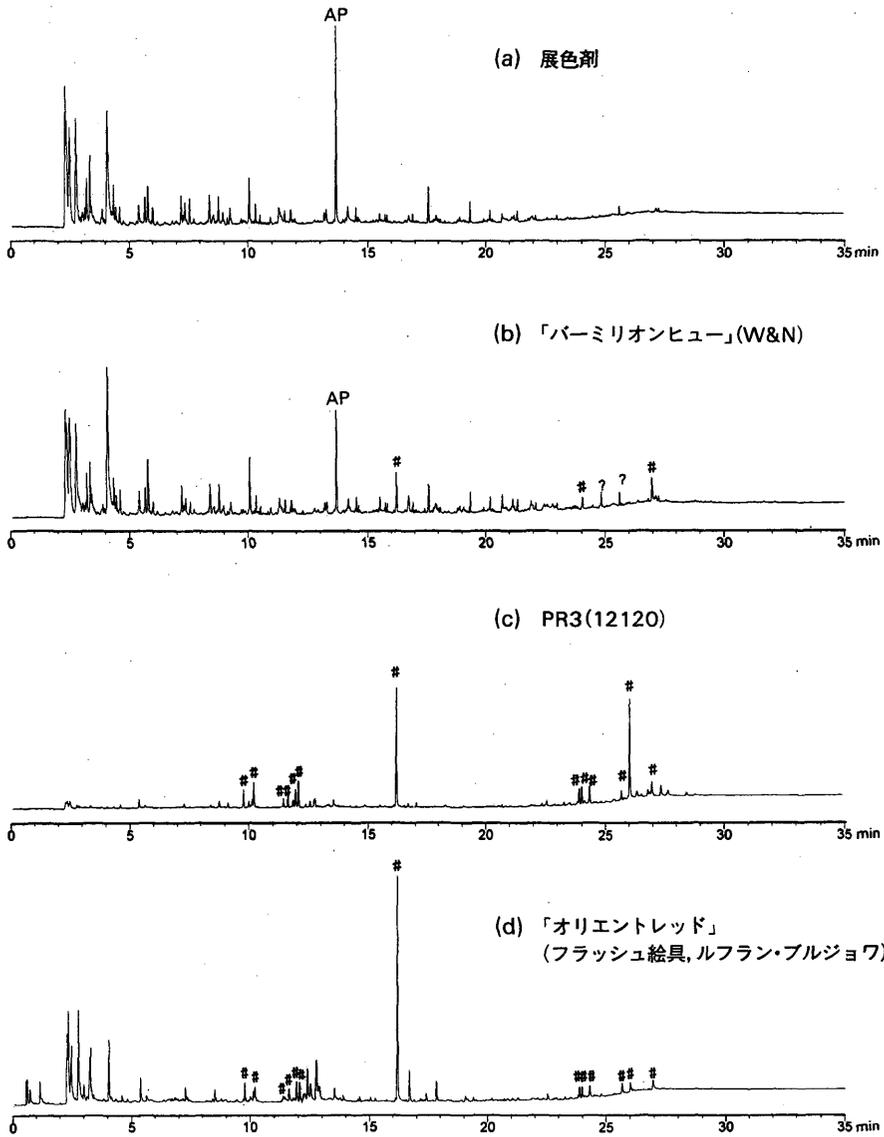


図5 アルキド絵具「パーミリオンヒュー」(ウィンザーアンドニュートン)の熱分解ガスクロマトグラフィーによる分析
 (a) 展色剤 (この場合は「チタン白」の絵具)の650°Cにおけるパイログラム
 (b) 「パーミリオンヒュー」の絵具の650°Cにおけるパイログラム
 (c) アゾ系の赤色顔料 PR3 (12120) の650°Cにおけるパイログラム
 (d) PR3 (12120) を含む別の絵具: 酢酸ビニル系絵具, フラッシュ「オリエントレッド」(ルフラン・プルジョワ)の650°Cにおけるパイログラム

