

Determination of Rare Earth Elements in Historical Samples by means of XRD, XPS and ICP-MS

Hisanobu WAKITA¹, Tutomu KURISAKI¹, Yuki NAGINO¹,
Tetsuhiro TANAKA², Takushi YOKOYAMA², and Susumu NAGANO³

¹Department of Chemistry, Fukuoka University, Fukuoka, Japan

²Department of Chemistry, Kyushu University, Fukuoka, Japan

³Center for Regional Culture and History, Saga University, Saga, Japan

XRD, XPS と ICP-MS による歴史試料中の希土類元素の定量

脇田久伸¹、栗崎 敏¹、奈木野勇生¹、田中哲博²、横山拓史²、長野 暹³

¹福岡大学化学科 福岡 日本

²九州大学化学科 福岡 日本

³佐賀大学地域学歴史文化研究センター 佐賀 日本

Keywords XRD XPS ICP-MS REE Indigenous Knowledge

MIBK (メチルイソブチルケトン) によって抽出分離してから測定した。

Abstract

XRD and XPS measurements have performed by the uncertain composition samples of Kamaishi district. To analyze the amounts of very minor REE (rare earth elements) in the samples of Kamaishi and Saga districts, ICP-MS measurements have also performed. The obtained results were compared with each other, and clarified the influence of Foreign Knowledge to Indigenous Knowledge. For the measurement of very minor elements, ICP-MS analysis was performed after separation of Fe by the MIBK extraction.

要旨

組成が不明な釜石地域の試料について XPS (X線光電子分光)・XRD (X線回折) 測定を行った。また、佐賀藩と釜石地域の各試料について、蛍光 X線では測定できないほど極微量な希土類元素の濃度を測定するために ICP-MS (高周波誘導結合プラズマ質量分析) 測定を行い、測定結果から得られた希土類元素パターンを比較することで、当時佐賀藩が使用していた鉄製砲弾等について検討し、外来知が在来知に及ぼした影響を解明することを目的とした。ICP-MS 分析は、極微量元素を測定対象としているため、各試料の主成分である Fe を

1 緒言

我々はこれまで佐賀に関連する反射炉跡地より出土した鉄滓・鉄塊片について XPS、XANES、SR-XRF などの X線分光法を用いて、試料中に含まれる微量元素の検出および状態分析を行ってきた。その結果、鉄滓・砂鉄など Fe 以外の不純物が多い試料は、希土類元素を含む多数の極微量元素が検出され、土地により含まれる希土類元素の特徴があるため、原料や鉄滓の産地の新しい指標として期待できることがわかった。¹

そこで本研究では、組成が不明な釜石地域の試料について XPS・XRD 測定を行い、その後、佐賀藩、釜石地域の各試料について、蛍光 X線では測定できないほど極微量な希土類元素の濃度を測定するために ICP-MS 測定を行い、測定結果から得られた希土類元素パターンを比較することで、当時佐賀藩が使用していた鉄製砲弾等について検討し、外来知が在来知に及ぼした影響を解明することを目的とした。^{2,3}

2 実験

2-1. シンクロトロン XRF, XPS 分析法

これらの X線分析法については既報 1 に詳述し

であるので本稿では省略する。³

2-2. 誘導結合プラズマ質量分析法 (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry : ICP-MS)⁴

ICP-MSは原則として単位質量分解能 ($\Delta m=1$) であるものの、比較的安価で操作が簡単であり、広い質量範囲が高速で走査できるため、未知試料に対して手軽に定性を行って、存在する元素を確認してから定量操作を行うことができる。

