

Application News

紫外・可視・近赤外分光光度計 SolidSpec™-3700i、
エネルギー分散型蛍光X線分析装置 EDX-8100

紫外可視分光光度計 (UV-Vis) とエネルギー分散型 蛍光X線分光装置 (EDX) を用いた宝石の多角的評価

小川理絵、漆崎文彩、顔旭、後東あかり

ユーザーベネフィット

- ◆ 紫外可視分光光度計 (UV-Vis) により、宝石の色を定量的に評価できます。
- ◆ エネルギー分散型蛍光X線分析装置 (EDX) により、微量元素の定性定量分析が可能です。
- ◆ UV-VisおよびEDXにより、宝石の色の違いと微量元素の関係を調査できます。

■はじめに

様々な宝石が流通する中、取引される宝石の種類やその産地は多種多様化しています。2021年には63年ぶりに10種類の誕生石が追加されたことから、宝石への関心はさらに高まり、取引数も増加することが予測されます。宝石の価値は産地や色、カット方法など様々な要素が関係しますが、宝石の色は含有する微量元素によって変化することが知られています (加熱などのエンハンスメントと呼ばれる処理により透明度や色を変化させることもあります)。この宝石の色を評価する手法として、紫外可視分光光度計 (UV-Vis) とエネルギー分散型蛍光X線分析装置 (EDX) があります。UV-Visでは色を直接的に評価することができ、EDXでは、着色の要因となる微量元素の評価が可能です。今回は、緑～青色の宝石であるゾイサイトおよびタンザナイトについて、UV-VisおよびEDXにより宝石色を評価した例をご紹介します。

■エピドートグループの宝石

珪酸塩鉱物の一種であるエピドート (Epidote、緑簾石) グループには様々な宝石があり、それらの化学組成は $\text{Ca}_2(\text{M1}, \text{M2}, \text{M3})\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$ で表記することができます。ここで、M1～M3は金属元素を表しており、その大部分はアルミニウム (Al) ですが、このM3に入る元素が変わることにより、宝石の色が変化することが知られています¹⁾。このM3元素がAlの場合には、ゾイサイト (Zoisite、灰簾石)、 Mn^{3+} の場合にはピーモンタイト (Piemontite、紅簾石) と呼ばれています (表1参照)。

表1 主なエピドートグループの宝石

	M1	M2	M3	宝石の色
ゾイサイト	Al	Al	Al	緑色、青色、黄色、紫色、etc.
エピドート	Al	Al	Fe^{3+}	黄色、緑色
ピーモンタイト	Al	Al	Mn^{3+}	桃色、紅色
アラナイト	Al	Al	Fe^{2+}	黒色、褐色、紫褐色

また、ゾイサイトの中でも主にタンザニアで採掘され、Alの一部がバナジウム (V) に置換された鮮やかな紫がかった紺色のゾイサイトはタンザナイト (Tanzanite) と呼ばれ²⁾、12月の誕生石の1つに選ばれています。なお、Vを含むタンザナイトの原石でも茶褐色や緑色のものも存在しており、加熱によってVの価数が変わることで、鮮やかな紺色を引き出します。

■測定試料

ゾイサイトもしくはタンザナイトの名称で市販されているルース (裸石) 試料6種類 (①～⑥) について、EDX、UV-Visで測定しました。

実体顕微鏡で測定試料を観察した宝石の外観とカラット数、サイズを図1に示します。試料①～③は試料④～⑥と比較すると、青みが強いことから、Vの含有量が多いと予想できます。

試料	外観	試料	外観
① 0.25 ct 3.5×5.1 mm		④ 0.36 ct 3.9×5.1 mm	
② 0.30 ct 4.0×5.8 mm		⑤ 0.75 ct 4.3×5.8 mm	
③ 0.42 ct 4.4×6.5 mm		⑥ 0.28 ct 3.8×4.8 mm	

図1 測定したルース試料の外観とカラット数、および直径

1. UV-Visによるカラー測定

測定試料のルースは市販のスポンジに固定し、図2のようにUV-Vis装置にセットしました。測定に用いた宝石のサイズは図1に示したように数mmと非常に小さいため、最も光束が絞れる紫外・可視・近赤外分光光度計SolidSpec-3700iを使用し、測定光の光束サイズは付属の光束絞りマスクでφ2mmに絞りました。なお、測定は試料中心に光を照射し、鏡面反射成分を含まない相対拡散反射法 (以降、拡散反射と記述する) によりスペクトルを測定しました。測定条件を表2に示します。