AP 無水フタル酸
 # PR3 (12120) に由来するピーク

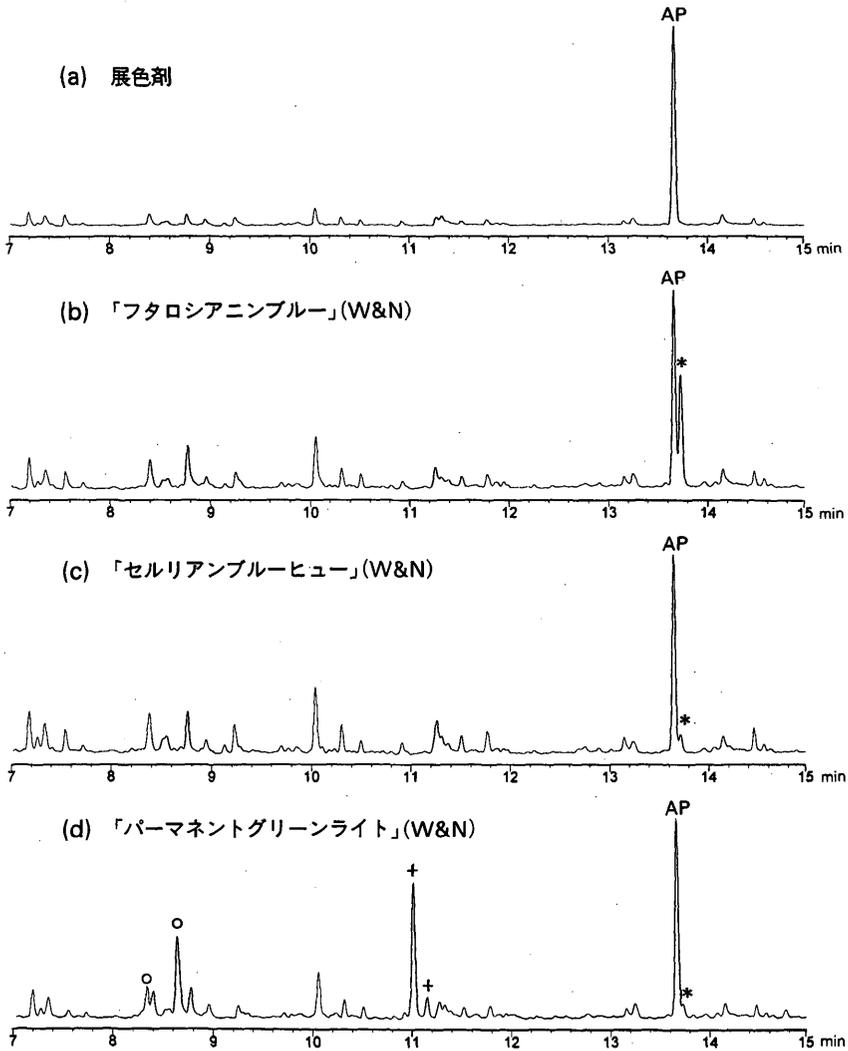


図6 フタロシアニンブルー PB15(74160) の熱分解ガスクロマトグラフィーによる検出
 (a) 展色剤 (この場合は「チタン白」の絵具) (ウィンザーアンドニュートン) の 650°Cにおけるパイログラム
 (b) 「フタロシアニンブルー」(ウィンザーアンドニュートン) の絵具の650°Cにおけるパイログラム
 (c) 「セルリアンブルーヒュー」(ウィンザーアンドニュートン) の絵具の650°Cにおけるパイログラム
 (d) 「パーマネントグリーンライト」(ウィンザーアンドニュートン) の絵具の650°Cにおけるパイログラム
 AP 無水フタル酸
 o PY1 (11680) に由来するピーク
 + PY3 (11710) に由来するピーク
 * PB15 (74160) に由来するピーク

れる。

キナクリドン系の顔料 (PV19, PR122) は、650°C および 800°C のいずれにおいても熱分解されていない。

5. TMAH 共存下における熱分解ガスクロマトグラフィーによる分析

5.1. アルキドメディウムの分析

TMAH 共存下で試料の反応熱分解をおこなうと、上記のピログラムに比べ、簡潔なピログラムが得られる。いずれにも共通してみられるピークには次のようなものがある (図7)。

- ・10分から12分の間のふたつのピーク：ペンタエリスリトールのメチル化生成物 (メチルエーテル)
- ・15.5分の大きなピーク：オルトフタル酸のメチル化生成物 (ジメチルエステル)
- ・アゼライン酸およびステアリン酸のメチル化生成物 (メチルエステル)

このことから、いずれのメディウムもペンタエリスリトールとオルトフタル酸のアルキド樹脂ということが分かる。加えて、オルトフタル酸のジメチルエステルのピークの後にあらわれる一連のピークの存在により、それぞれの特徴づけができる。「リクイン」(図7a)の最大の特徴はパルミチン酸をほとんど含まないことと、保持時間23.5分のピークの存在にある。このピークは生成が予測されるどの脂肪酸 (アゼライン酸, パルミチン酸, ステアリン酸, アラキジン酸, ペヘン酸, リンノール酸) のメチルエステルの保持時間にも一致せず、現在のところ未同定である。「ウインジェル」(図7b)と「オレオパスト」(図7c)の双方からは、主としてパルミチン酸とステアリン酸のメチルエステルが検出されている。ただし、「オレオパスト」の方が、相対的にみるとより多くのステアリン酸を含んでいるといえる。

このように TMAH 共存下で反応熱分解をおこなうと、アルキド樹脂の場合、多価アルコールからはメチルエーテル、多塩基酸および脂肪酸からはメチルエステルが生成する [CHALLINOR 1989, 1991a] ため、樹脂の構成成分の同定もしくは特徴づけが簡単におこなえる。