4本の棒状電極を平行に設置して高周波電圧を印加し、その内部空間を通過するイオンを、フィルター作用によって測定対象元素のイオンだけに質量分離する。相対する電極をつなぎ、それぞれ $U+V\cos\omega t$ (U :正および負の直流電圧、 V :周波数 f の高周波のピーク電圧、 $\omega=2\pi f$) および $U-V\cos\omega t$ の電圧を与える。イオンがこの電極群の端から入射したとき、イオンは電極の内接円の半径方向に強制振動するが、 f 、 U 、および V を調整すると、特定の質量のイオンのみが安定に振動して電極を通過することになり、マスフィルタリングが可能となる。通常、 f は固定して U/V の比を一定に保ったままで U および V を変化させると、透過するイオンをその質量電荷比 (m/z) に応じて走査することができる。

ICP-MSの主な特徴は、高感度であること、及び多元素同時分析が可能なことである。イオン化率の低いハロゲンやP、Sなどの一部の元素を除いたほとんどの元素で、ICP-AESに比べて3~4桁低いppt (ng/L) レベルの検出下限が得られる。そのため、要求される下限値を満足するために必要な試料量は、1/10~1/100でよい。必要な試料が少ないということは、完全分解にかかる時間を短縮できるだけでなく、電子部品などのように試料が非常に小さいものや、貴金属などの非常に貴重な材料でも分析することができることを意味する。さらに、使用する酸の量や廃液の量も相対的に少なくなりクリーンな分析方法とも言える。また精度の面では、妨害物が多いマトリクスにおいて複数の質量数を同時にモニターすることで同位体比を考慮しながらその影響を最小限に抑えて定量することができる。また一次標準測定法である同位体希釈法を用いることで、前処理での回収率の補正などを実施するさらに精度の良い方法への拡張性を持っている。

3-1. 試料

3-1-1. 歴史試料

①鉄製砲弾

- 日清戦争頃の鉄製砲弾：佐賀藩三重津海軍所跡周辺にて採取された鉄製砲弾。長さ 23.5cm、

直径 7 cm、重さ 5.5 kg の鉄製砲弾である。表面は褐色の錆で覆われているが、表面を研磨すると金属光沢が観測される。底部が空洞となっており、信管を後方に取り付ける弾底信管タイプだと考えられる。その形状から日清戦争・日露戦争頃に鋳造されたものだと考えられている。また、砲弾下部に帯が取り付けられていたと考えられる窪みが2箇所存在する。

Fig.311-1 佐賀藩三重津海軍所跡周辺にて採取された鉄製砲弾



側面部

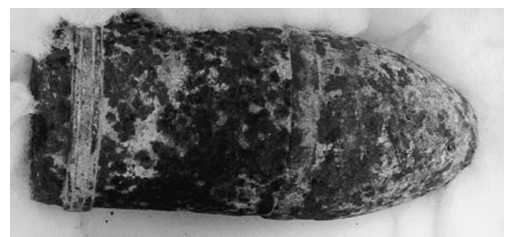


底部



先端部

Fig.311-2 佐賀藩三重津海軍所跡周辺にて採取された鉄製砲弾



側面部



底部



先端部

- 幕末期の外国製鉄製砲弾：佐賀藩海軍所跡周辺にて採取された鉄製砲弾。長さ 19 cm、直径 7 cm、重さ 3.6 kg の鉄製砲弾である。先端部分に穴があり、先端に信管を取り付ける弾頭信管タイプだと考えられる。その形状から幕末期に外国に鑄造されたものだと考えられている。2 箇所到大砲の筒内部との接着面となる帯が取り付けられている。

- 佐賀藩製の鉄製砲弾：佐賀新北神社周辺にて採取された鉄製砲弾。

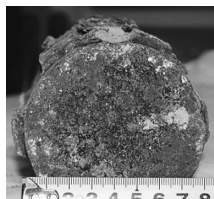
長さ 18 cm、直径 8 cm、重さ 3.7 kg の鉄製砲弾

である。新北神社の拝殿の床下に半分埋まった状態で発見された。砲弾側面部に大きな付着物と四角の突起物が 12 個あり、国産された前込め式の施条砲弾で、実際に試し撃ちされたものと考えられている。