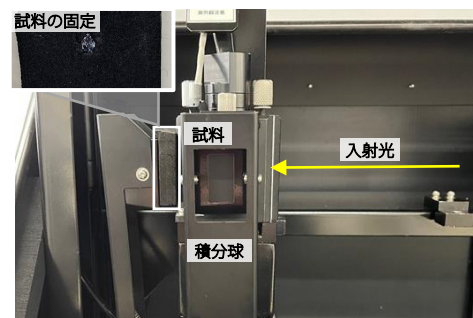


図2 試料を測定する際の試料室内の様子

表2 UV-Vis測定条件

装置	: SolidSpec-3700i
測定波長範囲	: 300 - 800 nm
データ間隔	: 1.0 nm
スキャン速度	: 中速
スリット幅	: 5.0 nm

得られた拡散反射スペクトルを図3に示します。なお、図1に示したように、試料表面状態は試料毎に異なっているため、試料の設置方法によって試料の反射率は変動します。

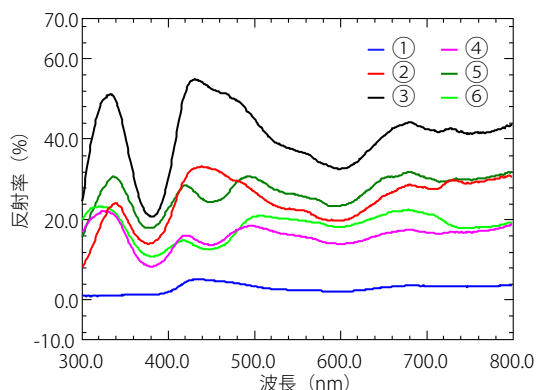


図3 試料の拡散反射スペクトル

そこで、取得した拡散反射スペクトルを用いてx-y色度図を作成しました。色度図に示される座標は、赤 (R) ・ 緑 (G) ・ 青 (B) がどのような割合で含まれているか示しており、横軸x (赤色) と縦軸y (緑色) の相対値が決まれば、 $R+G+B=1$ から青色の割合を出すことが可能となります。また、この数値は各色の割合を示しているため、試料表面状態や設置方法の影響を受けにくくなります。なお、算出には紫外可視分光光度計制御用ソフトウェアLabSolutions™ UV-Visのカラー計算ソフトウェア (オプション) を用いました。得られたx-y値の計算結果を表3に、色度図を図4に示します。

表3 UV-Visによるカラー値の計算結果 (x-y値)

試料		x	y
①	青色系	0.26	0.25
②		0.28	0.29
③		0.28	0.29
④	緑色系	0.31	0.34
⑤		0.31	0.33
⑥		0.33	0.37

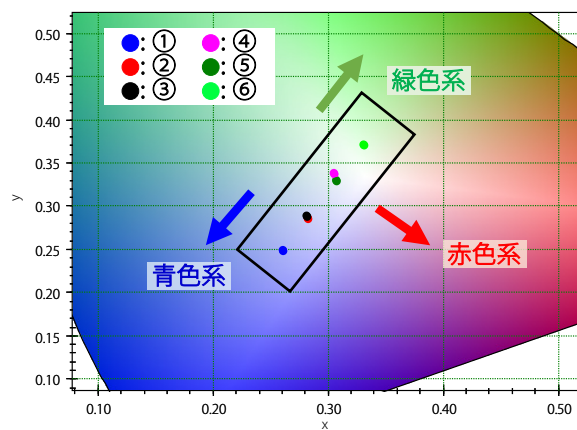


図4 試料のx-y色度図

表3および図4より、試料①～③は青色系、試料④～⑥は緑色系であることを数値化、および可視化することができました。なお、試料①～③および試料④～⑥では、図1に示したように、目視で色を区別することは困難ですが、今回のように色をx-y値で数値化することにより、定量的に区別することが可能となります。

2. EDXによる定性定量分析

EDXによる定性定量分析を行いました。測定には、軽元素分析を高感度に行うことができるEDX-8100を使用しました。測定条件を表4に示します。なお、定量分析を実施するにあたり、化合物形態を酸化物と仮定したファンダメンタルパラメータ法 (FP法) を用いました。

表4 EDX測定条件

装置	: EDX-8100
元素	: $_{11}\text{Na}\sim_{92}\text{U}$
分析グループ	: 定性定量
検出器	: SDD
X線管球	: Rhターゲット
管電圧	: 50 [kV] (Ti-Y) (Zr-Ba), 15 [kV] (Na-P) (S-Sc)
管電流	: Auto [μA]
コリメータ	: 3 [mm ϕ]
一次フィルタ	: Non (Na-P), #2 (S-Sc), #4 (Ti-Y), #1 (Zr-Ba)
雰囲気	: 真空
積分時間	: #4 (Ti-Y) : 240 [秒], その他3 Ch : 60 [秒]
デッドタイム	: 最大30 [%]

■ 試料前処理

試料は、厚さ5 μm のポリプロピレンフィルムで挟み、試料容器に固定して下向きにして測定しました。試料容器に固定した様子を図5に、EDXを制御するソフトウェアPCEDX Navilによる試料観察画像を図6に示します。

