

尚家継承品「金杯」の分析調査報告

下山 進¹、下山裕子²、大下浩司¹

吉備国際大学¹、デンマテリアル色材科学研究所²

琉球国王尚家に受け継がれ、現在は那覇市歴史博物館に所蔵される金杯(図1)について、蛍光X線分析法により金(Au)と銀(Ag)の配合比率を分析調査した。その結果、金杯の外側(側面)は金(Au) 85wt%と銀(Ag) 14wt%の合金であり、内側(内面)は金(Au) 73wt%と銀(Ag) 26wt%の合金であった。

1. 分析対象

分析の対象とした金杯(出打鳳凰金製御杯/15-16世紀)を図1に示した。鎌倉芳太郎氏調査ノートによるサイズは、高さ3.55 cm、口径φ6.3 cm、深さ2.8 cm、高台φ3.4 cm/高さ0.35 cmである。



図1 尚家継承品 金杯(那覇市歴史博物館 所蔵)

2. 分析装置

蛍光X線分析法では、分析対象物に一次X線を照射し、それに含まれる各元素成分を励起させ、それぞれの元素に由来する特性X線($K\alpha$ 線、 $K\beta$ 線・・・や $L\alpha$ 線、 $L\beta$ 線・・・など)を放出させ検出する。そして、検出された特性X線のエネルギー値をもとに元素成分を定性・定量する。本調査では、微弱なX線を放射する低レベル(強度1.85 MBq)の放射性同位体アメリシウム(^{241}Am)を線源とするポータブル蛍光X線分析装置¹⁾を用いた。この分析装置は非破壊かつ非接触で行なえるため文化財の科学調査に適している。

3. 分析方法および結果

金杯に含まれる金(Au)と銀(Ag)の配合比率の分析に際し、既知の割合でAuとAgを配合した合金標準試料 No. 1~No. 4(相田化学工業/東京都府中市)を図2に、それらを分析する様子を図3に示した。それぞれのAuとAgの配合比率(重量パーセント)は、No. 1 = Au: 99.99wt%+Ag: 0.01wt%、No. 2 = Au:

90wt%+Ag: 10wt%, No. 3 = Au: 80wt%+Ag: 20wt%, そして No. 4 = Au: 70wt%, Ag: 30wt% である。

これらの標準試料から得られた蛍光 X 線スペクトル (XRF スペクトル) を図 4 の (1) に示した。そして、これらのスペクトルから Au の L_{α} 線と L_{β} 線の検出強度を、また Ag の K_{α} 線と K_{β} 線の検出強度をそれぞれ読み取り、表 1 の (1) にまとめた。この表には、各標準試料の Au と Ag の配合比率、測定時間 (Live Time) を 2400 s (秒) とする Au と Ag の検出強度、そして Ag の K_{α} 線強度を Au の L_{α} 線強度で除して求めた Au L_{α} 線に対する Ag K_{α} 線の相対強度を示した。

次に、Ag の配合比率を横軸 (X 軸) とし Ag K_{α} 線の相対強度を縦軸 (Y 軸) とした座標に、上記のように求めた Ag K_{α} 線の相対強度をプロットして検量線を作成した (図 5)。この検量線は $y = 0.0031x - 0.00006$ 、相関係数は $r = 0.990$ であった。

一方、金杯の外側 (側面) と内側 (内面) を蛍光 X 線分析した。これらの分析によって得られた XRF スペクトルをそれぞれ図 4 の (2) に示した。そして、これらのスペクトルから Au の L_{α} 線と L_{β} 線の検出強度を、また Ag の K_{α} 線と K_{β} 線の検出強度をそれぞれ求め、また前述と同様にして Ag K_{α} 線の相対強度を求めて表 1 の (2) にまとめた。

