

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： 大友 香奈（教育学部・4年）

概 要	福井地域で出土した土器に対して迅速かつ簡便に元素分析するために、レーザー誘起ブレイクダウン分光法における定量分析の精度向上をおこなった。その方法は、既に元素分析された粘土試料を用いたクロスチェックに基づいている。プラズマ発光の増強を行うために、4方法：①空間的閉じ込め、②縦磁場閉じ込め、③空間及び縦磁場閉じ込め、④空間及び横磁場閉じ込め、を適用した。クロスチェックの適用により、①空間的閉じ込めが元素組成比分析に最も適していることが理解された。他の3方法は、磁場の効果により、鉄が選択的に増強されており、元素組成比分析には不適切であることが判明した。
関連キーワード	元素分析、レーザー誘起ブレイクダウン分光、レーザープラズマ、粘土、土器

事業の背景および目的

レーザー誘起ブレイクダウン分光 (LIBS: Laser-Induced Breakdown Spectroscopy) 法は、迅速かつ簡便に多元素分析できる機器分析法である。近年、高性能の分光器が低価格化したことで世界的な研究者人口が急激に増え、再注目されている分析法である。原理はレーザー光を試料に照射し、生成したプラズマの発光を分光器で分光する単純な実験系 (図1参照) である。固体試料の多元素分析としては、従来、蛍光 X 線 (XRF) 法が多く使われてきた。XRF 法と比較して、本事業で用いる LIBS 法は、試料準備が簡便で、測定が迅速という特徴を持つ。また、XRF 法では測定が難しいナトリウム (Na) よりも軽い元素を LIBS 法では逆に優位に検出できる。LIBS 法の光源として、一般的には YAG レーザー (波長 1.064 μm , ~0.2J/pulse) が用いられているが、本事業では、長波長の炭酸ガスレーザー (波長 10.6 μm , 3J/pulse) を用いており、土器・粘土等の軟らかい試料の測定に向いている光源である。

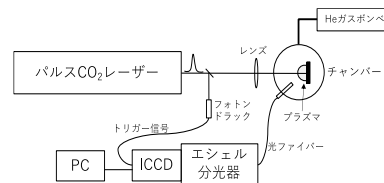


図1 実験装置の概略図

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 法による多元素分析を目的とする。福井地域で出土した土器に対しては、いままですら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3年度は、XRF 等で既に元素分析された試料を用いて、クロスチェックによる定量分析の精度向上を目指した。用いた試料は月布産のモンモリロナイト (日本粘土学会 JCSS3101) であり、XRF 等で求められた組成比割合 (%) は、Si:59.2 \pm 0.8, Ca:0.568 \pm 0.067, Mg:5.16 \pm 0.27, Na:7.06 \pm 0.25, Al:25.8 \pm 0.5, Fe:1.73 \pm 0.17, Ti:0.107 \pm 0.021, K:0.249 \pm 0.223 である。プラズマ発光を増強するために、次に示す4つの閉じ込め方法を適用した。①空間的閉じ込め：試料表面に垂直な軸上に、円筒状のステンレス製パイプを設置。②縦磁場閉じ込め：試料下に直径 20 mm, 高さ 10 mm の円柱状ネオジム磁石を設置。③空間及び縦磁場閉じ込め：①と②を同時に適用。④空間及び横磁場閉じ込め：試料ホルダーの上に直方体パイプを設置し、左右から円柱状ネオジム磁石を設置。この4方法に対してクロスチェックを適用し、①空間的閉じ込めが元素組成比の測定に最も適していることが理解された。図2に、①空間的閉じ込めの場合において、XRF 等で求められた組成比の平均を1として、各元素の組成比の比率を求めたものを示す。相違 \pm 25%の範囲を黄色い点線、相違 \pm 50%の範囲を青い点線で表した。Kを除く全ての元素が相違 \pm 50%以内に入っている。他の3方法では、ネオジム磁石の磁場効果により、鉄が選択的に増強されており、相違 \pm 50%以内に入らなかった。

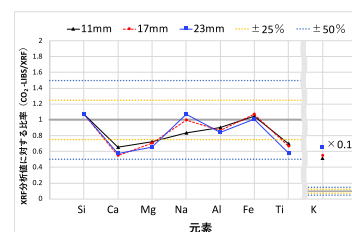


図2 XRF 等による測定値を基準とした元素組成比 (①空間的閉じ込めの場合) 各線はパイプの高さの違い。

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」、研究代表者、令和3年度、300千円。
- 2) 大友香奈、「磁場・空間閉じ込め C02-LIBS における多元素同時分析-実験手法-」、令和3年度福井大学教育学部物理教室卒業論文。
- 3) 新宮要、「磁場・空間閉じ込め C02-LIBS における多元素同時分析-解析手法-」、令和3年度福井大学教育学部物理教室卒業論文。