Fig.311-3 佐賀新北神社周辺にて採取された鉄製砲弾



側面部



底部



先端部

③鉄製大砲

- 鉄製大砲：東京都渋谷区にある戸栗美術館に保

Fig.311-4 戸栗美術館に保管されている鉄製大砲



管されている大砲。鑄鉄製の 24 ポンド砲である。佐賀藩が鑄造したものか外国製かが議論されている。

3-1-2.釜石試料

- 釜石鉱山の鉱石：岩手県釜石市にある釜石鉱山新山坑 550m レベル、坑口から 1km ほどの鉱石。釜石鉱山は高炉による鉄鑄造が盛んに行われていた頃、原料として使用していた鉱石を採掘する鉱山の一つである。鉱石 1 については、外見が白い箇所を別に分析した。

Fig.312-1 釜石鉱山より採取された鉱石



鉱石1



鉱石2

- 釜石由来の餅鉄：日本各地、特に釜石市などに多く産する磁鉄鉱。磁鉄鉱が河川に落下し、長期間流されて角が丸みを帯び、餅状になっている。

Fig.312-2 餅鉄



- 橋野高炉で用いられていた原料：釜石市にあった橋野高炉で当時使用されていた原料。

Fig.312-3 橋野高炉で用いられていた原料



- 種焼場で採取された鉱石片：高炉に供給する鉄鉱石を加工するための施設（種焼場）から採取した焙焼後の鉱石片。採掘された鉄鉱石は水車の力で砕かれ、窯で焼結し、金槌で砕かれた後高炉の原料となっていた。

Fig.312-4 種焼場で採取された鉱石片



3-1-3. 参考試料

- ・ 砂鉄：島根県雲南市吉田町にある鉄の歴史博物館が所有している島根県産の砂鉄。1751年から170年間続けられた菅谷高殿でのたたら操業の原料である。

Fig.313-1 島根県産の砂鉄



- ・ 鉄鋼標準試料：購入した鉄鋼標準試料。

Fig.313-2 鉄鋼標準試料

3-2. 実験⁵

ICP-MS 測定は、極微量元素を測定対象としているため、各試料の主成分である Fe を MIBK (メチルイソブチルケトン) によって抽出分離した。試料約 0.5g をビーカーにはかりとり、超純水:HCl=1:1にした(1+1)HCl 20ml を加えて加熱溶解し、HNO₃ 2ml を徐々に加え Fe を酸化する。試料を溶解して蒸発乾固したあと、HCl 3ml を加えて再び蒸発乾固し、残留物を(1+1)HCl 約 4ml で溶かし、ろ紙でろ過してろ液を 100ml 分液漏斗に受ける。(1+1)HCl で沈殿を洗浄し、洗液も加えて液量を約 25ml にする。分液漏斗に MIBK 25ml を加え 1 分間振り混ぜたのち有機相を除く。この抽出操作をもう一度繰り返して Fe を除去する。水相をビーカーに移しほとんど蒸発乾固し、残留物を 0.1M HNO₃ 25ml 溶液にし、分析用試料とする。

次に、Fe 以外の測定の妨害となる元素を除去するために、Ca が多量に含まれる試料については、

陽イオン交換法を行った。上記の 0.1M HNO₃ 溶液にする前の残留物を 1mol/dm³HNO₃ 溶液にした試料を、1cm×20cm 陽イオン交換樹脂カラム (1mol/dm³HNO₃ 溶液にしておいた) にチャージし、1mol/dm³HNO₃ 50ml、2mol/dm³HNO₃ 130ml、6mol/dm³HNO₃ 50ml、8mol/dm³HNO₃ 150ml、の順に溶離を行う。6mol/dm³HNO₃、8mol/dm³HNO₃ で溶離した溶液 (180~350ml 部分) を集め、蒸発乾固させたのち、0.1mol/dm³HNO₃ を少量加え、一晚放置する。25ml に定容し、シリンジでろ過したものを分析用試料とする。

