

東濃地科学センターにおける
走査型波長分散蛍光エックス線分析装置を用いた
粉末ペレット試料中のハロゲン元素
(臭素及びヨウ素)の分析手順

Analysis Procedure for Halogen Elements (Bromine and Iodine) in
Powder Pellets Using a Sequential Wavelength Dispersive
X-ray Fluorescence Spectrometry System
at the Tono Geoscience Center, JAEA

渡邊 隆広 木田 福香 奈良 郁子 山崎 慎一
土屋 範芳

Takahiro WATANABE, Fukuka KIDA, Fumiko NARA, Shin-ichi YAMASAKI
and Noriyoshi TSUCHIYA

東濃地科学センター
Tono Geoscience Center

December 2025

Japan Atomic Energy Agency

日本原子力研究開発機構

JAEA-Testing

本レポートは国立研究開発法人日本原子力研究開発機構が不定期に発行する成果報告書です。
本レポートはクリエイティブ・コモンズ 表示 4.0 国際 ライセンスの下に提供されています。
本レポートの成果（データを含む）に著作権が発生しない場合でも、同ライセンスと同様の
条件で利用してください。（<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/deed.ja>）
なお、本レポートの全文は日本原子力研究開発機構ウェブサイト（<https://www.jaea.go.jp>）
より発信されています。本レポートに関しては下記までお問合せください。

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構 研究開発推進部 科学技術情報課
〒 319-1112 茨城県那珂郡東海村大字村松 4 番地 49
E-mail: ird-support@jaea.go.jp

This report is issued irregularly by Japan Atomic Energy Agency.

This work is licensed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License
(<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/deed.en>).

Even if the results of this report (including data) are not copyrighted, they must be used under
the same terms and conditions as CC-BY.

For inquiries regarding this report, please contact Library, Institutional Repository and INIS Section,
Research and Development Promotion Department, Japan Atomic Energy Agency.

4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-1112, Japan

E-mail: ird-support@jaea.go.jp

東濃地科学センターにおける走査型波長分散蛍光エックス線分析装置を用いた 粉末ペレット試料中のハロゲン元素（臭素及びヨウ素）の分析手順

日本原子力研究開発機構

東濃地科学センター

渡邊 隆広、木田 福香[※]、奈良 郁子、山崎 慎一^{*1}、土屋 範芳^{*1,2}

(2025 年 9 月 30 日受理)

東濃地科学センター土岐地球年代学研究所では、高レベル放射性廃棄物等の地層処分技術に関する研究開発の一環として地質環境の長期安定性に関する研究を実施している。特に年代測定技術開発グループでは、最終処分事業や国の安全規制に必要な科学的知見や調査・評価技術を提供するため、機器分析装置などを用いた放射年代測定や鍵層の高分解能同定法などによる編年技術(年代測定技術の開発)及び化学分析技術の高度化に関する研究を実施している。一般に将来の自然現象に伴う地質環境の変化の予測とその評価は、過去の自然現象に関する記録や現在の環境の状況に関する調査結果に基づき行われる。岩石、堆積物、土壌等の地質試料に含まれる臭素 (Br)、ヨウ素 (I) 等のハロゲン元素からは、過去の海水準の変動や津波・高潮による陸域への海水浸入に関する情報が得られるため、過去に発生した自然現象を明らかにする上で重要な基礎データの一つとなる。年代測定技術開発グループでは、粉末ペレットを用いて地質試料の Br 及び I 濃度を測定するため走査型波長分散蛍光エックス線分析装置 (リガク製 ZSX Primus II) による分析手法を検討した。本稿では試料調製手法も含めて地質試料中の Br 及び I の分析作業手順を記載する。

東濃地科学センター：〒509-5102 岐阜県土岐市泉町定林寺 959-31

※技術開発協力員

*1 東北大学大学院

*2 八戸工業高等専門学校

Analysis Procedure for Halogen Elements (Bromine and Iodine) in Powder Pellets Using a Sequential Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry System at the Tono Geoscience Center, JAEA

Takahiro WATANABE, Fukuka KIDA*, Fumiko NARA, Shin-ichi YAMASAKI*¹
and Noriyoshi TSUCHIYA*^{1,2}

