

フーリエ変換型赤外分光光度計を用いた黒曜石含水量の測定

○木村 悟^{a)}、中沢 祐一^{b)} 野村 秀彦^{a)}

^{a)}北海道大学 技術連携統括本部、^{b)}北海道大学 総合博物館

1.はじめに

北海道大学技術連携統括本部 (ITeCH) では、全学的かつ部局横断的な技術支援および技術協力等を実施する「全学的な技術支援依頼」という制度が整備されている。本発表では令和 5～7 年度に依頼を受けたフーリエ変換型赤外分光光度計 (FTIR) を用いた黒曜石含水量の測定に関する技術支援事例について紹介する。

2.測定概要

今回の検証では、北海道大学大学院工学研究院フロンティア化学教育研究センターの共用分析機器である FTIR4700(株式会社日本分光、写真 1)を利用し、検量線法により黒曜石の含水量を推定することとした。FTIR による定量測定には透過法を用いることが一般的であるため、黒曜石を薄片に加工し、本測定用に作成した治具に固定し、透過法により測定することとした。透過法を用いる場合、適切な試料厚さは固体試料の場合 $10\mu\text{m}$ 以下であり、試料厚さが厚くなると赤外光を透過できず測定不可となる。しかし、黒曜石の含水量は重量%で 2.5%未満(Rogers and Steavenson,2022)であること、アメリカ大陸の様々な黒曜石を計測した結果から 0.07-1.66%(Stevenson et al,2019)であることが報告されていることから、赤外スペクトルにおける水由来の信号強度が非常に弱くなることが予想できた。また、 $10\mu\text{m}$ 程度の薄片試料では、作製場所である本学理学部薄片技術室から工学部まで薄片試料を持ち運ぶ際に破損させてしまう可能性があった。そこで、可能な限り厚さのある試料を用いて測定を行うため、測定可能な試料厚さの上限の検証を行った。



図 1 利用機器(FTIR4700)

3.試料厚さの検証

薄片とした黒曜石は図 2 のように治具に固定し、透過法により測定した。黒曜石の含水量の計測手法は先行研究(Franchetti et al. 2024; Newman et al. 1986; Stevenson and Novak 2011 など)により明らかにされており、 1630 cm^{-1} 、 3570 cm^{-1} 、 4000 cm^{-1} 、 4500 cm^{-1} 、 5200 cm^{-1} 、 7100 cm^{-1} のピークを用いることとなっている。本検証では高強度で検出できている 3570 cm^{-1} のピークを使用することとした。同一ロットの黒曜石を試料厚さ $20\mu\text{m}$ 、 $40\mu\text{m}$ 、 $60\mu\text{m}$ に加工し、測定を実施した結果を図 3 に示す。 $20\mu\text{m}$ と $60\mu\text{m}$ を比較するとピーク強度に大きな差がみられなかった。

このため、薄片の加工し易さ、持ち運びの際の破損防止を目的として、本検証では試料加工の厚さを $60\mu\text{m}$ で統一することとした。



図 2 薄片試料と固定治具

4.検量線作成

含水量既知である産業技術総合研究所・地質調査総合センターの地球化学標準物質の火成岩サンプルを利用して検量線を作成することとなった。地球化学標準物質の元素組成（含水量を含む）は公開されている（産業技術総合研究所 2026）。黒曜石の含水量は様々であるためそのばらつきを考慮して JB-3（玄武岩）、JG-2（花崗岩）、JG-3（花崗閃緑岩）、JGb-1（はんれい岩）、JP-1（ダナイト）、JR-2（流紋岩）の 6 種類の試料を利用した。これらのサンプルは、分析前にオープン内において 100°C で 30 分間加熱し、鉱物粒子に吸着している H_2O （吸着水）を蒸発させ、岩石中に構造的に OH^- や H^+ の状態で結合している H_2O^+ （化合水）が残る状態とした（岩谷他 2005）。その後、それぞれのサンプルから 0.001g の粉末を得て、KBr プレートに載せ、油圧プレスを用いて油圧 0.1MPa で 10 秒間プレスすることで固定し、FTIR 測定を行った。測定範囲は 7800～400 cm^{-1} 、分解能は 4 cm^{-1} として標準試料 1 点につき 6 回測定した。ピークが減少し最低となる点の間をベースラインとし、ベースラインからの垂直高さをピーク高さとした（Franchetti et al. 2024）。例えば、3570 cm^{-1} については、ピークの裾である 2570 cm^{-1} ～3760 cm^{-1} の間をつなぐ直線を引き、この直線からのピークの高さを正味の赤外線吸収強度とした（図 4）。