3-3. 測定

XPS 測定、XRD 測定および ICP-MS 測定を行った。

XPS 測定は、本学所有の PHI model 1800 を用いた。この装置では、トランスファーベッセルの使用によりアルゴン雰囲気中での試料導入が可能であり、大気中で活性な試料の取り扱いが容易で、非破壊で分析できる。測定試料としては、釜石試料を粉末状にしたものを用いて行った。サンプリングは、カーボンテープに粉末試料を塗りつけた。余分な粉末試料は、叩くことで吹き飛ばした。それを Mo 製のサンプルホルダーにセットし、Mo 製のマスクを被せた。X 線源には AlK α 線を用い、15 kV で 400 W の条件で測定した。

XRD 測定は、本学所有の Smart Lab を用いて行った。この装置は、従来の 3 倍の X 線強度で測定することが可能である。測定試料としては、釜石試料を粉末状にしたものを用いた。サンプリングは、ガラス基板に粉末試料を均一にのせた。X 線源には CuK α 線を用い、30kV で 1200 W の条件で測定した。

ICP-MS 測定は、九州大学所有の Agilent 7700e を用いて行った。この装置は、他の ICP-MS 装置と比較してプラズマ温度が高く、マトリックス分解性能が最大で 10 倍高くなっている。測定試料としては、砲弾、大砲、釜石試料、砂鉄、鉄鋼標準試料を溶液状にしたものを用いた。希土類元素の検量線用の 0.1M HNO₃ 溶液を測定した後、各試料を測定した。

4-1.XPS 測定

XPS 測定の結果 (Table 41-1, Fig. 41-1)、スペクトルより、鉱石 1a,1b と鉱石 2、餅鉄と原料の試料が似ていることがわかった。また、元素比より、各試料からは主に O, C, Fe, Al, Si, Ca が検出され、その他に微量成分として Na, K, Mg, Cl, Ti, Mn などが検出された。この結果から、鉱石 1a,1b,2、種焼場の試料は Ca が多く、餅鉄、原料の試料は Fe が多

ということがわかった。また、種焼場の試料を原料の試料と比較すると、Fe が減少し、Ca が増加している。これは、Ca が鉄滓に含まれやすい元素であるためだと考えられる。

Fig.41-1 釜石試料の XPS スペクトル

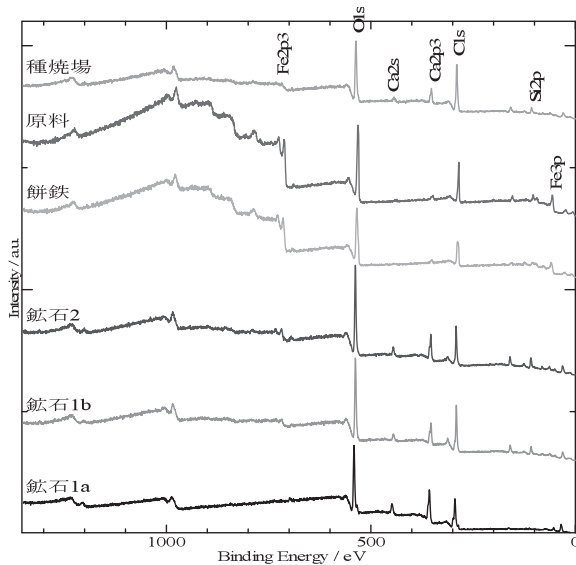


Table 41-1 釜石試料の各元素比

	C	O	Na	Mg	Al	Si	Cl	K	Ca	Ti	Mn	Fe
鉱石1a	47.51	35.82	—	0.23	—	2.33	—	3.07	10.48	0.06	—	0.49
鉱石1b	46.26	35.42	—	0.46	1.81	7.56	0.21	0.87	5.64	0.10	—	1.68
鉱石2	36.01	39.02	—	0.36	3.51	11.66	—	0.55	6.63	—	0.06	2.20
餅鉄	41.50	40.71	—	—	5.71	4.37	—	—	1.03	—	—	6.68
原料	42.33	39.51	0.79	0.16	0.92	6.30	0.68	—	1.00	—	—	8.30
種焼場	59.20	27.25	0.07	—	1.55	6.21	0.08	0.57	3.71	—	—	1.35