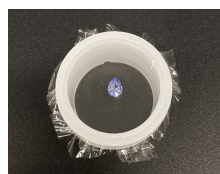


図5 試料容器に固定した試料の様子

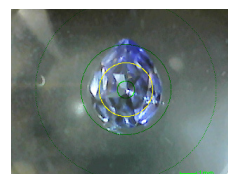


図6 PCEDX Navilによる試料観察画像

■ 定性定量分析結果

EDXによる定性分析結果を図7、定量分析結果を表5に示します。

今回測定した6点の試料は、すべてSi、Al、Caが主成分のケイ酸塩鉱物 (緑簾石) であることがわかりました。また、図8には、各試料に対する V_2O_5 および TiO_2 定量値を示しました。これを見ると、バナジウムは青色系試料に多く含まれ、チタンは緑色系試料に多く含まれていることがわかりました。なお、その他の微量元素については、合成石には添加されないことから、今回測定したルース試料6種類はすべて天然石であると考えられます。

■ まとめ

ゾイサイトもしくはタンザナイトの名称で市販されているルースについて、紫外可視分光光度計および蛍光X線分析装置を用いて、宝石の多角的評価を実施しました。UV-Visによるカラー測定では、目視で色を区別することが困難な宝石を定量的に区別することができました。また、EDXによる定性定量分析では、宝石中のバナジウム、チタン含有量と目視色との間に相関があることがわかりました。さらに、EDXによる各試料におけるバナジウム含有量から、青色～紫色の原因となるバナジウムの価数が加熱により変わっていると考えられます³⁾。なお、宝石に含まれる元素の種類および含有量は産出地によっても異なります。このため、宝石に含まれる微量元素の分析は、産出地判別にも役立つと考えられます。詳細には島津アプリケーションニュースNo. X276をご覧ください。

謝辞

Tokyo Gem Science 社の代表であり、GSTV 宝石学研究所の所長である阿依アヒマディ博士 (Dr. Ahmadjan Abduriyim) 様に宝石学および宝石鑑定について様々な助言をいただきました。ご協力に深く謝意を表します。

<参考文献>

- 1) W.A. Deer, R.A. Howie, and J. Zussman : An Introduction to the Rock-forming Minerals (3rd edition). Mineralogical Society (2013)
- 2) 黒田吉益・諏訪兼位 : 偏光顕微鏡と岩石鉱物 (第2版)、共立版 (1983)
- 3) Ahmadjam Abduriyim : アヒマディ博士の宝石学、株式会社アーク出版 (2019)