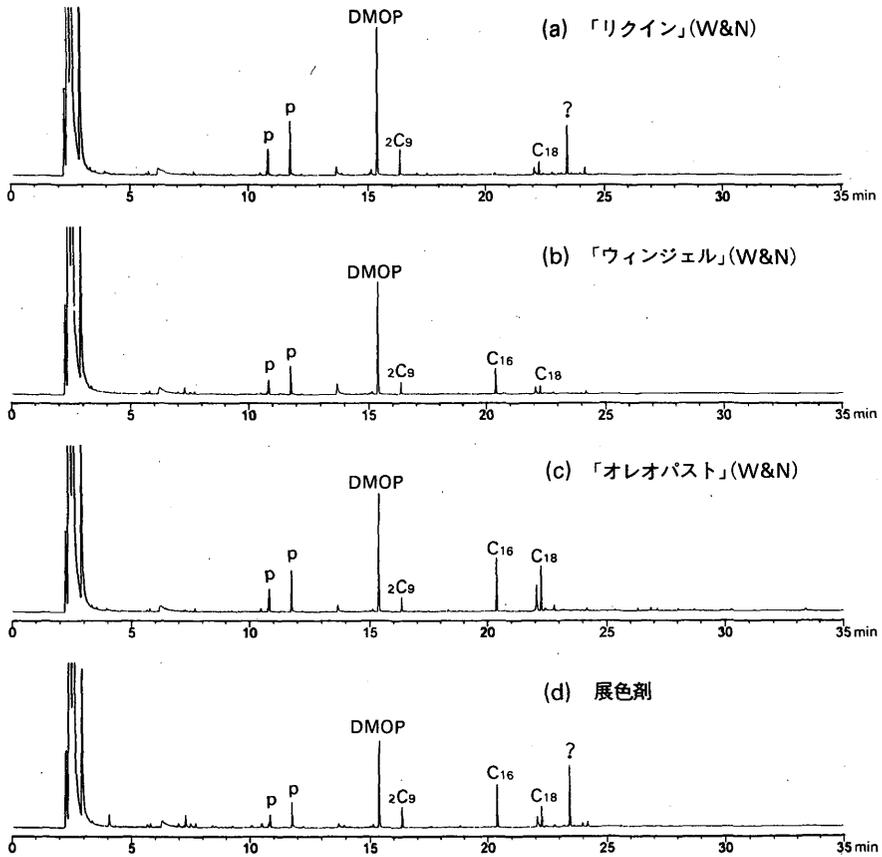


図7 アルキドメディウム（ウィンザーアンドニュートン）の TMAH 共存下における熱分解ガスクロマトグラフィーによる分析

- (a) 「リクイン」の TMAH 共存下650°Cにおけるパイログラム
- (b) 「ウィンジェル」の TMAH 共存下650°Cにおけるパイログラム
- (c) 「オレオバスト」の TMAH 共存下650°Cにおけるパイログラム
- (d) 絵具展色剤（この場合は「イエローオーカー」の絵具）の TMAH 共存下650°Cにおけるパイログラム

- p ペンタエリスリトールのメチルエーテル
- DMOP オルトフタル酸のジメチルエステル
- 2C9 アゼライン酸のジメチルエステル
- C16 パルミチン酸のメチルエステル
- C18 ステアリン酸のメチルエステル
- ? 未同定のピーク

5.2. アルキド絵具の分析

(1) 無機顔料のみを含む絵具の場合

無機顔料の存在が TMAH を用いた反応熱分解に影響を与えるかどうか、9種類の異なる絵具(表4b)をもとに検討してみたところ、いずれの絵具からも同様のピークが検出された(ここでは代表として「イエローオーカー」のピログラムを図7dにあらわす)。このことから、中に含まれている顔料の種類にかかわらず、どの絵具の展色剤にも同じタイプのアルキド樹脂を使用していること、そして、無機顔料の存在は TMAH を用いた反応熱分解の分析結果に影響を与えないことが分かる。

興味深いことに、試験に用いた絵具の展色剤に使用されているアルキド樹脂(図7d)は、5.1. で分析したいずれのメディウムとも別のものである。たしかにペンタエリスリトールとオルトフタル酸のアルキド樹脂であることに変わりはない。しかし「リクイン」(図7a)のピログラムにみられた保持時間23.5分の未同定のピークが検出されている一方で、「ウィンジェル」(図7b)や「オレオバスト」(図7c)のようにパルミチン酸も検出されている。しいていえば、今回分析したアルキド絵具の展色剤に使用されている樹脂は「リクイン」と「ウィンジェル」の両方の特徴を持ち合わせているといえる。

次に他の絵具製造会社の絵具を調べてみた。速乾性油絵具として市販されているものの中からパーマネントリー・フレキシブル・アーチストオイルズ(アーカイバル, オーストラリア)とクイックスペシャル油絵具(マツダ, 日本)の「チタン白」をとりあげ、ウィンザーアンドニュートン社(図8a)の絵具と比べてみた。

・アーカイバル社のアルキド樹脂(図8b)は、オルトフタル酸系ではなくイソフタル酸系である。多価アルコールとしてはグリセリンとペンタエリスリトールの両方が検出されているが、アゼライン酸、パルミチン酸そしてステアリン酸などの脂肪酸が多く検出されているところから、グリセリンは乾性油に由来するものと考えられる。このアルキド樹脂の主要構成成分はイソフタル酸、ペンタエリスリトール、そして乾性油であろう。

