

# ICP 分析法による銅製考古学的資料分析の基礎的研究

内 田 哲 男\*・平 尾 良 光

## 1. は じ め に

銅は人類の歴史の中で最も早い時期から利用されている金属である。化学組成の上から考えると古代の銅はかなり不純物を含んでおり、その種類と量は遺物によって異なる。これは鉱石の種類や産地、銅の精練や製造技術などの違いに依存すると考えられる。また銅の発見からしばらくしてスズを加えた合金(青銅)も利用されており、含まれる元素の種類と量が複雑となっている。それ故、これら化学組成は各時代と場所における金属の発達史および古代社会全体の理解のために重要な意味を持つと考えられる。

考古学的な銅あるいは青銅の理解において化学分析値が有用な事は分かっているが、資料が貴重なために分析出来ない場合が多い。試料採取が可能な場合でもその量は極力少ない事が望まれる。このような条件で青銅の元素組成を測定する方法として、非破壊的には蛍光 X 線分析法がある。試料採取可能な場合は試料が少なくても微量の元素まで測定できる方法として放射化学分析法・原子吸光法・ICP 発光分光分析法などが一般的である。

これら分析法の中で、ICP (誘導結合プラズマ) 発光分光分析法は共存元素による干渉が少なく、感度・精度に優れ、迅速であるため効率的である。それ故本研究所でも ICP 分析装置を取入れ、定量分析の主要機器として利用している。この分析法は化学干渉は少ないけれども、分光干渉に注意しなければならない。すなわち他元素のスペクトル線の光強度を目的元素の光強度と間違える可能性があることである。精度を上げた微量元素の分析では注意を要する。それ故、スペクトル線の重なりの影響がどの程度あるか、青銅組成の金属を想定して実験的に調べ、青銅分析の指針にしようとした。

## 2. ICP 分析法の原理と問題点

ICP 分析法では高周波で約6,000°Cのプラズマを発生させ、この中へ元素を導入し、発光させる。元素の発光スペクトルが多数出ている中から目的元素のスペクトル線を回折格子で分光し、強度を求める。既知濃度の元素が示すスペクトル線強度と比較して元素濃度に変換する。このとき他元素の発光スペクトル線が目的元素のスペクトル線に重なっていればその分だけ誤差となって現れる。それ故測定に際し、共存他元素のスペクトル線が目的元素に影響しないことをあらかじめ確かめておく必要がある。

例えば銅と亜鉛の合金を分析する場合、銅は表-1, 第1カラムのスペクトル線を放出する。亜鉛は表の第3カラムのスペクトル線を放出する。表-1でカラム1と3とを比べてみると、亜鉛の213.856nmのスペクトル線は銅の213.851nmとかなり近く、実際の測定では両元素は重なりそうである。それ故、亜鉛の波長のなかでは213.856nmのスペクトル線が最も感度よく測定できるのに、この線を用いる限り、銅が共存している場合にはその影響を強く受けそうである。

\* 名古屋工業大学応用化学科

別の例として、銅219.958nmと鉛219.934nmのスペクトル線でもかなり波長が接近し、お互いが影響するかどうか微妙なところである。これは機器の性能（特に分光器の分解能）に依存している。従って、銅および青銅の分析では、銅・スズ・鉛がお互いに、また他の青銅構成元素にどのように影響するかは測定に用いる機器で調べないと正確にはわからないのが現状である。

そこで本研究所に設置してあるセイコー電子工業社製 SPS1100, ICP 発光分光分析装置を用いて、青銅試料を測定するという条件で、青銅の主要元素が相互にまた他の微量構成元素にどの程度妨害するかを実験的に調べてみた。

表一 1 ICP 発光分析で主として用いられるスペクトル線と検出限界<sup>1)</sup>  
Table 1 Spectral lines used for ICP analysis and detection limit

