

文化財の自然科学的分析に関する基礎研究

メタデータ	言語: jpn 出版者: 明治大学人文科学研究所 公開日: 2013-05-22 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 杉原, 重夫, 小林, 三郎 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/10291/14510

蛍光X線分析装置(RIX1000)の定量分析操作マニュアル

定量分析には精度の高い検量線法と、簡便なファンダメンタルパラメーター法(FP法)がある。両者の分析手順のうち、共通な部分(元素条件の登録)についてははじめに記載するので、その部分を参照のこと。

文化財の自然科学的分析に関する基礎研究

杉原 重夫 小林 三郎

Basic researches on scientific analysis for cultural properties.

Shigeo SUGIHARA, Saburo KOBAYASHI

本研究は、1995年度の私立学校設備整備補助金(研究施設)により文学部で購入を決定した「文化財の自然科学的分析システム」を利用して基礎的な実験・分析を行うために計画された研究で、期間は3年間である。この報告は、このうち2年目の作業内容の一部である。

研究組織としては、考古学専攻の小林三郎が本学の考古学博物館に保管されている石器・土器・青銅器・鉄器などの考古学的遺物について、産出地や考古年代についての情報を提供し、地理学専攻の杉原重夫が分析作業を担当した。また、遺物の原材料の産出地の現地調査および文化財の自然科学的分析に関する国内・海外の文献収集と他の研究機関との情報交換は杉原・小林が共同して行った。

具体的には「文化財の自然科学的分析システム」のうち、①全自動蛍光X線分析装置、②新型自動X線回折装置(結晶分析)では元素分析による石器原料(非破壊・通常試料)の産地・製作技術の解明、土器(非破壊・通常試料)の胎土分析による産地同定と流通機構の解明、鉄器・青銅器(非破壊・通常試料)の元素分析による産地・製作技術の解明を行う。③低真空走査型顕微鏡(X線分析装置付)では微小試料(無機物のほか、遺跡から出土する花粉・珪藻などの化石試料)の形状観察を行う。また遺跡・遺物の層位年代を明らかにするための示標テフラ(火山噴出物)の同定、対比を目的とした分析に①、②、③の装置を活用する。97年度については、以下の装置を使用して定性・定量分析を行うためのマニュアル作成を行った。

1. 元素条件の登録

① job-5. 分析のパラメーターを選択

② mode-C. 元素条件を選択

* 元素コード : (例) Ni11...元素記号の後の No. は1~99の内からつける。

* PHA : X線のエネルギー幅を示す。100-300が標準(合っているかどうか確認するときはjob-3. モニタリングでPHA スキャンを行う)。

* $2\theta \cdot BG$: ピーク角度(2θ)とバックグラウンド(BG)の、角度・測定時間を設定(大体初期値のままが良いが、job-3. モニタリングのステップスキャンで確認した値を入力できる)BGの測定時間は 2θ の半分にする。

* 内標準元素 : 何も入力せず

* 出力桁 : 結果の小数点以下の桁数(全部で5桁, 例: 10.253)

* 検量線定数 : 標準試料の測定後に自動的に入力される。

cf. 境界値→検量線分割を行ったとき、どこからどこまでを分割したのかという設定。

* 標準化 : 入力の必要なし(ALPの日間誤差補正により自動的に算出される)

* P#以下を消すときには、nD(nはP#の番号)→リターンキー。

cf. 元素条件登録(追補メモ)

基本的に初期設定されている条件(分光結晶・測定角など)で充分。計数値が上がらない場合に変動誤差を軽減させるため、測定時間を長くする。

また、含有量が少なくピークが小さい、またはバックグラウンドが高い場合、バックグラウンド補正の必要あり。PHAは初期設定でうまく行かない場合にモニターで確認した後、変更する。

2. FP法

検量線を引かず、定量分析を簡便に行う方法である。地質調査所の標準岩石試料などを標準試料として日間誤差補正などを計算で行い測定値を求める。一度標準試料分析を行うと、次回からはJob-9、ファンダメンタルパラメーター法の装置感度校正を行うことで、分析できる。

◎以前に標準試料分析してある場合は、d) 装置感度校正から始めること！

a) 定量グループ (FP法) の登録

- ① job-5. 分析パラメータを選択
- ② mode-F. グループ条件を選択
- * グループ名：半角8文字以内の任意の文字
- * 分析方法：2:FP (バルク) を選択
- * 試料モデル：FLUXの有無により選択
- * パラメータ：

(例)

全構成元素を入力		元素条件コードを入力		
成分	定義	標準値	EL	スペクトル
SiO ₂	UNK	---	Si21	Si-KA
K ₂ O	UNK	---	K21	K-KA
Li ₂ B ₄ O ₇	FLUX	10.0000	----	----

↑

最終行にフラックス成分を入力、標準値には希釈率(10.0000)を入力

* ---の部分は入力の必要はない(測定後自動入力される)

③入力後 f・6 キーで登録

b) 標準試料条件の登録

- ① Job-5. 分析のパラメーターを選択
- ② mode-I. 標準試料を選択
- * 標準試料名：任意の文字
- * 分析法：2:FP (バルク) を選択
- * グループ名：定量グループ登録で決めたグループ名を入力

③入力後、Gリターンキーで条件呼出し→標準試料のパラメーターを入力

(例)

成分	定義	標準値	EL	スペク	測定
			コード	トル	強度
SiO ₂	1:STD	78.2356	----	----	----
K ₂ O	1:STD	5.2345	----	----	----
Li ₂ B ₄ O ₇	3:FLUX	10.0000	----	----	----

↑

最終行にフラックス成分を入力、標準値には希釈率(10.0000)を入力

* ---の部分は入力の必要はない(測定後自動入力される)

