

令和元年6月13日現在

機関番号：32682

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2014～2018

課題番号：26282070

研究課題名（和文）断面分析試料からの極微量試料の採取とその化学分析手法の開発

研究課題名（英文）Development of sample collection method of trace amount sample from cross section sample

研究代表者

本多 貴之（Takayuki, Honda）

明治大学・理工学部・専任准教授

研究者番号：40409462

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,000,000円

研究成果の概要（和文）：文化財の分析において広く利用されている断面分析における、試料作成途中の状態においてその面にごく細かいニードルによる傷をつけ、微量の粉末試料を作成し回収・分析する方法の開発を試みた。回収素材にはカーボンナノチューブでできたヤモリテープを持ちいた。その結果、有機物の分析に有用な熱分解・ガスクロマトグラフィー/質量分析によってこの回収試料を分析・訂正できることを明らかにした。また、この手法の文化財試料への応用も可能であった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

文化財分析における分析対象の取り扱いを困難にしている要素として「粉体」があげられる。劣化によりよりもろくなった塗膜はサンプリングの段階で細かな粉へと変わってしまう。このような粉末状試料は回収することは困難である。そこで、これらの粉末を回収しつつ、分析する装置にそのまま導入出来る方法の提案を行った。この手法を本研究では有機物である漆を対象としたが、実際には無機物であってもその対象とすることが可能である。よって、本研究の手法は今後の文化財分析の試料回収に対する1つの新手法として提案することができた。

研究成果の概要（英文）：There is a cross-sectional analysis widely used in the analysis of cultural property. In the process of preparing this cross-sectional sample, we scratched with a very thin needle, and tried to develop a method for preparing, recovering and analyzing a small amount of powder sample. We used a Gecko tape made of carbon nanotubes as the recovered material. As a result, it was revealed that this recovered sample can be analyzed and corrected by pyrolysis-gas chromatography / mass spectrometry which is useful for analysis of organic matter. In addition, it was possible to apply this method to cultural property samples.

研究分野：有機分析

キーワード：文化財分析 分析化学 有機化学 Py-GC/MS

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

文化財の分析はそれらの修復や復元において制作当時の材料や技術を明らかにする目的で広く行われている。非破壊分析の多くは無機物を対象としており有機物を非破壊で分析することは多くの困難を伴う。そのような中で、漆工品など複雑な制作工程を経ている品の分析において制作工程を明らかにするための断面分析はよく行われている。この断面分析のための試料の作成において試料を研磨するが、この研磨されてしまう部分を分析に有効活用できるのであれば、これまでの試料と同じ量でより多くの結果を得ることが期待できる。

この課題に対し、我々はサンプルを断面から得た際の回収方法に着目した研究を行うこととした。

### 2. 研究の目的

主に漆のような塗装が行われた文化財の分析は、その製作工程を明らかにする目的で断面分析を行うことが多い。その中で、断面分析用の試料作成途中の断面からごく微量のサンプリングを行い、それらの粉状物質を回収する方法が確立できれば文化財の分析に有用な熱分解 - ガスクロマトグラフィー質量分析を行うことが可能である。この回収素材として求められる性能としては、試料を接着により回収できる、分析に影響を与えない、の2つが重要である。我々はこの問題に対し、カーボンナノチューブ (CNT) を利用し制作されたヤモリテープに着目した。ヤモリテープは CNT のみで作られている (炭素のみで作られている) ため、無酸素環境下で加熱をしても燃焼するなどの現象は起こさない。よってヤモリテープがこのような用途において利用可能であるかを検証し実用化を目指した。

### 3. 研究の方法

まず、ヤモリテープ自身が分析において分解などの悪影響を及ぼさないかの確認を行った。主に漆を対象としているため、中国産、ベトナム産、タイ産の漆に対してヤモリテープ共存下の分析の変化を確認した。その後、ガラス板上に製膜した塗膜に対してルビーナイフを用いた最表面試料の粉末を作成した。この粉末をヤモリテープによって回収する事で実際のサンプリングに近い状況を作りだし、実用性を確認した。最後に、実際の文化財試料に対して同様のサンプル回収を行うことで、本手法の実用を試みた。