小数点以下2桁まで表示

4-2. XRD 測定

XPS 測定の結果 (Table 42-1, Fig. 42-1)、スペクトルより、鉱石 1b,2 のピーク位置が似ていることがわかった。原料の試料のピークが一部低過ぎるため、同定が不可能だった。また、化学組成より、鉱石 1a はほぼ CaCO₃、餅鉄と原料の試料はほぼ酸化鉄だったことがわかり、鉱石 1a は石灰石だと考えられたため、鉱石 1b を ICP-MS 測定に用いる鉱石 1 の試料とした。種焼場の試料は、焙焼の際に Fe₃O₄ の割合が減少したため、不純物等が凝縮して Ca₃Fe₂(SiO₄)₃ の割合が増加したと考えられる。

Fig.42-1 釜石試料の XRD スペクトル

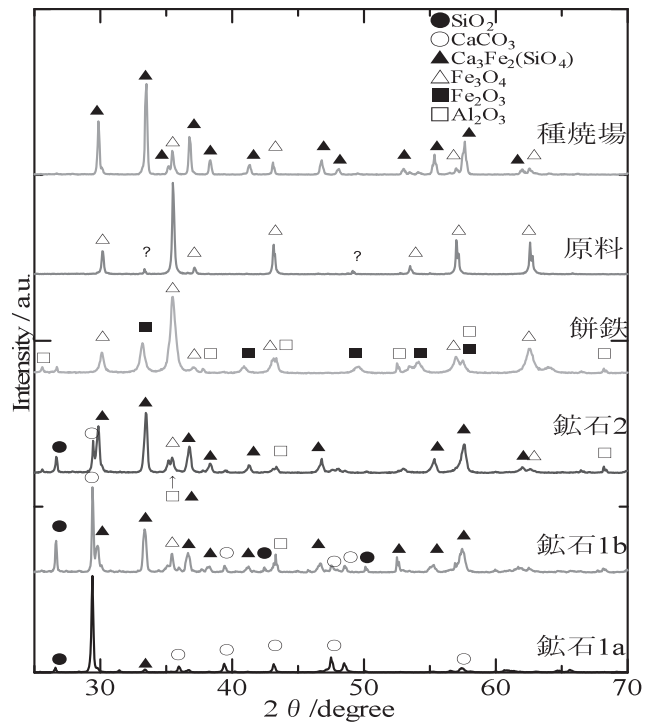


Table 42-1 釜石試料の各化学組成

鉱石1a	CaCO ₃ 91%, Ca ₃ Fe ₂ (SiO ₄) ₃ 5.4%, SiO ₂ 3.5%
鉱石1b	CaCO ₃ 37.5%, Ca ₃ Fe ₂ (SiO ₄) ₃ 33.6%, Al ₂ O ₃ 18.8%, SiO ₂ 8%, Fe ₃ O ₄ 2.1%
鉱石2	Ca ₃ Fe ₂ (SiO ₄) ₃ 69%, CaCO ₃ 12.3%, Fe ₃ O ₄ 10.8%, SiO ₂ 5.6%, Al ₂ O ₃ 2.1%
餅鉄	Fe ₃ O ₄ 44.8%, Fe ₂ O ₃ 28.4%, Al ₂ O ₃ 26.9%
原料	ほぼ Fe ₃ O ₄
種焼場	Ca ₃ Fe ₂ (SiO ₄) ₃ 90%, Fe ₃ O ₄ 9.5%