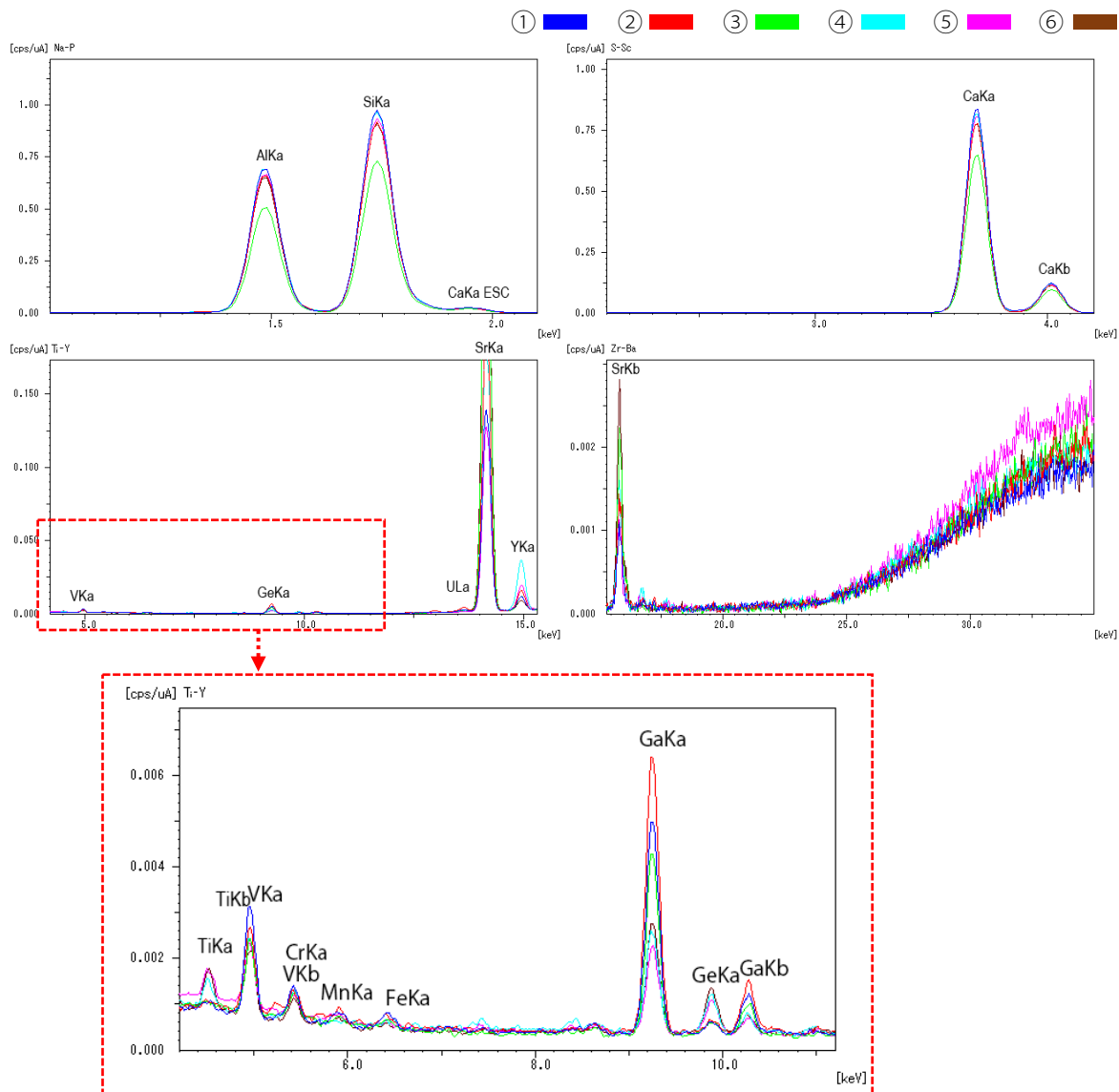


図7 EDXによる試料の定性分析結果（プロファイル）

表5 EDXによる試料の定量分析結果

分析対象	①	②	③	④	⑤	⑥
SiO ₂	39.999	40.164	39.831	40.096	40.018	40.013
Al ₂ O ₃	32.045	32.206	31.137	32.265	31.916	31.980
CaO	27.397	27.059	28.194	27.047	27.582	27.178
V ₂ O ₅	0.289	0.225	0.245	0.210	0.160	0.176
SrO	0.151	0.225	0.471	0.203	0.140	0.412
TiO ₂	0.036	0.031	0.031	0.105	0.132	0.179
Cr ₂ O ₃	0.029	0.022	0.026	0.023	0.022	0.022
Ga ₂ O ₃	0.022	0.030	0.031	0.011	0.009	0.012
MnO	0.010	0.015	0.014	0.036	0.019	0.007
Y ₂ O ₃	0.008	0.010	0.011	-	-	0.010
Fe ₂ O ₃	0.003	0.005	0.003	0.002	-	0.002
U ₃ O ₈	0.010	0.005	0.006	-	-	0.003
GeO ₂	0.001	0.001	0.002	0.003	0.003	0.004
ThO ₂	-	0.002	-	-	-	-

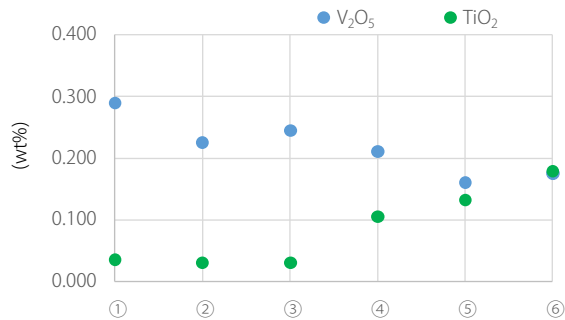


図8 各試料におけるV₂O₅およびTiO₂定量値

SolidSpecおよびLabSolutionsは、株式会社島津製作所またはその関係会社の日本およびその他の国における商標です。

株式会社 島津製作所 分析計測事業部
<https://www.an.shimadzu.co.jp/>

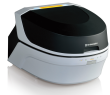
01-00482-JP 初版発行：2023年5月

島津コールセンター ☎ 0120-131691

本資料は発行時の情報に基づいて作成されており、予告なく改訂することがあります。
 本文中に記載されている会社名および製品名は、各社の商標および登録商標です。
 本文中では「TM」、「®」を明記していない場合があります。

▶ アンケート

関連製品 一部の製品は新しいモデルにアップデートされている場合があります。



▶ EDX-8100

エネルギー分散型蛍光X線分析装置
EDX-8100



▶

SolidSpec-3700i/3700i
DUV

紫外・可視・近赤外分光光度計

関連分野

▶ 環境

▶ 土壌

▶ 価格お問い合わせ

▶ 製品お問い合わせ

▶ 技術お問い合わせ

▶ その他お問い合わせ