

Readout

HORIBA Technical Reports

特集 量から質へ エンジン排ガス分析 September 1995 ■ No.11

歴史資料を科学する

Scientific Research of Historical Objects

田口 勇
Isamu TAGUCHI

(Pages56-61)

株式会社 堀場製作所

1. はじめに

最近、数多くの歴史資料(木器、土器、金属器、石器、骨角器など)が出土している。これらの歴史資料の研究には従来の考古学的研究に加えて、最近では自然科学的研究が実施されることが多くなってきた¹⁾。特に歴史資料の物性、年代、産地、製法などについては自然科学的研究の対象となっている。

しかし、歴史資料の自然科学的研究には、歴史資料が不均質であることや原則として非破壊で実施しなければならないことなどの制約があり、工業分野など、他分野の資料の研究に比較して困難である。非破壊分析が原則であることから、放射線を使用する方法と装置が適用される場合が多いが、上記の目的を達成するためには十分でない。また、工業分野の日本工業規格のように共通化された方法がないので、分析結果を相互比較できず、進展を阻んでいる。現時点では、まず歴史資料分析用の方法と装置を開発し、数を多くし、要請に対処することが急務となっている。

以上から、これまでの歴史資料の物性に関する分析研究では、考古側で採取し、提供されたサンプルについて、化学分析値(%)を提供することに止まっていた。しかし、上記の研究には、このような数値(%)のみでは十分でなく、元素の二次元的分布状態を分析することも要求されるようになってきた。こうした分析結果の多次元化は、工業分野においてはすでに約10年前に分析側に要望され、分析側で研究開発が実施された。

著者²⁾は当時、新日本製鐵株式会社第一技術研究所(現在、先端技術研究所)に所属し、連続鋳造された鋼スラブの品質評価を目的として、二次元元素分布分析装置の開発研究に当たった。開発した分析装置はEPMAを原理として、鋼スラブ試料(最大縦横9cm)を順次移動させることによって、多数の分析情報を採取し、当時長足に進展していたコンピュータの支援を得て、情報採取位置との関連をつけて、ディスプレイする装置であった。現在、国内で使用されているEPMAのほとんどは二次元的元素分布分析機能を有している。

しかし、この装置そのものは歴史資料を対象とした場合、分析できる資料が小さい問題(歴史資料の場合には50cm角位まで必要)、歴史資料を真空にする問題(電子線照射なので試料室内は真空)や5元素までしか同時にできない問題などがあつた。そこで、歴史資料用には専用装置を開発することとした。

2. 分析装置の作製

開発したマッピング型蛍光X線分析装置を図1に示す。(A)は装置全体で、(B)



前国立歴史民俗博物館教授
(現専修大学教授)

田口 勇

Isamu Taguchi, Dr.Eng.
工学博士(東京大学)

〈略歴〉

1959年：東京大学理学部化学科卒業

1959年：八幡製鐵株式会社(現在、新日本製鐵株式会社)

1969年：工学博士(東京大学)

1986年：国立歴史民俗博物館教授

1989年：東北大学教授併任

1995年：専修大学教授

〈主要要職, 受賞〉

産業考古学会理事

日本文化財科学会評議員

国際金属歴史会議副実行委員長

国立歴史民俗博物館共同研究員

科学技術庁長官賞(1984)

機械振興協会賞(1985)

日本金属学会論文賞

(1981,1982,1987)

International Metallographic

Society: Pierre

Jacquet Gold Metal Award (1981)

〈主な著書〉

100万人の分析化学(アグネ)

鉄の歴史と化学(裳華房)

最先端分析技術とその応用(アグネ

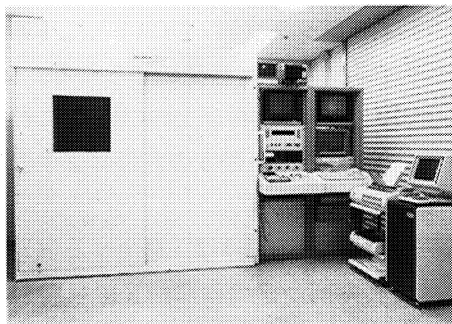
技術センター)

みちのくの鉄(アグネ技術センター)