このようにして求められる金杯の外側 (側面) と内側 (内面) の Ag K_{α} 線相対強度をそれぞれ検量線 ($y = 0.0031x - 0.0001$) の y に代入して x を計算すれば、Ag の配合比率を求めることができる。その際、既報²⁾の分析では銅 (Cu) などの不純物 (元素) が 1wt% 程度検出されているため、Au と Ag の総割合を 99wt% として計算した。この結果、金杯の外側 (側面) は Au: 85wt%+Ag: 14wt% であり、内側 (内面) は Au: 73wt%+Ag: 26wt% であった。

すなわち、金杯の外側は金 85% と銀 14% の合金であり、内側は金 73% と銀 26% の合金であった。これは、打ち出し紋様を施すために金の配合量を多くした「柔らかい金」を側面に使用し、金の配合量を減らした「硬い金」を内側に使用したことを示している。また、内側の金合金は、金の配合量が 73% であることから、現在の「18 金」に近いもの ($18 \text{ 金} = 18K \div 24K = 75\% \text{ 金}$) であった。

なお、既報²⁾では金杯外側 (側面) の Au と Ag の配合比率を Au: 87wt%+Ag: 12wt% と報告している。これに対して、本調査の分析結果は Au: 85wt%+Ag: 14wt% であった。このことは、両者が近似していることから、本調査における分析方法ならびに解析方法が適切であったことを示していた。



図 2 分析に用いた金銀合金の標準試料

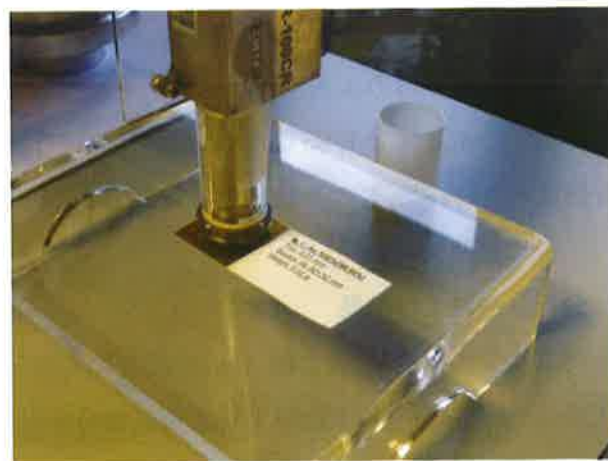
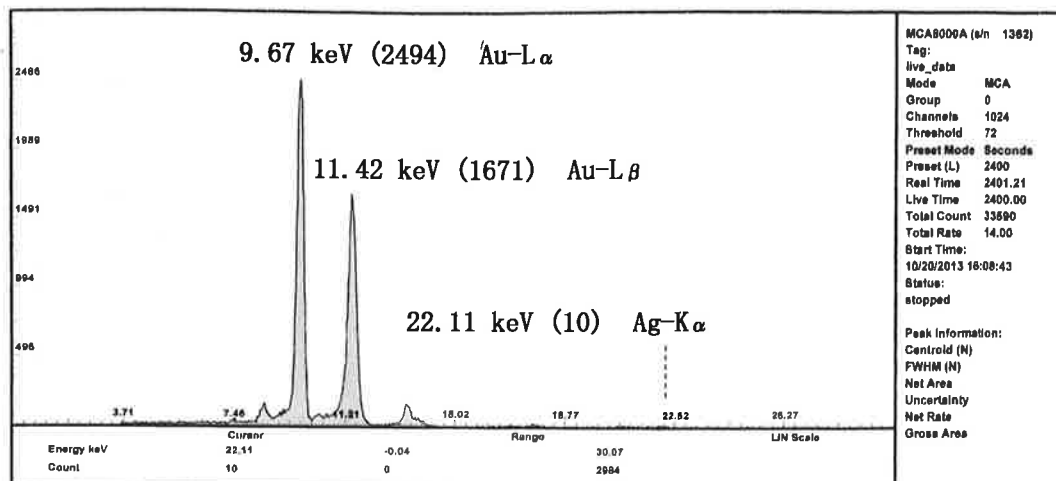