### 4. 研究成果

まず、各国の漆膜の微小片とヤモリテープ共存下での熱分解 - ガスクロマトグラフィー / 質量分析を行った。その結果、試料の粉末をヤモリテープにからめとり分析を行っても定性には影響を与えないことが分かった。その一方で、試料に対してあまりに多くのヤモリテープを用いてしまうと分解が起こることもわかってきた。

そこで、単価として値段の高いヤモリテープを、比較的単価の安い CNT に交換し熱分解挙動の変化を観察した。その結果、試料の 50 倍程度の CNT 存在下において定性が困難になることが明らかになった。しかし、実際のヤモリテープの利用においてはそのような状況は起きえないため、実際の利用には問題がないと判断した。

実試料のサンプリングを行ったところ、漆、膠の利用が確認できた。

一方で、実際にヤモリテープを利用した文化財試料の分析を進めていた 2016 年度末に同製品を販売していた日東電工が同製品の販売を中止したため、ヤモリテープ以外の素材についての検討も行うことが必要となった。

### 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 12 件)

1. 永井 義隆、神谷 嘉美、本多 貴之、「炭素同素体が高分子材料の熱分解に与える影響」、高分子論文集, 2017, 1-10, 2018
2. Tetsuo Miyakoshi, Takayuki Honda, "Analysis of Japanese Jomon period red lacquerwares by pyrolysis gas chromatography/mass spectrometry", *Journal of Archaeological Science: Reports*, 18, 85-89, 2018
3. T. Honda, T. Miyakoshi et al, "Investigation and analysis of Ryukyu lacquerwares decorated with wisteria vine by pyrolysis-GC/ MS and  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  isotope ratio", *Surface and Interface Analysis*, 6228-6228, 2017
4. T. Honda, R. Lu, Midori Yamabuki, D. Ando, M. Miyazato, K. Yoshida, T. Miyakoshi, "Investigation of Ryukyu lacquer-ware by pyrolysis gas chromatography / mass spectrometry and  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  isotope ratio", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 117, 25-29, 2016
5. Yoshitaka Nagai, Yoshimi Kamiya, Takayuki Honda, "Development of a New Sampling Method by Carbon-nanotube-based GECKO Tape for PY-GC/MS", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 122, 422-428, 2016
6. Takayuki Honda, Lu Rong, Yoshimi Kamiya, Shun'ichi Nakai, Tetsuo Miyakoshi, "Identification of Ryukyu lacquerwares by pyrolysis-gas chromatography/mass

- spectrometry and  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  isotope ratio”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 117, 25-29, 2016
7. Kenta Yuasa, Takayuki Honda, Rong Lu, Takayuki Hachiya, Tetsuo Miyakoshi, “Analysis of Japanese ancient lacquerwares excavated from Jomon period ruins”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2015, 73-77, 2015
  8. 本多貴之、伊郷宗一郎、神谷嘉美、宮里正子、岡本亜紀、宮腰哲雄, 「伊是名村伝世の丸櫃の科学分析及び漆芸文化」, よのつち (浦添市文化部紀要), 11, 49-58, 2015
  9. Soichiro Igo, Takayuki Honda, Rong Lu, Yoshimi Kamiya, Tetsuo Miyakoshi, “Application of derivatization pyrolysis gas chromatography/mass spectrometry to analysis of archaeological lacquerwares”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 114, 302-307, 2015
  10. Rong Lu, Takayuki Honda, Masanori Sato, Kunio Yoshida, Tetsuo Miyakoshi, “Determination of provenance and species of Japanese Jomon lacquer by pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry and  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  isotope ratio”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2015, 84-88, 2015
  11. 本多 貴之、伊郷宗一郎、神谷嘉美、宮里正子、岡本亜紀、宮腰哲雄, 「伊是名村伝世の丸櫃の科学分析及び漆芸文化～伊平屋神女職家に伝世する丸櫃について～」, よのつち 浦添市文化部紀要, 11, 49-58, 2015
  12. Takayuki Honda, Rong Lu, Midori Yamabuki, Daisuke Ando, Masako Miyazato, Kunio Yoshida, Tetsuo Miyakoshi, “Investigation of Ryukyu lacquerwares by pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 113, 41-45, 2015