銅 (Cu)		亜鉛 (Zn)		鉛 (Pb)	
波長 (nm)	検出限界 (ng/ml)	波長 (nm)	検出限界 (ng/ml)	波長 (nm)	検出限界 (ng/ml)
II 204.379	10	II 202.548	2.3	I 216.999	43
II 213.598	2.2	II 206.200	3.3	219.934*)	
213.851*)		I *213.856	1.0	II 220.353	20
I 219.958	1.8	I 330.259	125	I 261.418	62
I 223.008	2.4	I *334.502	76	I 280.199	70
II 224.700	1.4	I 481.053	125	I 283.306	68
I *324.754	1.0			I *405.783	130
I *327.396	1.8				

I：中性原子線，II：イオン線\*はアークおよびスパーク発光分析で強い線。\*)は弱い線で分析線とはならないが，他元素への妨害には要注意のスペクトル線。

### 3. 古代の銅および青銅の構成元素

古代における銅あるいは青銅の構成成分を東アジアとトルコ出土の遺物の例で表一 2 に示した。古代の銅あるいは青銅にはいろいろな元素が含まれていることがわかる。この他に銅の還元を用いたと思われる炭素を含む場合もあり，精練状態の特徴を示している。古代貨幣についての各種の測定<sup>\*)6)7)8)</sup>より，その合金組成は複雑であり各種金属の混合条件の違いを反映していることがわかる。

表一 2 より銅あるいは青銅に含まれている元素は通常，銅，スズ，鉛，亜鉛，ヒ素，アンチモン，銀，金，鉄，ニッケル，コバルト，マンガン等である。特別な目的で分析しない限り，銅および青銅については，これら12元素を分析すれば十分であろう。それでも金やマンガンは極く微量であり，分析しても考古学への寄与は少ないかもしれない。

表一 2 古代の銅および青銅の化学組成 (%)  
 Table 2 Chemical composition of archaeological copper or bronze

	夜須町峯遺跡	武蔵国国分寺跡	トルコ・カマン・カレホユック遺跡	
	内行花文鏡 弥生時代 BC3-AD3世紀	銅造仏 古墳時代 AD5-7世紀	青銅製ピン No.8 フリギア期 BC4-6世紀	銅製ピン No.3 アッシリア期 BC15世紀
銅 (Cu)	60.4	88.8	90.9	96.6
スズ (Sn)	24.5	0.34	6.3	0.06
鉛 (Pb)	4.64	0.096	0.64	0.093
亜鉛 (Zn)	0.0038	--	0.057	0.0013
銀 (Ag)	0.13	--	0.079	0.015
金 (Au)	--	0.0097	--	--
ヒ素 (As)	0.33	0.99	0.20	0.75
コバルト (Co)	0.04	--	0.0025	0.016
鉄 (Fe)	0.091	--	0.25	0.52
マンガン (Mn)	0.00067	--	0.00045	0.00072
ニッケル (Ni)	0.10	--	0.03	0.047
アンチモン (Sb)	0.30	0.058	0.089	0.013
	(2)	(3)	(4)	(4)

\*必ずしも100%とならないのは鏽あるいは炭素が含まれているためと考えられる。

(2)青木繁夫・平尾良光(1989) (3)馬淵久夫ら(1983) (4)平尾良光(1989)

## 4. 実 験

### 4-1 ICP 測定条件

セイコー電子工業社製 SPS1100, ICP 発光分光分析装置の取扱説明書に主として準拠した測定条件を表一 3 で示す。

### 4-2 試料溶液

銅あるいは青銅の試料溶液は次のように作成した。試料を小さな破片(約50mg)に切取り, 表面を紙やすりで磨き, できるだけ鏽を落とした。超音波洗浄器でアセトンを用いて洗浄・乾燥した。試料約30mgを秤量後, 硝酸0.5mlで溶解し, 濃塩酸2.5mlを加え, 最終的に試料濃度約1000ppmで塩酸1モル溶液となるよう