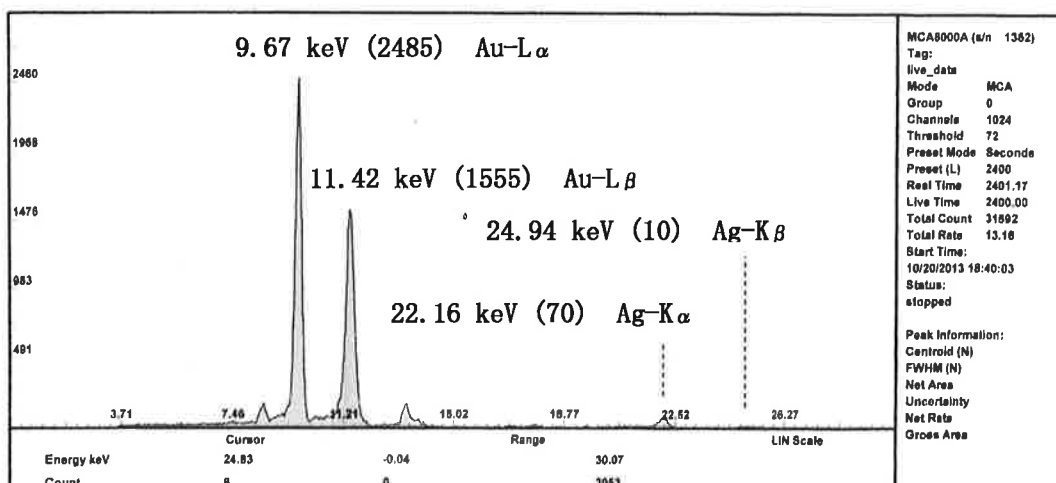
図 3 金銀合金標準試料を蛍光 X 線分析する様子

(1) 金銀合金標準試料

No. 1



No. 2



No. 3

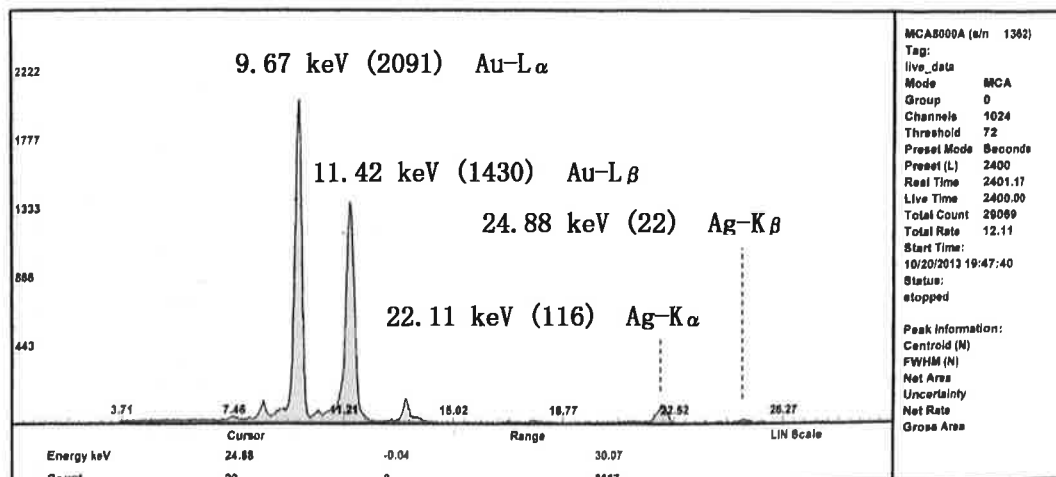
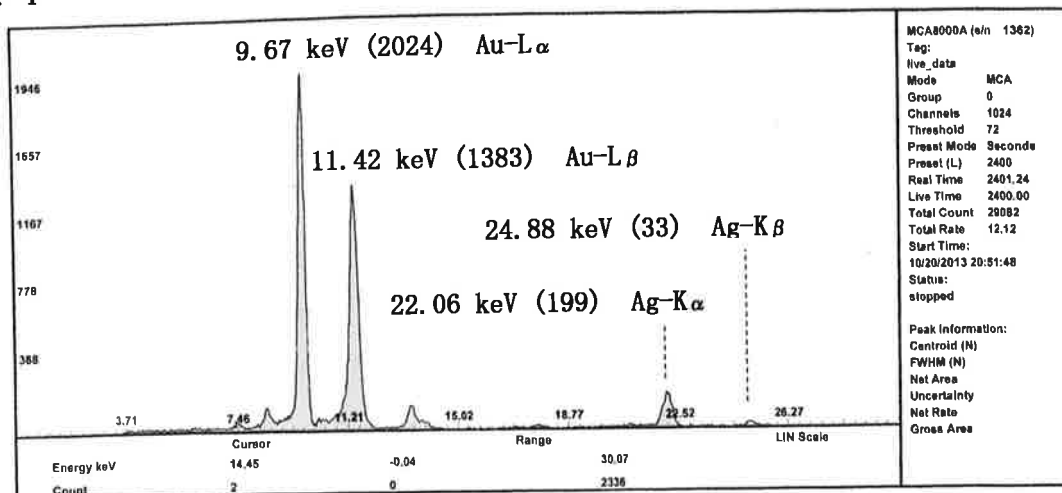