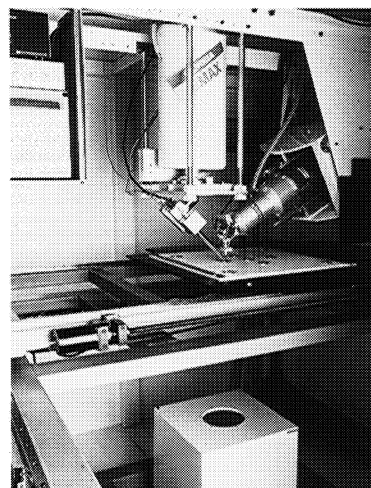
みちのくの金(アグネ技術センター)

はX線照射室内である。マイクロフォーカスX線の発生には、コリメータ方式(最高200kV,コリメータ最小径:0.1mm)を採用した。

図1の(A)の中央から左は鉛製防護X線照射室である。(A)の右手前はX線マイクロアナライザとそのプリンタで、装置右端ラックはコンピュータ(中段)と照射分析室内用モニター(上段),その左のラックは画像処理装置イメージΣ(中段),同CRT(上段)とハードコピー(ラック上)である。鉛製X線防護キャビネットの内寸は2×2×2mである。キャビネットの壁は、X線照射方向は厚さ6mmの鉛板の前後に厚さ2mmの鋼板を配置したもの、X線照射方向と直角の方向は厚さ5mmの鉛板の前後に厚さ2mmの鋼板を配置した。キャビネットはインターロックである。



(A) 外観
EDA911



(B) X線照射室内
X-ray irradiation room

図1 マッピング型蛍光X線分析装置
(EDA911, 国立歴史民俗博物館蔵)
Mapping type X-ray fluorescence analyzer
(EDA 911, National Museum of Japanese)

図1の(B)はX線照射分析室内を示した。キャビネット中央にスキャンング・ステージ(1000×1000×10, 四隅の140×140mmは切断, XYZに可動, 真中に透過測定用の500×500mmの孔)があり, その下にイメージ・インテンシファイア(I.I.)用撮像管(径160mm, 資料の透過像測定に使用)がある。スキャンング・ステージは1m×1mの資料(高さ:50cmまで)を指定位置に移動することができ, そのうちの50cm×50cmについては自動スキャンング(最高250,000点の微小部分, 500点×500列, 最大速度:20mm/秒)できる。スキャンング・ステージは下から50cm(I.I.用撮像管表面)位置から120cmの間を動くが, 上下移動には多少時間がかかる。なお, このスキャンング・ステージは7個のステッピング・モーターで動かす(4個:上下, 2個:前後, 1個:左右)。

スキャニング・ステージの上には、コリメータとHe-Neレーザー位置ぎめ器をつけたマイクロフォーカスX線照射管が、37°の傾斜で（高さについての制限のため）設置されている。コリメータは径1mmを標準とするが、他に径5mm、径3mm、径0.2mmと径0.1mmがある。レーザー位置ぎめ器はコリメータの直上に位置し、その両端からレーザーをV字型に資料に照射する。レーザースポット（スポット径：1mm）はハーフミラーより、発信器から二分されて資料に照射されるが、一定の資料位置になると重なって一つになる。その一つになった交点にX線を照射するようにあらかじめ定めてある。資料を分析するときは、まず対象の資料位置をこの交点に合わせる。コリメータに近接して、X線検出器先端が45°に設置されている。その先端の延長線は上記の交点に一致している。

多数の微小部分（250,000点まで）の自動マッピングは通常の分析装置のように、250,000点のマッピング分析の場合、500点進め、折り返し、500点進め、折り返しを500回繰り返す方法である。実際には指定したコリメータの径で線分析し、一定時間内のX線のカウントを一定点に帰属するカウントとする。各カウントは分光後、そのままコンピュータ（図1の(A)の右端のラック中段）のCRT上にリアルタイムで表示されるので、マッピング自動分析の進行状態は容易に知られる。なお、分析終了後、下記の補正法に従って補正計算し、結果を再び上のCRT上に表示する。このマッピング分析の測定条件などは、後掲の図3と図5の左端のよう表示された。

こうした広い面積の資料の水平維持は難しく、資料が傾けば、発生する蛍光X線の強度が変化し、分析結果に影響する。また長時間測定では照射X線強度が変化し、発生する蛍光X線の強度が変化し、分析結果に影響する。そこで、これらの補正方法を考案した。すなわち、資料面に合わせて、その両側の分析対象面積（500×500cm）内にステンレス・テープ（18Cr-8Ni、アルミニウム・テープは不適）を1cm以上の幅で基準物資として貼る。スキャニングする場合にステンレス・テープも共に分析してそのカウント数（鉄が推奨されるが他元素も可）で測定値を補正する方法である。