に希釈し, 約30g溶液とした。試料量が変われば溶解する酸および希釈水量を変え, 試料濃度約1000ppmを保つように調整した。この操作で溶解出来なかった試料は硝酸0.5ml, 過塩素酸0.5mlを加え, 密閉テフロン容器に入れ, 電子レンジで加熱・溶解した\*9)。

銅, スズ, 鉛のICP測定にはこの溶液を10倍, あるいは100倍希釈して用いた\*10)。その他の元素は原試料溶液をそのまま用いて測定した。スズと鉛はこの溶液でも測定できるので希釈液

表一 3 本研究所に設置されたセイコーSPS1100の測定条件

Table 3 Working condition for SPS1100 plasma emission spectrometer

項	目	摘	要
出力		1.3kW	
測光高さ		12.0mm	
2次アルゴンガス圧力		3.5kg/cm <sup>2</sup>	
アルゴンガス流量	プラズマガス	16 l/m	
	補助ガス	0.4l/m	
	ネブライザー	0.4l/m	
		(圧力2.2kg/cm <sup>2</sup> )	
試料消費量		1.3ml/m	
信号積分方法		1秒, 5回	
バックグラウンド補正位置		実験により設定。	

とのチェックを行なった。

標準試薬は添川理化，メルク，三津和化学，和光純薬などが出している各元素の高純度金属を塩酸，硝酸または王水に溶解し，最終的に1000ppmの標準保存溶液（1モル塩酸）を作った。適宜1モル塩酸で希釈し，1～10ppmの測定用の標準溶液を作った。

### 4-3 元素毎の波長の重なり

発光波長が重なる例を示す。

(A) 銅と亜鉛； 亜鉛は波長213.856nmに強い発光スペクトル線を持っており，公称1.0ng/mlという検出感度を示す。しかしこの線に銅の216.856nmというスペクトル線が図-1のように重なる。亜鉛の5 ppm溶液は測定に十分な発光強度を与えるが，銅の1000ppm溶液は亜鉛の0.8ppmに相当する光強度を示し，銅が亜鉛の定量を妨害する。これに対して，亜鉛のスペク

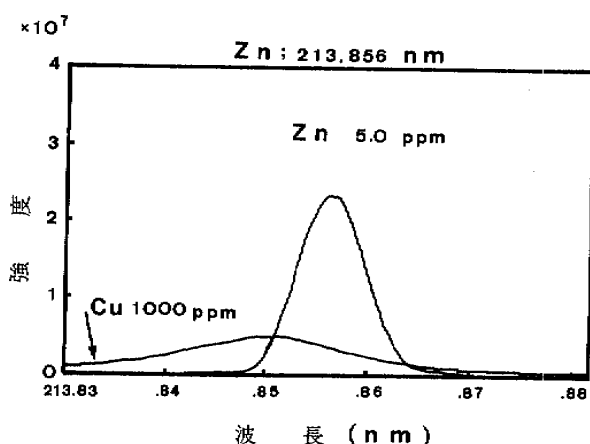


図-1 亜鉛溶液5 ppmのスペクトル線213.856 nmに銅1000ppmが示す分光干渉  
Spectral interference of 1000ppm copper on 5 ppm zinc at 213.856 nm.