・マツダのクイックスペシャル油絵具(図8c)からは主としてグリセリンと脂肪酸しか検出されていない。この絵具の主成分は乾性油である。

(2) 有機顔料を含む絵具の場合

以下に、合成有機顔料を含むアルキド絵具を TMAH 共存下で反応熱分解した結果をまとめてみる。

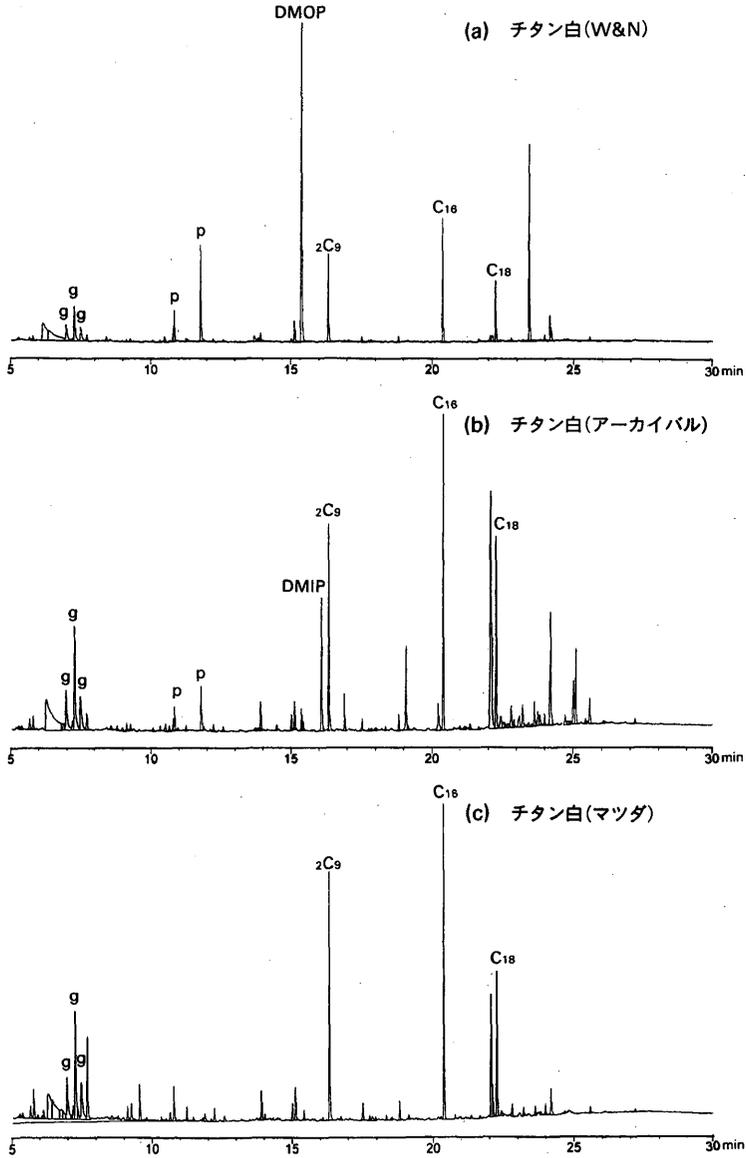


図8 「チタン白」の絵具のTMAH共存下における熱分解ガスクロマトグラフィーによる分析
 (a) 「チタン白」(ウィンザーアンドニュートン)のTMAH共存下650°Cにおけるパイログラム
 (b) 「チタン白」(アーカイバル)のTMAH共存下650°Cにおけるパイログラム
 (c) 「チタン白」(マツダ)のTMAH共存下650°Cにおけるパイログラム
 略語は図7と同じ
 g グリセリンのメチルエステル
 DMIP イソフタル酸のジメチルエステル

・無機顔料の場合と同様、展色剤の特徴的なピークは全ての絵具のピログラムからも検出されている。このことから、有機顔料の存在は、TMAH 共存下の反応熱分解による展色剤（アルキド樹脂）の分析に影響を与えないといえる。

・一部の合成有機顔料は、展色剤のアルキド樹脂と同時に検出することが可能である。たとえば「ロンドンイエロー」や「ロンドンレッド」の絵具を分析すると、展色剤と同時に、前者からはPY1、後者からはPR9の顔料がそれぞれ検出されている。一方、フタロシアニンブルー PB15の検出は、絵具に含まれる顔料の量に左右される。主成分の場合は問題ないが、ほかの顔料と混合して使用されていると、少なくとも今回の実験条件下では検出できなかった。ここに例として「パーマネントグリーンライト」の絵具の分析結果（図9b）を示す。展色剤（図9a）と同時に、PY1（図9c）とPY3（図9d）のふたつのアゾ系黄色顔料は検出されているが、当然含まれているはずのPB15（図9e）は検出されていない。ここでよく観察すると、PY1とPY3から反応熱分解で生成する物質のピークの一部に、熱分解のときのピークと同じ保持時間のものであるのに気づく（図10）。顔料は一部昇華されたのだろうか、あるいはメチル化されずにただ熱分解されただけなのだろうか、といろいろと仮説はたてられるが、合成有機顔料の熱分解および反応熱分解の挙動については未だ何も解明されていないのが現状である。この時点でいえるのは、少なくともこれらのピークには再現性があり、それぞれの顔料を確かに特徴づけるものであるということである。

・通常の熱分解ガスクロマトグラフィーと、TMAH 共存下における熱分解ガスクロマトグラフィーを比較すると、展色剤（アルキド樹脂）に関していえば、チャリノーの指摘 [CHALLINOR 1989] にもあるように後者の方がより詳細な情報が得られる。ところが合成有機顔料に目を向けると、TMAH 共存下における熱分解ガスクロマトグラフィーで特徴づけができる合成有機顔料は、4.2. でみたように熱分解ガスクロマトグラフィーでも可能なのである。そして、なかにはフタロシアニンブルーのように通常の熱分解の方が検出の感度がよい場合がある。

・また、熱分解ガスクロマトグラフィーでは検出できなかったジオキサジンバイオレット、アントラキノンレッド、キナクリドン系、フタロシアニンブルーの各顔料は、TMAH 共存下における熱分解ガスクロマトグラフィーでも不可能であった。これらの合成有機顔料はいずれも非常に安定しており、堅牢なことで知られている。他の分析方法の可能性もいろいろと検討しているが、まだ結論はでていない。というのも有機顔料であるから、元素分析をおこなっても、無機顔料のように特徴的な元素は検出されない。また、顔料自体は特徴的な赤外吸収スペクトルをもつのだが、絵具の状態