3. 適用例

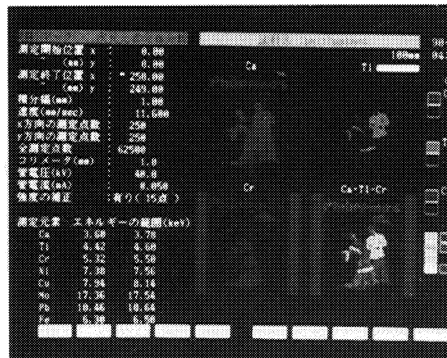
3.1 布に描かれた絵

フィリピン製民俗資料（麻製）に描かれた絵（図2、20×24cm）を本装置でマッピング分析した。絵には測定値補正用に幅4cmのステンレス・テープを貼りつけた。分析結果などを図3にまとめた。なお、測定条件と分析元素は図3の(A)の左端に示した。分析所要時間は1時間30分間、計算処理時間は30分間であった。

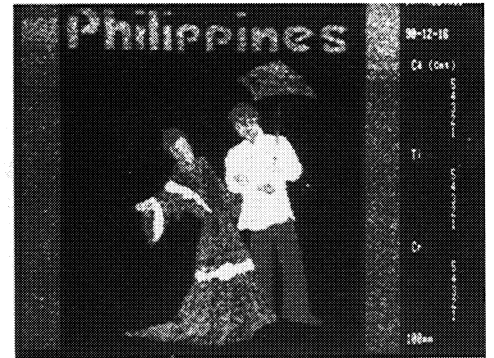
図3の(A)には、分析した8元素の中で、多く含まれている3元素(Ca,TiとCr)について、Caは赤、Tiは緑、Crは青で、CRT上に2値化表示で示した(Ca-Ti-Cr)は3元素同時表示を示す。図3の(A)の右下に示すように、赤と緑で黄となり、赤と青とで桃となり、緑と青で空となる。赤、緑と青では白となる)。濃い緑のPhilippinesの文字にはCaとCrが、人物を描く白、緑、濃い緑(文字と同じ色)にはそれぞれCaとTi、Cr、CaとCrが含まれていることがわかった。図3の(B)は、測定結果を本装置の画像処理装置イメージΣに転送し、各元素6階調で重ね合わせを実施して、その結果を拡大表示で示したものである。(B)によれば、絵の傘の部分からわかるように、上記の元素の分布状態がより明らかである。



図2 フィリピン製民俗資料(麻、20×24cm、左右に補正用ステンレス・テープ(幅4cm、原写真カラー) Philippine folklore picture sample (20 x 24cm, color photo)



(A) 通常表示
Ordinal display



(B) 拡大表示
Enlarged display

図3 EDA911による民俗資料(図2)の絵のマッピング分析結果(赤:Ca, 緑:Ti, 青:Cr, 原写真カラー) Mapping analysis of the picture sample (Fig.2), using EDA911 (red: Ca, green: Ti, blue: Cr, color photo)

3.2 陶器の表面文様

図4の陶器資料(明治中期、高さ:22.0cm)の表面文様(図4のふくらみ部中央の赤い花の文様)を本装置でマッピング分析した(分析面積:50×50mm)。文様には分析値補正用に幅1cmのステンレス・テープを両側に貼りつけた。分析結果を図5にまとめた。なお、測定条件と分析元素は図5の(A)の左端に示した。分析所要時間は2時間20分、計算処理時間は30分間であった。

マッピング分析の基礎データはCRT上に表示され、図5の(A)のようである。図5から文様中に多く含まれている3元素(Co, Pb, Fe, ステンレス・テープの主成分であるCrは除去した)についてCRT上に2値化表示した(Co-Pb-Coは3元素同時表示を示す。色の混合による発色は3.1と同じ)。図5によれば、図4の赤い花の部分はPbとFeが、紫の部分にはCoが含まれていることがわかった。またCo-Pb-Feについては、3.1のように6階調同時表示を行って、結果を図5の(B)に示した。この結果によると、図4の赤い花の上および下の左右の薄橙色の文様は主としてFeであることがわかった。