5.測定結果

ランベルト・ベールの法則に従い、含水量 = $(\text{ABS} \times 18.02) / t d \epsilon$ として黒曜石中の含水量を推定した（Franchetti et al. 2024）。ABS は赤外線スペクトルのピーク高さ、18.02 は水分子量、t はサンプルの厚さ（mm）、d は黒曜石の密度（g/L）、 ϵ は定数で分子の吸収度で波数ごとに定まる。t のサンプルの厚さは、デジタルマイクロメーター（シンワ測定株式会社製・品番 79523）を用いて 0.001mm 単位（測定誤差は最大 0.003mm）で測定した値を用いた。 ϵ は先行研究（Newman et al. 1986）に提示された値を参照し、100 を採用した。d の黒曜石の密度は、当該分析試料に関する測定データをもたないため、Stevenson et al.

（2019）が報告している、アメリカ大陸における 15 カ所の黒曜石産地から得た 35 件の密度平均である 2350（g/L）を用いた。図 5 には、3570 cm^{-1} の計量したピークに基づき推定した含水量をプロットした。データは計 19 種類の試料を各 3 回測定したため、計 57 件の計測数である。ピーク高さが高くなるほど含水量が増加しており、黒曜石の含水量測定技術の提供により、本学の研究者の研究活動に貢献することができた。但し、今回の測定結果において、測定回毎でピーク強度に相違があることを確認した。ピーク強度の相違が発生した原因の究明が、今後必要となると考える。

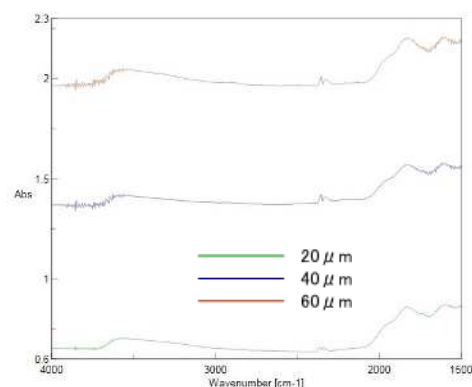


図 3 試料厚さ毎のスペクトル

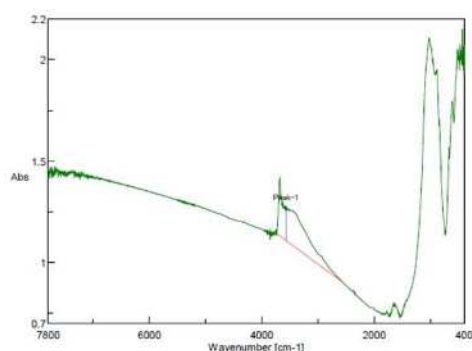


図 4 ピーク高さの計測方法

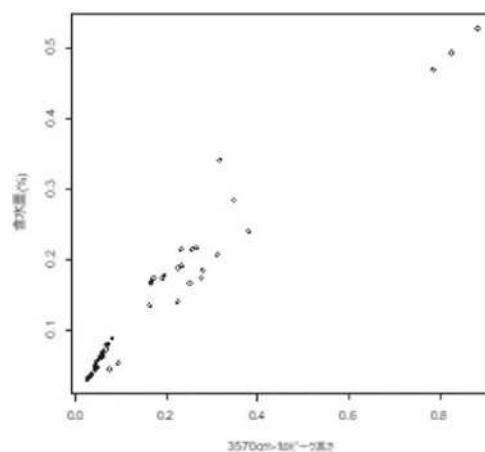


図 5 波数(横軸)と含水量(縦軸)