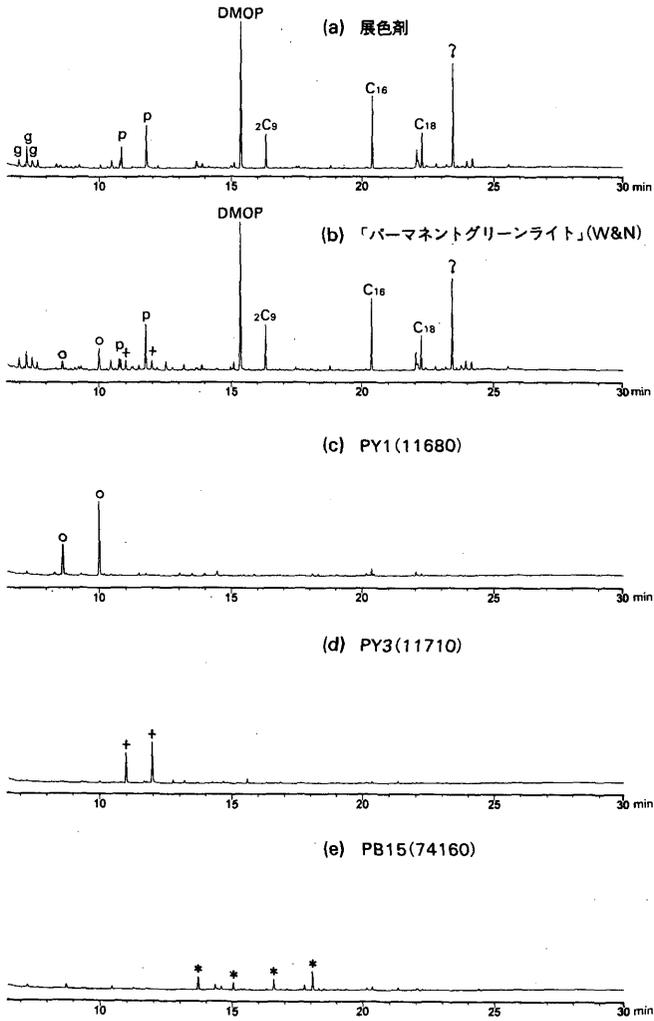


図9 アルキド絵具「パーマネントグリーンライト」(ウィンザーアンドニュートン)のTMAH共存下における熱分解ガスクロマトグラフィーによる分析

- (a) 展色剤(この場合は「イエローオーカー」の絵具)のTMAH共存下650°Cにおけるパイログラム
- (b) 「パーマネントグリーンライト」の絵具のTMAH共存下650°Cにおけるパイログラム
- (c) アゾ系の黄色顔料PY1(11680)のTMAH共存下650°Cにおけるパイログラム
- (d) アゾ系の黄色顔料PY3(11710)のTMAH共存下650°Cにおけるパイログラム
- (e) フタロシアニンの青色顔料PB15(74160)のTMAH共存下650°Cにおけるパイログラム