4-3. ICP-MS 測定

Table 42-1 で数値を記していない箇所は検出されなかった元素で、誤差は 0~32.247ppt である。また、希土類元素パターンは隕石 (コンドライト) で規格化している。

ICP-MS 測定の結果 (Table 43-1, Fig. 43-1, 2, 3)、Table 43-1, Fig. 43-3 より、鉄製大砲と幕末期の外国製鉄製砲弾の濃度が低く、各希土類元素パターンが鉄鋼標準試料の希土類元素パターンと似ていることから、現在に近い高い技術で鑄造されたことが推定できる。Fig. 42-2 より、鉱石 1 と鉱石 2 の各希土類元素パターンが似ていることから、鉱石 1, 2 は同じ鉱石であると推定でき、餅鉄と原料の試料の各希土類元素パターンが似ていることから、餅鉄を主な原料として高炉の原料としていたことが

推定できる。また、鉱石1,2、種焼場の試料でEuの正の異常が見られるが、これは各試料がCaを多く含んでおり、Ca²⁺のイオン半径とEu³⁺のイオン半径が似ていることから、Euが置換されたためである。次に、Fig.42-3より、日清戦争頃の鉄製砲弾と幕末期の外国製鉄製砲弾の各希土類元素パターンが似ていることから、日清戦争頃の鉄製砲弾は外国製、または外国製の原料を用いていたと推定でき、佐賀藩製の鉄製砲弾と砂鉄の各希土類元素パターンが似ていることから、佐賀藩製の鉄製砲弾は砂鉄を原料として用いる反射炉で製造されたと推定できる。また、佐賀藩製の鉄製砲弾と鉄製大砲を比較すると、各希土類元素パターンが似ていないことから、佐賀藩製と言われている鉄製大砲は、佐賀藩で製造されていない可能性があることがわかった。

Table 42-1 各試料の各希土類元素濃度 (濃度: ppb)

	⁴⁵ Sc	⁸⁹ Y	¹³⁹ La	¹⁴⁰ Ce	¹⁴¹ Pr	¹⁴⁶ Nd	¹⁴⁷ Sm	¹⁵³ Eu
鉱石1	21.694	353.384	28.612	65.059	9.645	51.779	20.010	9.860
鉱石2	4.608	184.945	6.760	22.722	2.910	19.256	9.692	4.633
餅鉄	9.335	21.361	31.439	48.130	13.168	37.549	2.976	0.648
原料	4.792	18.438	27.508	65.299	6.350	18.401	2.007	0.611
種焼場	15.304	38.050	-	12.464	8.571	35.826	6.233	2.486
大砲	0.238	0.813	-	-	-	0.167	0.164	-
日清砲弾	8.562	7.424	-	14.000	-	5.534	1.651	1.495
幕末砲弾	2.235	1.740	-	1.571	-	0.519	0.303	0.653
佐賀砲弾	5.436	9.579	11.392	29.251	3.121	13.582	2.654	0.466
砂鉄	1673.346	30582.000	43560.500	101279.100	10448.400	38500.700	7332.050	533.735
鉄鋼標準試料	1.145	0.616	-	0.187	-	-	0.085	0.426

小数点以下2桁まで表示

	¹⁵⁷ Gd	¹⁵⁹ Tb	¹⁶³ Dy	¹⁶⁵ Ho	¹⁶⁶ Er	¹⁶⁹ Tm	¹⁷² Yb	¹⁷⁵ Lu
鉱石1	23.873	4.049	27.011	6.422	19.200	2.634	15.745	2.192
鉱石2	12.088	2.070	14.437	3.458	10.340	1.395	8.225	1.091
餅鉄	3.383	0.474	3.939	0.820	3.237	0.582	4.219	0.547
原料	2.356	0.287	1.831	0.435	1.433	0.209	1.359	0.247
種焼場	6.159	0.870	5.829	1.051	3.018	0.405	2.576	0.281
大砲	0.011	0.039	0.110	0.020	0.067	0.007	0.040	-
日清砲弾	0.932	0.199	1.087	0.230	0.660	0.084	0.539	-
幕末砲弾	0.085	0.036	0.231	0.050	0.149	0.021	0.142	-
佐賀砲弾	2.457	0.341	1.797	0.329	0.915	0.116	0.741	-
砂鉄	6641.500	985.430	5689.430	1025.840	2859.900	396.321	2613.430	353.607
鉄鋼標準試料	-	0.006	0.061	0.015	0.057	0.007	0.053	-