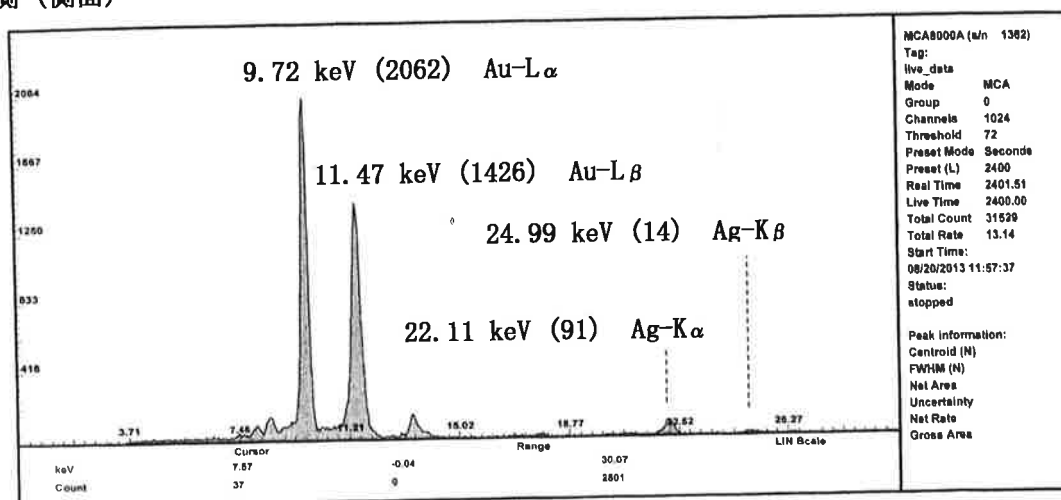
図4 金銀合金標準試料と金杯の蛍光X線スペクトル (次頁へ続く)

No. 4



(2) 金杯

外側 (側面)



内側 (内面)