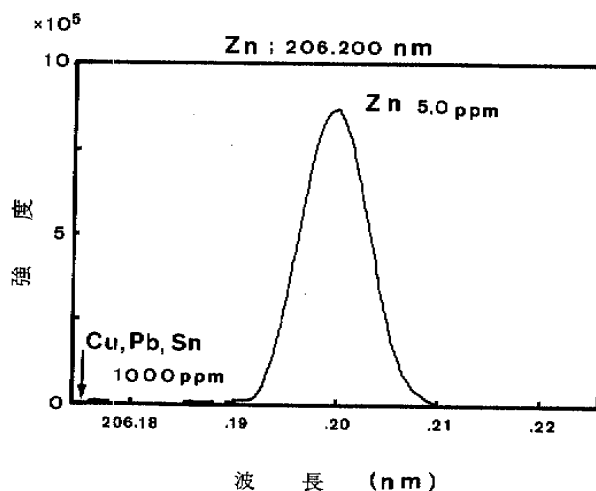


図-2 亜鉛溶液5 ppmのスペクトル線206.200 nmと銅，スズ，鉛の各1000ppm溶液が示すスペクトル線  
Spectral interference of 1000ppm copper, tin and lead on 5 ppm zinc at 206.200nm.

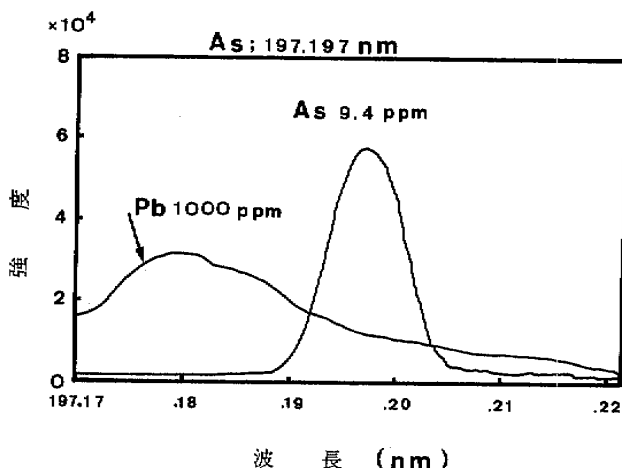


図-3 ヒ素溶液9.4ppmのスペクトル線197.197 nmと鉛1000ppmが示す妨害  
Spectral interference of 1000ppm lead on 9.4ppm arsenic at 197.197nm.

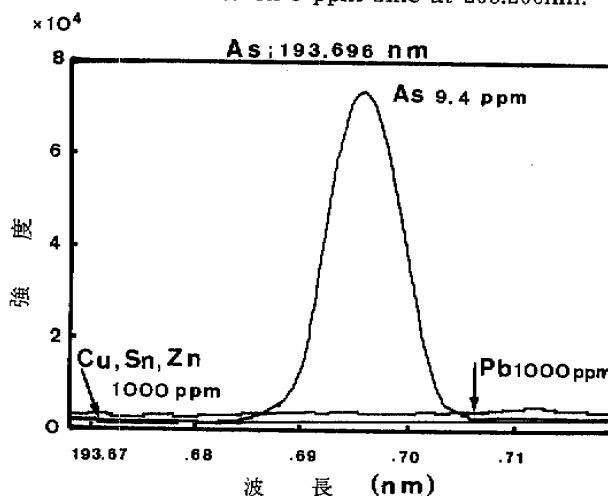


図-4 ヒ素溶液9.4ppmのスペクトル線193.696 nmと銅，鉛，スズ，亜鉛の各1000ppm溶液が示すスペクトル線  
Spectral interference of 1000ppm copper, tin and zinc on 9.4ppm arsenic at 193.696nm.

トル線206.200nmを用いた場合、銅、スズ、鉛の1000ppm溶液は図-2のように全く影響を与えなかった。

(B) ヒ素と鉛、銅、スズ、亜鉛：ヒ素197.197nmのスペクトル線は鉛1000ppm溶液で図-3のように影響を受ける。そのため193.696nmで調べてみると、図-4のようにバックグラウンドが高くなった。しかし殆ど平坦なのでこれを補正すると鉛1000ppm溶液の影響はヒ素として

表-4 青銅の主要元素が構成元素に与える影響

Spectral interferences of major elements (1,000 ppm) on major, minor and trace elements in bronze