略語は図7と同じ

- o PY1(11680)に由来するピーク
- + PY3(11710)に由来するピーク
- * PB15(74160)に由来するピーク

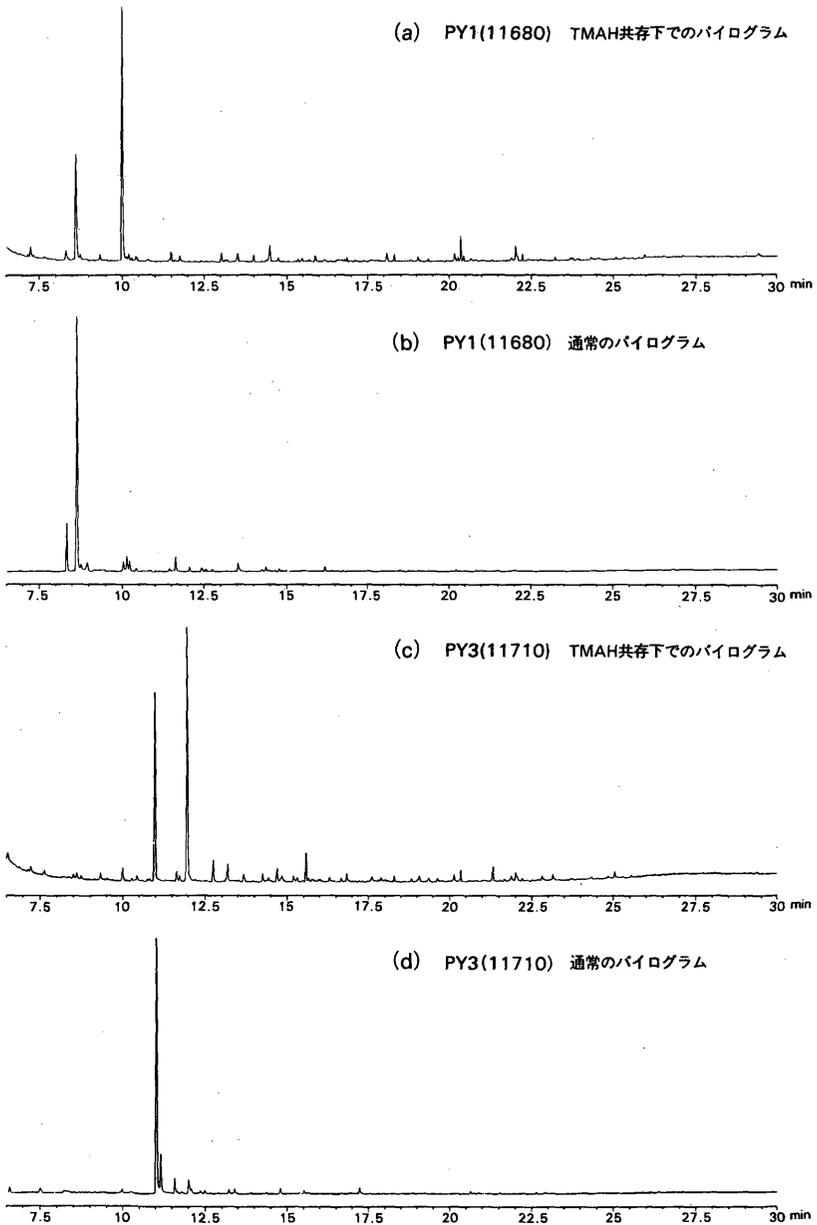


図10 PY1 (11680) と PY3 (11710) の通常のバイログラムと、TMAH 共存下でのバイログラムの比較

- (a) PY1 (11680) の TMAH 共存下650°Cにおけるバイログラム
- (b) PY1 (11680) の650°Cにおけるバイログラム
- (c) PY3 (11710) の TMAH 共存下650°Cにおけるバイログラム
- (d) PY3 (11710) の650°Cにおけるバイログラム

では展色剤のスペクトルと重なるため、検出・同定は、とくに微量試料の場合、非常に難しい。X線回折の可能性も追究している¹²⁾が、このグループの顔料は着色力が非常に強く絵具にはほんの微量しか含有されていないことから、その検出は難航している。

6. 考察および今後の課題

アルキド絵具を例として分析を重ねた結果、熱分解ガスクロマトグラフィー、そして、TMAH 共存下における熱分解ガスクロマトグラフィーを塗料一般の素材調査に応用する上での可能性および限界が明らかになってきた。

まず特筆したいのは、無機・有機にかかわらず顔料の存在は、これらふたつの方法による合成展色剤の分析の妨げにはならないということである。その上、有機顔料の種類によっては（アゾ系およびフタロシアン系の一部）展色剤との同時検出が可能であることが分かった。このことは熱分解ガスクロマトグラフィーを用いたビニル系やアクリル系絵具の分析の場合は分かっていた [SONODA 1987] [SONODA *et al.* 1993] のだが、今回、同方法並びに TMAH 共存下における熱分解ガスクロマトグラフィーによるアルキド絵具の分析でも同じことがいえることが明らかになった。博物館資料が調査の対象であるかぎりサンプリング可能な量が極わずかであるため、一回の分析で展色剤と顔料の両方に関する情報が得られるのは、大事なポイントである。

次にいえるのは、上記のふたつの方法は互いに補足しあうということである。未知の試料を前にしたとき、下記の実験プロトコールが考えられる。

①最初に大分類するには、様々な合成樹脂に関する基礎データ [柘植ら 1989] が存在する熱分解ガスクロマトグラフィーが向いている。これによってアルキド樹脂をほかの合成樹脂、天然の素材から識別できる。このとき、熱分解ガスクロマトグラフィーで分析可能な合成有機顔料も同時に検出する。

②アルキド系樹脂ということが分かった時点で、より詳細に構成成分を調べることが必要になれば、TMAH 共存下における熱分解ガスクロマトグラフィーを用いればよい。

この基礎研究の段階では、ピークの同定は、標準試料のピークの保持時間との比較でおこなっているため、レファレンスがないため未同定で終わっているもの（たとえば「リクイン」の反応熱分解の際の特徴的なピーク）がある。今後、質量分析装置を併用し、主要なピークの成分の確認あるいは検討をしていきたい。とくに合成有機顔

12) 現在、フランス博物館科学研究所でおこなわれている。

料の場合は、熱分解や反応熱分解による分析の対象に今まではほとんどなっていない未開拓の分野であるだけに、より一層の追究が必要である。また、有機顔料の種類によっては今回のいずれの方法でも分析不可能であった。これら非常に安定で堅牢なことで知られる有機顔料が絵具に使用されている場合（すなわち他の有機物である展色剤と混合している場合）の同定方法の確立が急がれる。

合成の素材は今世紀を特徴づける“もの”である。しかし従来工業用であるため、博物館・美術館で考えるような長期の使用、安定性を前提として開発されていない。市販されている合成樹脂が同じ名称でありながら構成成分の比率が変化している例 [DE WITTE *et al.* 1978] もあるし、パンフレットに表示されている構成成分が曖昧だったり不正確である [SONODA 1987] こともある。経年変化による素材の劣化にも目をむけながら、既知試料のレファレンスとなるデータの蓄積の重要性を感じる。とくに将来のために、今まで保存・修復の分野で使用されている材料に関する分析データを残しておかなければならない時期にきていると考えている。と同時に、今後、上記のべた実験プロトコルを塗料のみならず、20世紀の生活文化財を形づくる合成の素材一般の特徴づけに応用できないか、さらに検討を続けていきたい。

謝 辞

本稿は、平成8年1月から10カ月間、フランス博物館科学研究所 Laboratoire de Recherche des Musées de France でおこなった文部省在外研究の成果をまとめたもので、実験装置はすべて同研究所のものを使用させていただいた。所長のモーエン Mohen 氏はじめ、研究者のみなさま、とくに絵画部のエリザベート・マルタン Elisabeth Martin さん、ジャン・ポール・リウー Jean-Paul Rioux さん、クリスチヌ・ブノワ Christine Benoit さん、どうもありがとうございました。