小数点以下3桁まで表示

Fig.43-2 釜石試料の希土類元素パターン

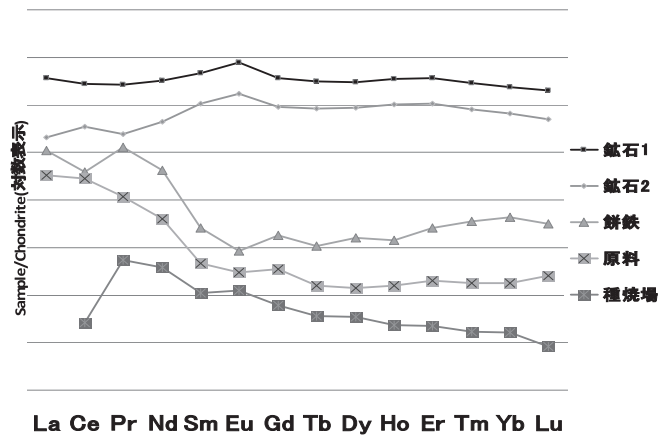
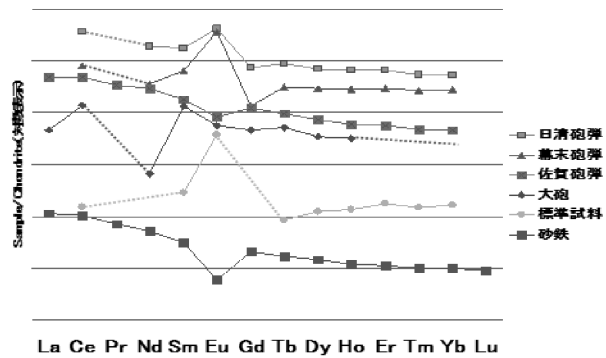


Fig.43-3 佐賀藩試料と参考試料の希土類元素パターン



結論:

今回の ICP-MS 測定結果から、日清戦争頃の鉄製砲弾については、外国製、または外国製の原料を用いていたことが推定できた。佐賀藩製の鉄製砲弾については、砂鉄を原料とした反射炉で製造されたと推定できた。佐賀藩製だと言われている戸栗美術館に保管されている鉄製大砲については、佐賀藩製ではない可能性があることがわかった。

しかし、現在、外来知である高炉で製造された試料がなく、製造技術等を結論付けることができていない。そのため、今後、釜石製の高炉で製造された試料についても測定することで、外来知が在来知に与えた影響を検討できるのではないかと期待している。

参考文献

- 金子功, 『反射炉: 大砲をめぐる社会史』, 1995
- <http://www.kamaishinet.jp/hanshino/> (橋野高炉跡)

世界遺産登録推進期成同盟会)

- 3 : 「明治期における在来鉄産業技術の展開と地域社会」在来研究会第1回研究会, 2011年12月18日
- 4 上本道久監修, 社会法人 日本分析化学会関東支部 編, 『ICP発光分析・ICP質量分析の基礎と実際』, オーム, 2008
- 5 : SHUE R B, et al., *日本化学会誌*, 1981, **1**, 172-174

謝辞

釜石地域の歴史試料の提供をして頂きました岩手大学工学部 小野寺 英輝 准教授に感謝申し上げます。