〔学会発表〕(計 14 件)

1. 佐藤 文哉, 永井 義隆, 神谷 嘉美, 本多 貴之, 多層カーボンナノチューブ共存下 Py-GC/MS における漆膜の熱分解挙動解析と漆種の識別方法の確立, 第 22 回高分子分析討論会, 2017
2. 永井 義隆, 神谷 嘉美, 本多 貴之, Py-GC/MS を用いたカーボンナノチューブ共存下における高分子材料の熱分解挙動の解析, 第 22 回高分子分析討論会, 2017
3. Tetsuo Miyakoshi, Midori Yamabuki, Rong Lu, Takayuki Honda, Masako Miyazato, Kunio Yoshida, Shun'ichi Nakai, Analysis and identification of Ryukyu lacquerwares decorated with wisteria vine by pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry and  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  isotope ratio measurements, 21st International Symposium on Analytical and Applied Pyrolysis, 2016
4. 永井義隆、神谷嘉美、本多貴之、Py-GC/MS におけるヤモリテープおよびカーボンナノチューブが熱分解反応に与える影響とその応用, 第 21 回高分子分析討論会, 2016
5. 神谷嘉美、永井義隆、本多貴之、主鎖の異なる高分子混合試料に対するヤモリテープ回収法を用いた Py-GC/MS の応用研究, 第 21 回高分子分析討論会, 2016
6. 永井義隆、神谷嘉美、本多貴之、Py-GC/MS を対象としたヤモリテープによる微量粉末試料の新規サンプリング手法の開発, 高分子分析研究懇談会 第 384 回例会, 2016
7. Yoshitaka Nagai, Yoshimi Kamiya, Takayuki Honda, Development of a New Sampling Method by Carbon Nanotube Based Gecko Tape for Py-GC/MS, 21st International Symposium on Analytical and Applied Pyrolysis, 2016
8. 永井義隆、神谷嘉美、本多貴之、Py-GC/MS におけるヤモリテープおよびカーボンナノチューブが熱分解反応に与える影響とその応用, 第 21 回高分子分析討論会, 2016
9. 永井義隆、神谷嘉美、本多 貴之、ヤモリテープを用いた Py-GC/MS による合成高分子の熱分解挙動の解析, 第 20 回高分子分析討論会, 2015
10. 神谷嘉美、本多貴之、川村やよい、宮腰哲雄, ヤモリテープを用いた極微量分析の可能性 - 輸出漆器の分析事例から, 文化財保存修復学会第 37 回大会, 2015
11. 本多 貴之、永井義隆、神谷嘉美, ヤモリテープを活用した Py-GC/MS による分析事例の紹介, 第 20 回高分子分析討論会, 2015
12. Yoshitaka Nagai, Yoshimi Kamiya, Takayuki Honda, Development of new microanalytical method by Gecko Tape: Analysis of lacquer film, The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015, 2015
13. 神谷嘉美、永井義隆、本多貴之、ヤモリテープによる Py-GC/MS に有用な新規サンプル保持方法の検討, 第 19 回高分子分析討論会, 2014
14. 渡部晃大、本多貴之、神谷嘉美, 微量試料を用いた縄文土器の化学分析, 第 45 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会 (春日井), 2014

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

- 出願状況 (計 0 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年：  
国内外の別：

○取得状況（計 0 件）

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
取得年：  
国内外の別：

〔その他〕  
ホームページ等

## 6. 研究組織

### (1)研究分担者

研究分担者氏名：神谷嘉美

ローマ字氏名：YOSHIMI KAMIYA

所属研究機関名：金沢大学,

部局名：国際文化資源学研究センター

職名：助教

研究者番号（8桁）：90445841

### (2)研究協力者

研究協力者氏名：宮腰 哲雄

ローマ字氏名：TETSUO MIYAKOSHI

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。