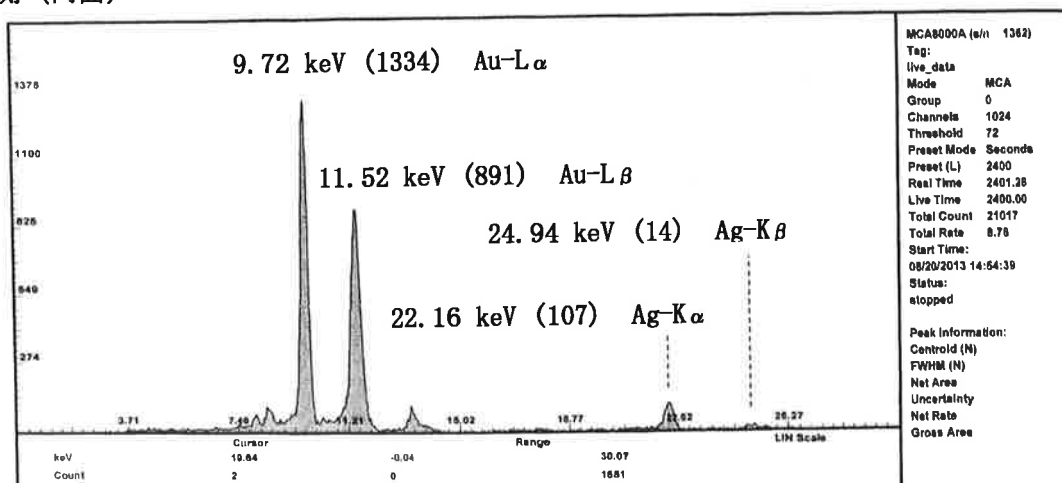


図4 金銀合金標準試料と金杯の蛍光X線スペクトル

表1 蛍光X線分析法による金銀合金標準試料と金杯の測定結果

試料	配合比率(wt%)		検出強度 / Counts (LiveTime:2400s)				Ag-K α の相対強度
	金 Au	銀 Ag	①Au-L α	②Au-L β	③Ag-K α	④Ag-K β	(③Ag-K α /①Au-L α)
(1) 標準試料							
No. 1	99.99	0.01	2494	1671	10	—	0.0040
No. 2	90	10	2485	1555	70	10	0.0282
No. 3	80	20	2091	1430	116	22	0.0555
No. 4	70	30	2024	1383	199	33	0.0983
(2) 金杯							
外側(側面)							
本調査	<u>85</u>	<u>14</u>	2062	1426	91	14	0.0441
参考値 ²⁾	87	12	299.8	—	6.8	—	0.0227
内側(内面)							
本調査	<u>73</u>	<u>26</u>	1334	891	107	14	0.0802
参考値 ²⁾	—	—	—	—	—	—	—

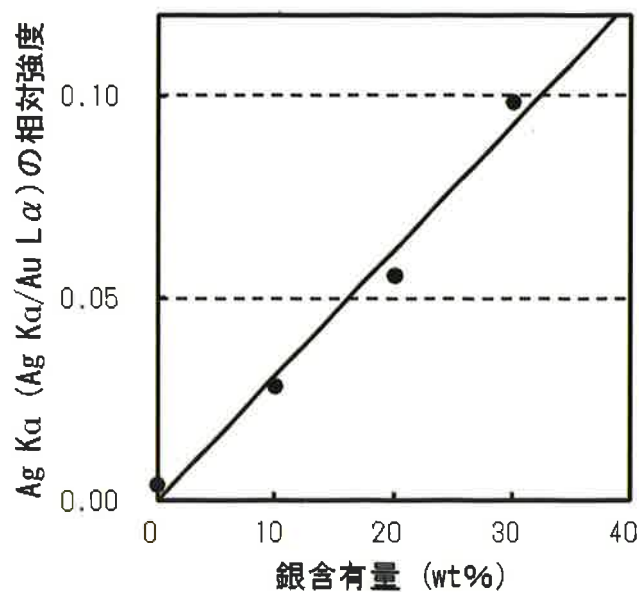


図5 金銀合金を用いた銀含有量に対するAg-K α 相対強度の検量線

参考文献

- 1) 下山進, 野田裕子: 分析化学, **49**, pp. 1015-1021 (2000).
- 2) 早川泰弘, 佐野千絵, 三浦定俊: 蛍光X線分析による尚家継承品の材質調査, pp. 142-158 (那覇市市民文化部歴史資料室 編「尚家関係資料総合調査報告書Ⅱ」, 那覇市2003年).