文 献

- ANDERSON, K. B., R. E. WINANS
 1991 Nature and Fate of Natural Resins in the Geosphere. 1. Evaluation of Pyrolysis - Gas Chromatography/Mass Spectrometry for the Analysis of Natural Resins and Resinites. *Analytical Chemistry* 63: 2901-2908.
- BOON, J. J., J. W. DE LEEUW
 1987 Amino Acid Sequence Information in Proteins and Complex Proteinaceous Material Revealed by Pyrolysis - Capillary Gas Chromatography - Low and High Resolution Mass Spectrometry. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 11: 313-327.
- BOON, J. J., J. VAN OCH
 1996 A Mass Spectrometric Study of the Effect of Varnish Removal from a 19th Century Solvent - Sensitive Wax Oil Painting. in Preprints of the ICOM Committee for Conserva-

- tion Conference, Edinburgh, pp. 197-205.
- BREEK, R., W. FROENTJES
1975 Application of Pyrolysis Gas Chromatography on Some of Van Meegeren's Faked Vermeers and Pieter de Hooghs. *Studies in Conservation* 20: 183-189.
- CARBINI, M., S. VOLPIN, P. TRALDI
1994 Curie - Point Pyrolysis Gas Chromatography/Mass Spectrometry in the Identification of Paint Media. *Organic Mass Spectrometry* 29: 561-565.
- CHALLINOR, J. M.
1983 Forensic Applications of Pyrolysis Capillary Gas Chromatography. *Forensic Science International* 21: 269-285.
1989 A Pyrolysis - Derivatisation - Gas Chromatography Technique for the Structural Elucidation of some Synthetic Polymers. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 16: 323-333.
1991a Structure Determination of Alkyd Resins by Simultaneous Pyrolysis Methylation. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 18: 233-244.
1991b The Scope of Pyrolysis Methylation Reactions. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 20: 15-24.
1993 Characterisation of Rosin - Based Commercial Resins by Pyrolysis - and Simultaneous Pyrolysis Methylation - Gas Chromatography/Mass Spectrometry Techniques. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 25: 349-360.
1994 (Comment) On the Mechanism of High Temperature Reactions of Quaternary Ammonium Hydroxides with Polymers. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 29: 223-224.
1995 Characterisation of Wood by Pyrolysis Derivatisation - Gas Chromatography/Mass Spectrometry. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 35: 93-107.
- CHIAVARI, G., D. FABBRI, R. MAZZEO, P. BOCCHINI, G. C. GALLETTI
1995 Pyrolysis Gas Chromatography - Mass Spectrometry of Natural Resins Used for Artistic Objects. *Chromatographia* 41: 273-281.
- CHIAVARI, G., S. FERRETTI, G. C. GALLETTI, R. MAZZEO
1991 Analytical Pyrolysis as a Tool for the Characterization of Organic Substances in Artistic and Archaeological Objects. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 20: 253-261.
- CHIAVARI, G., G. C. GALLETTI
1992 Pyrolysis - Gas Chromatography/Mass Spectrometry of Amino Acids. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 24: 123-137.
- CHIAVARI, G., G. C. GALLETTI, G., LANTERNA, R. MAZZEO
1993 The Potential of Pyrolysis - Gas Chromatography/Mass Spectrometry in the Recognition of Ancient Painting Media. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 24: 227-242.
- DERRICK, M. R., D. C. STULIK
1990 Identification of Natural Gums in Works of Art Using Pyrolysis - Gas Chromatography. in Preprints of the ICOM Committee for Conservation Conference, Dresden, pp. 9-13.
- DE WITTE, E., M. GOESSENS - LANDRIE, E. J. GOETHALS, R. SIMOMDS
1978 The Structure of 'Old' and 'New' Paraloid B72. in Preprints of the ICOM Committee for Conservation Conference, Zagreb, 78/16/3.
- DE WITTE, E., A. TERFVE
1982 The Use of a Py - GC - MS Technique for the Analysis of Synthetic Resins, in *Science and Technology in the Service of Conservation* (IIC Preprints of the Contribution to the Washington Congress), pp. 16-18.
- GRANDOU, P., P. PASTOUR
1966 *Peintures et Vernis - les colorants, liant, solvants, plastifiants, colorants, charges, adjuvants -*. Hermann.