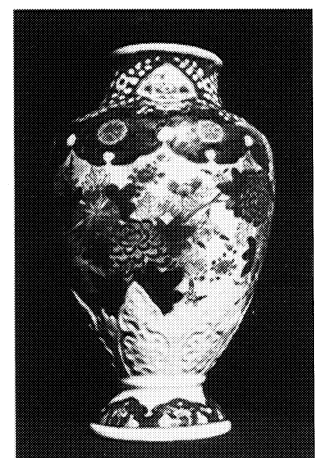


図4 陶器資料(明治中期、高さ22cm、原写真カラー) Japanes ceramic sample (Meiji era, 22cm high, color photo)

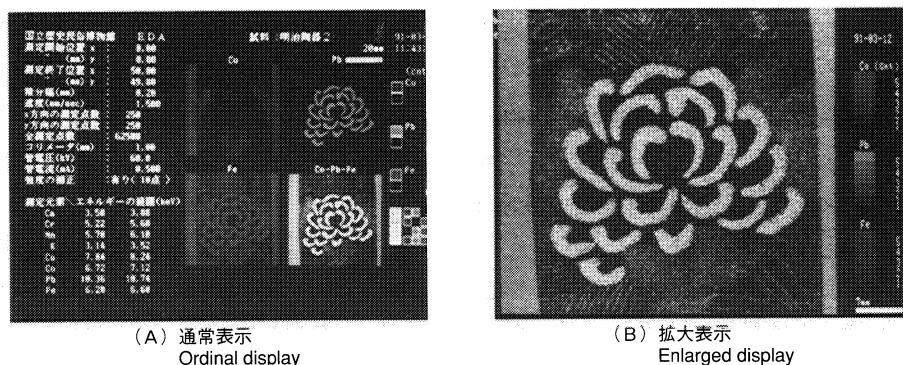


図5 EDA911による陶器資料(図4)のマッピング分析結果(赤:Fe, 緑:Pb, 青:Co, 原写真カラー)
Mapping analysis of the ceramic sample (Fig.4) using EDA911 (red: Fe, green: Pb, blue: Co, color photo)

4. おわりに

歴史資料は不均質であり、非破壊で分析しなければならないので、その分析方法は困難であり、専用装置の開発も遅れていた。最近、歴史資料のキャラクター化が急務となり、元素の二次元的分布状態を知ることが要求されるようになった。

そこで、マイクロフォーカスX線を資料の指定位置に照射し、発生する特性X線をエネルギー分散型X線マイクロアナライザで分析することを、順次に資料表面で繰り返すことを原理とするマッピング型蛍光X線分析装置を新規に作製した。X線は径0.1mmまで絞り、50×50cmまでの資料表面の250,000点について、8元素までの同時分析を実施し、コンピュータを使用してそれぞれの元素の二次元マップを作成する。本装置の適用例として民俗絵資料と陶器資料の分析例を示した。なお、この研究の一部はすでに報告した³⁾。

近年X線を微小に絞る種々の方法が提案されており⁴⁾、エネルギー分散型X線検出器とマッピング機能とを組み合わせた製品も市販されている⁵⁾。これら新たな技術の発展が、歴史資料を科学するのに役立つものと期待している。

参考文献

- 1) 田口 勇編:「最先端分析技術とその応用」, アグネ技術センター(1995)
- 2) I.Taguchi,H.Hamada: Analytical Sciences, 1, p.119 (1985)
- 3) 田口 勇: 国立歴史民俗博物館研究報告, 38, p.249 (1992)
- 4) Rindby A: Progress in X-ray Microbeam Spectroscopy, X-Ray Spectrometry, Vol.22,N4 (Jul-Aug) ,p.187-191 (1993)
- 5) 福本 夏生, 柏原 孝造:「生物体内の元素を生きたままではかる」 Readout,9, p.23-31 (1994)

Scientific Research of Historical Objects

Investigation of historical objects is difficult because of the heterogeneity and the requirement for nondestructive analysis. There has been no useful microanalysis method for historical objects. Micro-focussed X-ray suitable for microanalysis was used instead of conventional X-ray. The micro-focussed X-ray was irradiated to the designated micro point, and thus generated characteristic X-ray was measured using an energy dispersive X-ray micro-analyzer. The diameter of focussed X-ray was narrowed down to 0.1mm, thus enabling qualitative and quantitative analyses of historical objects. Furthermore, scanning method enabled simultaneous mapping analysis of eight element distribution on the object surface, up to 50×50cm. This equipment enabled analysis of drawings and patterns on surfaces of cloth objects and potteries.

