福井地域で出土した土器の元素分析

事業責任者: 栗原 一嘉(教育学部・教授) 代表学生: 道谷 夏未(教育学部・4年)

概 要

福井地域で出土した土器の元素分析するために、福井大学が有する炭酸ガスレーザー誘起ブレークダウン分光装置に対して、標準光源を使って分光器の強度補正を実施し、土壌標準試料により土壌粘土測定に適したデータ解析アルゴリズムを構築した。また、検出感度を向上するために、レーザープラズマの空間および磁場閉じ込めによって発光増強を実現し、その増強特性について詳細に調べた。土壌標準試料の測定結果は、主成分元素に関して定性的な一致は見られたが、定量的な一致にまでは至らなかった。定量測定を実現するためには、実験条件やデータ解析アルゴリズムを改善する必要性が見出された。

関連キーワード

元素分析、レーザー誘起ブレークダウン分光、炭酸ガスレーザー、レーザープラズマ、 十器

事業の背景および目的

レーザー誘起ブレークダウン分光(LIBS)法は、固体・液体・気体など物質状態によらず、迅速かつ簡便に多元素同時分析できる機器分析法として近年注目されている。その原理は、レーザーパルスを試料に照射し、レーザーパルスの強電場により試料にブレークダウン(絶縁破壊)を引き起こし、プラズマ状態になった元素からの発光を分光することにより、測定試料の元素成分を特定するものである。従来、多元素同時分析法としては、蛍光 X 線(XRF)法が知られていたが、その原理からナトリウム(Na)よりも重い元素だけにしか有効でなかった。一方、LIBS 法は、ナトリウム(Na)に感度が高く、水素(H)も検出でき、XRF 法と比較して、軽い元素の検出に高感度である。LIBS 法の光源としては、一般的に波長 1.064 μ m の YAG レーザー(~0.2J/pulse)が使われているが、本実験では、波長 10.6 μ m の炭酸ガスレーザー(~3J/pulse)を用いていることから、土壌など粉体試料の元素分析に向いている点が特徴になっている。

本事業では、福井市文化財保護センターと福井市自然史博物館と連携¹⁾して、福井地域で出土した土器に対して、LIBS 法による元素分析を目的とする。理由は、福井地域で出土した土器に対して、いままで元素分析した例がほとんどなく、土器の基礎情報として元素分析データを蓄積する重要性が指摘されていたからである。

事業の内容および成果

令和2年度は、土器の多元素同時分析を実施するために、2つの予備実験を実施した。1つは、強度校正用の重水素光源とハロゲン光源を使って分光器の強度補正を実施し、土壌の標準試料(クニミネ工業社製クニピアーF(主成分:モンモリロナイト【(Na, Ca) $_{0.33}$ (Al, Mg) $_{2}$ Si $_{4}$ O $_{10}$ (OH) ・ $_{1}$ H $_{2}$ O】))を用いて、炭酸ガスレーザー誘起ブレークダウン分光(CO2-LIBS)装置(図1)におけるデータ解析アルゴリズムを開発することを行った $_{2}$)。データ解析アルゴリズムは、レーザープラズマが局所熱平条件を満たす場合に与えられるサハ・ボルツマン・プロット

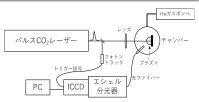


図1 実験装置の概略図

であり、科学技術計算ソフト Mathematica を用いて記述した。その際、米国立標準技術研究所(NIST)の原子スペクトル・データベース(https://www.nist.gov/pml/atomic-spectra-database)を使って発光ラインの同定や分配関数の記述をおこなった。測定データの解析結果は、元素組成比に関して定性的な一致は見られたが、定量的な一致にまでは至らなかった。主な原因は、実験データの再現性が低いこと、ゲート設定時間により組成比が変化することである。もう一つの予備実験は、元素分析を更に高感度化するために、プラズマ温度の高温化をおこなった。具体的な方法は、レーザープラズマを金属パイプで空間的に閉じ込めることや、ネオジウム磁石で磁場的に閉じ込めることによって、プラズマを高温化し、発光強度を増強した 3)。特に、1価イオンの増強度が大きく、Si+では、 4 0~80 倍の増強度が観測された。測定データのプラズマ温度を評価すると、 2 000~3,000K の温度上昇が観測された。元素組成比に関しては、増強法によって組成比が変化しており、データ解析アルゴリズムを改善する必要性が見出された。

参考文献・添付資料および特記事項等

- 1) FAA 学ぶならふくい応援事業(福井版 PBL 支援(共同研究分))、「福井地域で出土した土器の元素分析」、事業代表者、令和2年度、300千円.
- 2) 山腰実紅、「パルス CO₂ レーザー誘起プラズマ分光多元素同時分析におけるゲート時間分解の組成比決定への影響」、令和 2 年度福井大学教育学部物理教室卒業論文.
- 3)道谷夏未、「空間及び磁場閉じ込めによるパルス CO₂ レーザー誘起プラズマの発光強度増強を利用した多元素分析」、令和 2 年度福井大学教育学部物理教室卒業論文.