- HARDELL, H-L.
 1993 Characterization of Impurities in Pulp and Paper Products Using Pyrolysis - Gas Chromatography/Mass Spectrometry, Including Direct Methylation. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 27: 73-85.
- HORIE, C. V.
 1987 *Materials for Conservation - Organic Consolidants, Adhesives and Coatings* - . Butterworths.
 ホルベイン工業技術部 (編)
 1991 『絵具材料ハンドブック』中央公論美術出版。
 河合 聰
 1987 『ガスクロマトグラフィ入門——薬学・医学・農学への応用 (増補改訂版)』三共出版株式会社。
- KOSSA, W. C., J. MACGEE, S. RAMACHANDRAN, A. J. WEBBER
 1979 Pyrolytic Methylation/Gas Chromatography: A Short Review. *Journal of Chromatographic Science* 17: 177-187.
- MARTIN, F., J. C. DEL RIO, F. J. GONZALEZ - VILA, T. VERDEJO
 1995 Thermally Assisted Hydrolysis and Alkylation of Lignins in the Presence of Tetra - Alkylammonium Hydroxides. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 35: 1-13.
- McKINNEY, D. E., D. M. CARSON, D. J. CLIFFORD, R. D. MINARD, P. G. HATCHER
 1995 Off - Line Thermocheminolysis versus Flash Pyrolysis for the In Situ Methylation of Lignin: Is Pyrolysis Necessary?. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 34: 41-46.
- MESTDAGH, H., C. ROLANDO, M. SABLIER, J-P. RIOUX
 1992 Characterization of Ketone Resins by Pyrolysis/Gas Chromatography/Mass Spectrometry. *Analytical Chemistry* 64: 2221-2226.
- MILLS, J.S., R. WHITE
 1987 *The Organic Chemistry of Museum Objects*. Butterworths.
 森田恒之
 1986 『画材の博物史』中央公論美術出版。
 日本顔料技術協会 (編)
 1989 『顔料便覧』誠文堂新光社。
- NYLEN, P., E. SUNDERLAND
 1965 *Modern Surface Coatings*. Interscience Publishers.
- RIOUX, J. P., N. SONODA, H. VALOT, J. HOURRIERE, V. ROCA
 1989 "Le poète Philippe Soupault" par Robert Delaunay. Mise en évidence, identification et élimination d'un film de surface synthétique irréversible. in *Technologie Industrielle - Conservation Restauration du Patrimoine Culturel* (colloque AFTPV - SFIIC), pp. 12-19.
- ROGERS, G.
 1976 An Improved Pyrolytic Technique for the Quantitative Characterization of the Media of Works of Art. in *Conservation and Restoration of Pictorial Art*, Butterworths, pp. 93-100.
- SHEDRINSKY, A. M., D. A. GRIMALDI, J. J. BOON, N. S. BAER
 1993 Application of Pyrolysis - Gas Chromatography and Pyrolysis - Gas Chromatography/Mass Spectrometry to the Unmasking of Amber Forgeries. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 25: 77-95.
- SHEDRINSKY, A. M., R. E. STONE, N. S. BAER
 1991 Pyrolysis Gas Chromatographic Studies on Egyptian Archaeological Specimens: Organic Patinas on the "Three Princesses" Gold Vessels. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 20: 229-238.
- SHEDRINSKY, A. M., T. P. WAMPLER, N. S. BAER
 1987/88 The Identification of Dammar, Mastic, Sandarac, and Copals by Pyrolysis Gas Chromatography. in *Wiener Berichte Uber Naturwissenschaft in Der Kunst*, Doppel-

- band 4/5, pp. 12-23.
- 1989a Pyrolysis Gas Chromatography (PyGC) Applied to the Study of Natural Waxes in Art and Archaeology. in *Science, Technology and European Heritage* (Proceedings of the European Symposium), pp. 553-558.
- SHEDRINSKY, A. M., T. P. WAMPLER, N. INDICTOR, N. S. BAER
- 1989b Application of Analytical Pyrolysis to Problems in Art and Archaeology: A Review. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 15: 393-412.
- THE SOCIETY OF DYERS AND COLOURISTS, THE AMERICAN ASSOCIATION OF TEXTILE CHEMISTS AND COLORISTS
- 1956 *Colour Index*, 2nd edition.
- 1975 *Colour Index*, revised 3rd edition, vol. 6, first supplement to vol. 1-4.
- 1982 *Colour Index*, 3rd edition (second revision), vol. 7, supplement to vol. 1-4 and 6.
- SONODA, N.
- 1987 Identification des matériaux synthétiques dans les peintures fines pour artistes par pyrolyse couplée avec la chromatographie en phase gazeuse. Application à l'étude de quelques tableaux d'art contemporain, Thèse de Doctorat de 3ème cycle, Université de Paris I, Panthéon - Sorbonne.
- 園田直子
- 1991 「絵画用合成絵具の展色剤について——ビニル樹脂とアクリル樹脂の同定の一方法——」『国立歴史民俗博物館研究報告』35: 409-427。
- 1995 「二十世紀の新しい色——合成有機顔料——」『国立歴史民俗博物館研究報告』62: 43-60。
- SONODA, N., J-P. RIOUX
- 1990 Identification des matériaux synthétiques dans les peintures modernes. I. Vernis et liants polymères. *Studies in Conservation* 35: 189-204.
- SONODA, N., J-P. RIOUX, A. R. DUVAL
- 1993 Identification des matériaux synthétiques dans les peintures modernes. II. Pigments organiques et matière picturale. *Studies in Conservation* 38: 99-127.
- STOLOW, N., G. de W. ROGERS
- 1973 Gas Chromatography and Pyrolysis Techniques to Establish Ageing Characteristics of Works of Art. in *Application of Science in Examination of Works of Art*, Museum of Fine Art Boston, pp. 213-228.
- 柘植 新・大谷 肇
- 1989 『高分子の熱分解ガスクロマトグラフィー・基礎およびデータ集』テクノシステム。通商産業大臣官房調査統計部（編）
- 1992 『平成四年—1992—化学工業統計年報』通商産業調査会。
- 1995 『平成七年—1995—化学工業統計年報』通商産業調査会。
- WINSOR & NEWTON
- 年月日不詳a Product Information Fast-Drying Painting Mediums (Alkyd Based) (leaflet No. L102)
- 年月日不詳b Product Information Alkyd Colours (leaflet No. L101).