Element & wavelength measured	Observed concn. (ppm) for interfering element of 1000ppm					Interfering lines assigned and recommended point for background correction (BGC)
	Cu	Pb	Sn	Zn	Fe	
Cu 324.754	---	-	-	(-)	(-)	Fe 324.739 & 324.821
	---	-	-	(-)	(+)	Sn 224.605, Fe 224.691* & 224.769
	---	-	-	(-)	(-)	Fe 327.350 & 327.445
	---	---	2.1	(-)	(-)	Sn 219.934*, Fe 220.04 & 220.07
	---	---	-	(-)		
Pb 220.353	-	---	-	(-)	(-)	
	-*	---	-*	(-)	(+)	*BGC at low, Fe 216.95 & 217.05
	-	---	-	(-)	(+)	Fe 261.383
Sn 235.484	-	-	---	(-)	(+)	Fe 235.45 & 235.49
	-	-	---	(-)	(+)	Fe 242.90, 242.92, 242.94 & 243.01
	-	-	---	(-)	(+)	Fe 283.95, 283.98, 284.03 & 284.04
Zn 213.856	0.80	-	-	---	(+)	Cu 213.851, Fe 213.859
	7.6	-	-	---	(-)	Cu 202.434
	-	-	-	---	(-)	
Ag 328.068	-	-	-	(-)	(+)	Fe 328.026 & 328.130
	-	-	-	(-)	(+)	Fe 338.241
	(-)	(-)	(-)	(-)	(+)	Fe 243.727, 243.767 & 243.818
As 193.696	-	0.25	-	-	-*	Flat BG by Pb & Fe 193.680, 193.727
	-	0.69	-	(-)	(-)	BGC at high
	-	-	-	(-)	(-)	Fe 228.725 ?
Co 238.892	-	-*	-	(-)	(+)	Pb 238.877, Fe 238.863
	-	-	-	(-)	(-)	
	-	-	-	(-)	(-)	Fe 237.928 ?
Fe 238.204	-	-	-	(-)	---	
	-	-	-	(-)	---	
	-	-	-	(-)	---	
Mn 257.610	-	-	-	(-)	0.023	Fe 257.574 & 257.669
	-	-	-	(-)	1.3	Fe 259.373
	-	-	-	(-)	0.08	Fe 260.565
Ni 221.647	0.14	-	-	(-)	(-)	Flat BG by Cu 221.458 & 221.565
	-	-	-	(-)	(-)	
	-	-	-	(-)	(-)	
Sb 206.833	-	-	-*	(-)	(+)	Sn 206.858, Fe 206.792
	-	0.46	-	(-)	(+)	Pb 217.558, Fe 217.545
	-	-	-	(-)	(+)	Fe 231.133 & 231.203

\* Possible interference according to the concentration of interfering element. Interference sign (-, +) in parentheses were cited from References 11)-14), and not examined in the present study.

0.1ppm 以下であった。銅, スズ, 亜鉛の影響は全くなかった。

#### 4-4 青銅構成元素間の分光干渉

考古学的な銅および青銅資料の主成分組成が青銅構成元素に対してどの程度妨害するかを調べた。目的元素として銅, 鉛, スズ, 亜鉛, 銀, ヒ素, コバルト, 鉄, マンガン, ニッケル, アンチモンの11元素を選び, 妨害元素として銅, スズ, 鉛, 亜鉛, 鉄を選び, スペクトル線がどの程度重なるか(分光干渉の程度)を各元素の各波長毎に調べた。結果を表-4で示す。

### 5. 考 察

表-4で示される結果から各元素ごとに青銅主成分元素により影響を受ける波長と受けない波長が分かった。それ故, 青銅試料の分析のために各元素の測定波長を表5のように選び, 用いる事が出来るようになった。

表-5 ICP法による青銅分析のために選ばれた各元素の測定波長

Table 5 Spectral lines selected after checking the overlapping lines of major elements of bronze composition.