④入力後、f・6 キーで登録

c) 標準試料測定

① Job-1. 分析を選択→続いて表中の項目を入力する。

- * テーブル No.：1~13までの未使用の No. を入力 (*14~16はページングで使用！)
- * 優先度：0を入力
- * モード：1. 定性・定量分析を選択
- * 試料位置(P #)：試料をセットした台の番号を入力(1~6)
- * ジョブ：4:STDを選択
- * コード：定量グループの登録で決めたグループ条件名を入力
- * サンプル名：サンプル名を入力
- * R/B：繰り返し測定回数を入力(現在通常は3回)
- * CMD：入力しなくて良い

②全部入力したら、f・6 キーで登録→f・10キーで測定開始！

* 分析を途中で中止して、設定値を変えるには f・9 キーを押す。

d) 装置感度校正

①標準試料測定後、Job-9. ファンダメンタルパラメーター法を選択

② mode-1. 装置感度校正を選択→定量グループ名(aの②で決めた条件名)を入力

---自動的に計算を行い、モード選択メニューに画面が切り替わる---

③ 1: 試料選択で使用する標準試料を選択する(選択した試料名は緑色、非選択の試料は黄色で表示される)。選択後リターンキーを押し、f・2 キーを

押すと戻る。

④モード選択メニューで2：自動感度校正を選択
→自動的に計算（ここではプリント出力はしなくてもよい）

なお、3：感度校正は行わない方が無難

⑤モード選択メニューで4：定量値算出を選択→
定量値の算出とプリント出力

⑥終了したら、f・1キーを押す。

e) FP法グループ分析

①Job-1. 分析を選択→続いて表中の項目を入力する。

* テーブル No. : 1～13までの未使用のテーブル No. を入力（※14～16はページングで使用中！）

* 優先度 : 0 を入力

* モード : 1. 定性・定量分析を選択

* 試料位置(P #) : 試料をセットした台の番号を入力（1～6）

* ジョブ : 1 : GRP を選択

* コード : a) の②で決めたグループ条件名を入力

* サンプル名 : 試料名を入力

* R/B : 繰り返し測定回数を入力（現在通常は3回）

* CMD : 入力しなくてよい

②全部入力したら、f・6キーで登録→f・10キーで測定開始！

※分析を途中で中止して、設定値を変えるにはf・9キーを押す。

3. 検量線法

高精度の定量分析法である。最初に元素含有量が明らかな標準試料の測定結果から、元素含有量と測定したX線強度の比をとって検量線を作成する。次に未知試料を測定してそのX線強度を測り、先に作成した検量線を用いて未知試料の元素含有量を計算する。標準試料は試薬を混合して作成するのが好ましいが、地質調査所の標準岩石試料を用いても良い。検量線が既に作成してあるときはc) 未知試料の分析から始める。

a) 定量グループ（検量線法）の登録

* 分析法：検量線

* グループ名：半角8文字以内の任意の文字

1. ノート : 任意（省略可）

2. 測定時間倍率：1

3. 分析単位 : Wt%

4. データ印字 : 各々選択

5. 手入力元素 :

6. 成分 : 原子番号の大きい方から順に
元素記号を入力
(さもないと後で計算できない)

7. 測定順最適化：Y

b) 標準試料測定

①Job-1. 分析を選択→続いて表中の項目を入力する。

* テーブル No. : 1～13までの未使用の No. を入力（※14～16はページングで使用中！）

* 優先度 : 0 を入力

* モード : 1. 定性・定量分析を選択

* 試料位置(P #) : 試料をセットした台の番号を入力（1～6）

* ジョブ : 4 : STD を選択

* コード : 定量グループの登録で決めたグループ条件名を入力

* サンプル名 : サンプル名を入力

* R/B : 繰り返し測定回数を入力

* CMD : 入力しなくて良い

②全部入力したら、f・6キーで登録→f・10キーで測定開始！

※分析を途中で中止して、設定値を変えるにはf・9キーを押す。

c) 未知試料の分析

①検量線の日間誤差補正

→試料台1番に検量線標準試料1(951022-1)を、
// 6番に // 6(951022-6)をセットする。

→Job-1分析でテーブルNo. 10を呼び出し(必要項目はあらかじめ入力されている), 登録(f・6キー)を押す。

→登録後、f・10キーで測定開始(測定後、機械が自動的に誤差補正を行う)。

②日間誤差補正後、測定する未知試料を試料台にセットする。

③測定する未知試料のデータ登録を行う。

* テーブル No. : 1～13までの未使用の No.
を入力

(テーブル使用状況表が RIX1000 本体の正面に貼ってある, 14～16 はペーシングで使用中心!)

* 優先度 : 0 を入力

* モード : 1. 定性・定量分析を選択

* 試料位置 (P #) : 試料をセットした台の番号を入力 (1～6)

* ジョブ : 1 : GRP を選択

* コード : 定量グループの登録で決めたグループ条件名 (例: ROCK) を入力

* サンプル名 : サンプル名を入力

* R/B : 繰り返し測定回数を入力 (通常は 5 回)

* CMD : 入力しなくて良い

→ 入力後, 登録 (f・6 キー) をし, f・10 キーで測定開始※

※ 連続して測定する場合には, 登録 (f・6 キーを押した) 直後に自動的に測定が開始される。

④ 測定終了後 (5 回繰り返し測定の場合, 1 個につき約 40 分かかる), ビード中の Wt% がプリントアウトされる。これから手計算で試料中の各元素の Wt% を求める。試料中の元素の Wt% を次式で求める。

試料中の元素量 (Wt%) =
ビード中の元素量 (Wt%) × ビードの重さ (g) / 試料の重さ (g)