東京はよりで 福井大学 福井大学

データ整理

データ解析

エネルギー(eV)

T=12, 562K

事業名称:福井地域で出土した土器の元素分析

事業責任者: 栗原 一嘉(教育学部・教授) 代表学生: 道谷 夏未(教育学部・4年)

概要

福井地域で出土した土器の元素分析するために、福井大学が有する炭酸ガスレーザー誘起ブレークダウン分光装置に対して、 標準光源を使って分光器の強度補正を実施し、土壌標準試料により土壌粘土測定に適したデータ解析アルゴリズムを構築した。 また、検出感度を向上するために、レーザープラズマの空間および磁場閉じ込めによって発光増強を実現し、その増強特性に ついて詳細に調べた。土壌標準試料の測定結果は、主成分元素に関して定性的な一致は見られたが、定量的な一致にまでは 至らなかった。定量測定を実現するためには、実験条件やデータ解析アルゴリズムを改善する必要性が見出された。

関連キーワード

元素分析、レーザー誘起ブレークダウン分光、炭酸ガスレーザー、レーザープラズマ、土器

事業の背景および目的

レーザー誘起ブレークダウン分光(LIBS)法は、固体・液体・気体など物質状態によらず、迅速かつ簡便に多元素同時分析 できる機器分析法として近年注目されている。その原理は、レーザーパルスを試料に照射し、レーザーパルスの強電場により試 料にブレークダウン(絶縁破壊)を引き起こし、プラズマ状態になった元素からの発光を分光することにより、測定試料の元素成 分を特定するものである。従来、多元素同時分析法としては、蛍光X線(XRF)法が知られていたが、その原理からナトリウム (Na)よりも重い元素だけにしか有効でなかった。一方、LIBS法は、ナトリウム(Na)に感度が高く、水素(H)も検出でき、XRF法と 比較して、軽い元素の検出に高感度である。LIBS法の光源としては、一般的に波長1.064μmのYAGレーザー(~0.2J/pulse)が 使われているが、本実験では、波長10.6µmの炭酸ガスレーザー(~3J/pulse)を用いていることから、土壌など粉体試料の元素 分析に向いている点が特徴になっている。

本事業では、福井市文化財保護センターと福井市自然史博物館と連携りして、福井地域で出土した土器に対して、LIBS法 による元素分析を目的とする。理由は、福井地域で出土した土器に対して、いままで元素分析した例がほとんどなく、土器の基 礎情報として元素分析データを蓄積する重要性が指摘されていたからである。

事業の内容および成果

令和2年度は、土器の多元素同時分析を実施するために、2つの予備実験を実施した。1つは、強度校正用の重水素光源と ハロゲン光源を使って分光器の強度補正を実施し、土壌の標準試料(クニミネエ業社製クニピア-F(主成分:モンモリロナイト 【(Na,Ca)_{0.33}(Al,Mg)² Si₄ O₁₀(OH), nH₂O]))を用いて、炭酸ガスレーザー誘起ブレークダウン分光(CO,-LIBS)装置(図1)における データ解析アルゴリズムを開発することをおこなった2)。データ解析アルゴリズムは、レーザープラズマが局所熱平条件を満たす 場合に与えられるサハ・ボルツマン・プロットであり、科学技術計算ソフトMathematicaを用いて記述した。その際、米国立標準技 術研究所(NIST)の原子スペクトル・データベース(https://www.nist.gov/pml/atomic-spectra-database)を使って発光ラインの同 定や分配関数の記述をおこなった。測定データの解析結果は、元素組成比に関して定性的な一致は見られたが、定量的な一致 にまでは至らなかった。主な原因は、実験データの再現性が低いこと、ゲート設定時間により組成比が変化することである。もう 一つの予備実験は、元素分析を更に高感度化するために、プラズマ温度の高温化をおこなった。具体的な方法は、レーザープ ラズマを金属パイプで空間的に閉じ込めることや、ネオジウム磁石で磁場的に閉じ込めることによって、プラズマを高温化し、発 光強度を増強した3)。特に、1価イオンの増強度が大きく、Si*では、40~80倍の増強度が観測された。測定データのプラズマ温 度を評価すると、2,000~3,000Kの温度上昇が観測された。元素組成比に関しては、増強法によって組成比が変化しており、 データ解析アルゴリズムを改善する必要性が見出された。

- 1)FAA学ぶならふくい応援事業(福井版PBL支援(共同研究分))、「福井地域で出土した土器の元素分析」、研究代表者、令和2 年度.
- 2)山腰実紅、「パルスCO₂レーザー誘起プラズマ分光多元素同時分析におけるゲート時間分解の組成比決定への影響」、令和2 年度福井大学教育学部物理教室卒業論文.
- 3)道谷夏未、「空間及び磁場閉じ込めによるパルスCO2レーザー誘起プラズマの発光強度増強を利用した多元素分析」、令和2 年度福井大学教育学部物理教室卒業論文.

パルス炭酸ガス(CO₂)レーザープラズマ元素分析装置

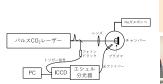


図1 実験装置の概略図









土壌試料のプラズマ発光スペクトルと解析手順 生スペクトル 較正スペクトル ハロゲン標準光源&重水素標準光源に より作成した強度を較正する装置関数 組成比(%) Si O AI Mg Na Ca 50 /Aijgi モンモリロナイト・ 較正スペクトル 27 (Na,Ca)_{0.33}(Al,Mg)₂ Si₄ O₁₀(OH)₂ nH₂O < 3.0 2.5 0.68 較正スペクトル 6.3 一致度 ボルツマン・プロット サハ・ボルツマン・プロット