元 素	波 長 (nm)	感 度*) (ng/ml)
銅 (Cu)	I 324.754	1.0
スズ (Sn)	I 235.484	38
鉛 (Pb)	II 261.418	62
亜鉛 (Zn)	II 206.200	3.3
銀 (Ag)	I 338.289	2.0
ヒ素 (As)	I 228.812	16
コバルト (Co)	II 228.616	1.0
鉄 (Fe)	II 238.204	0.62
マンガン (Mn)	II 259.373	0.35
ニッケル (Ni)	II 231.604	4.5
アンチモン (Sb)	I 231.147	20

\*) 感度は文献1)による。

#### 参 考 文 献

- 1) 高橋努, 村山精一『液体試料の発光分光分析, ICPを中心として』日本分光学会 測定法シリーズ, 学会出版センター(1983)
- 2) 青木繁夫, 平尾良光「夜須町峯遺跡出土金属遺物の保存修復研究」『保存科学』28, 73-92(1989)
- 3) 馬淵久夫, 江本義理, 平尾良光, 北田真吾, 木村幹「鉛同位体比法による大野安萬侶墓誌銅板および武蔵国分寺附近出土の銅造仏の原料産地推定」『古文化財の科学』28, 65-69 (1983)
- 4) 平尾良光「トルコ共和国のカマン・カレホユック地域における第三次発掘調査出土遺物の材質調査」『昭和63年度中近東文化センター受託研究報告書』東京国立文化財研究所(1989)
- 5) 甲賀宣政「古銭分析表」『考古学雑誌』9, 415-432 (1919)
- 6) 水上正勝「志海苔古銭の金属組成」『函館志海苔古銭—北海道中世備蓄古銭の報告書—』私立函館博物館刊, 20-32 (1973)
- 7) 馬淵久夫, 野津憲二, 西松重義, 不破敬一郎, 井山弘幸, 富永健「古代貨幣の化学組成」『日本化学会誌』586-590, (1979)
- 8) 平尾良光, 泉谷明人, 八木健二, 木村幹, 馬淵久夫「前漢銭および模鑄銭の化学組成」『古文化財の科学』29, 27-34 (1984)
- 9) H. Isoyama, T. Uchida, K. Oguchi, C. Iida, K. Nakagawa: 'Determination of trace metals in biological samples by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry with discrete nebulisation after microwave decomposition.' "Anal. Sci.," 投稿中(1990)
- 10) 内田哲男, 平尾良光「重量法による定容」『ぶんせき』No. 144, 203-206 (1987)
- 11) M.L. Parson, A. Forster, D. Anderson: 'An atlas of spectral interferences in ICP spectroscopy', Plenum Press (1980)
- 12) P.W.J.M. Boumans: 'Line coincidence tables for inductively coupled plasma atomic emission spectrometry' 2nd Ed., Pergamon Press (1980)
- 13) R.K. Winge, V.A. Fassel, V.J. Peterson and M.A. Floyd: 'Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, An atlas of spectral information', Elsevier Science Publication (1985)
- 14) 日本分光学会編『ICPスペクトル写真集』丸善 (1986)

## Basic Study for the Analysis of Archaeological Copper Objects by the ICP Method

Tetsuo UCHIDA\* and Yoshimitsu HIRAO

In the analysis of archaeological copper objects by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry (ICP), the overlapping of spectral lines from different elements concerned would result in erroneous measurements, particularly for trace constituents. Therefore, it is quite important to examine the spectral profiles of main elements with the spectrometer used and to select a best line for each elements. In this report, the effects of major constituents of bronze (copper, iron, lead, tin and zinc) on minor elements (antimony, arsenic, cobalt, manganese, nickel, and silver) as well as on major elements were examined with a SEIKO, Model SPS1100, ICP apparatus. An analysis line free from interference or susceptible of background correction in the determination of bronze composition is recommended for each element concerned.

---

\* invited researcher, Nagoya Institute of Technology