Tono Geoscience Center
Japan Atomic Energy Agency
Izumi-cho, Toki-shi, Gifu-ken

(Received September 30, 2025)

Total bromine and iodine concentrations in geological samples serve as valuable geochemical proxies for reconstructing past environmental changes, including relative sea-level changes and marine incursions into an inland area. These halogens have also been used in previous studies to identify past tsunami and storm surge deposits in geological records. Such information contributes to the evaluation of long-term geosphere stability, which is an essential aspect in the geological disposal of high-level radioactive waste. At the Tono Geoscience Center, a sequential wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry system (WDXRF) has been installed for the major and trace element measurements. However, the application of WDXRF analyses to bromine and iodine has not been established. In this study, we developed analytical methods of total bromine and iodine contents using powdered pellets of standard reference materials. Additionally, evaluation tests of calibration curves were performed using the WDXRF. The validated method was then applied to sediment samples to examine its utility in determination of halogen concentrations.

Keywords: WDXRF, Br and I, Geological Samples, Soils

✕Collaborating Engineer

* 1 Tohoku University

* 2 National Institute of Technology, Hachinohe College

目 次

1. はじめに	1
2. 試料	3
2.1 概要	3
2.2 標準試料	3
3. 測定方法	5
3.1 概要	5
3.2 装置及び分析条件	6
3.3 消耗品・試料準備及び粉末ペレット作製	10
3.4 試料設置及び装置調整	16
3.5 連続スキャンモードでの測定とデータの取り出し	20
3.6 定角測定モードでの測定とデータの取り出し	31
4. 標準試料の測定	36
4.1 概要	36
4.2 繰返し測定による不確かさの評価（連続スキャンモード）	36
4.3 補正式の作成（連続スキャンモード）	42
4.4 補正式の作成（定角測定モード）	43
5. 未知試料の測定	44
5.1 概要	44
5.2 未知試料の測定手順	44
6. おわりに	48
謝辞	49
参考文献	50

Contents

1. Introduction	1
2. Samples	3
2.1 Overview	3
2.2 Standard materials	3
3. Methods	5
3.1 Overview	5
3.2 Instrumentation and analytical parameters	6
3.3 Sample preparation	10
3.4 WDXRF setting	16
3.5 Continuous-scanning mode	20
3.6 Fixed angle mode	31
4. Br and I measurements of standard materials	36
4.1 Overview	36
4.2 Analytical uncertainty (Continuous-scanning mode)	36
4.3 Calibration curves (Continuous-scanning mode)	42
4.4 Calibration curves (Fixed angle mode)	43
5. Br and I measurements of unknown samples	44
5.1 Overview	44
5.2 Br and I measurements	44
6. Conclusion	48
Acknowledgements	49
References	50

1. はじめに

過去や現在の自然現象を理解するためには、岩石や堆積物等の地質試料を用いて環境中における各化学種の分布と挙動を明らかにすることが重要である¹⁾。岩石や堆積物等の地質試料の全岩化学組成及び鉱物組成は、研究対象試料の供給源、供給過程、形成要因を知るための重要な基礎情報となる^{2,3)}。また、東濃地科学センターで整備を進めている各種年代測定において、年代値に影響を与える風化や変質等の少ない試料を事前に選定する必要がある。全岩化学組成等に基づいて試料の化学的な特徴を明らかにすることで、適切な年代測定用試料の選定に繋げることができる⁴⁾。全岩化学組成の測定では、主に波長分散型蛍光エックス線分析法(WDXRF: Wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry)もしくはエネルギー分散型蛍光エックス線分析法(EDXRF: Energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry)が用いられる^{5,6)}。WDXRF 及び EDXRF については参考書や既報論文^{5,6)}を熟読し原理等をよく理解した後に作業を開始すること。

分析試料にエックス線を照射すると、まずは内殻電子が弾き出され、次に外殻電子がエネルギー準位の低い内殻側へ遷移する。その際にエネルギー差が生じることで、試料を構成する各元素固有の蛍光エックス線(特性エックス線)が発生する。WDXRF では、フッ化リチウム、ゲルマニウム、ペンタエリトリール、人工累積膜等の各種の分光結晶を用いて蛍光エックス線を分光し計測することで定性分析が、またその強度を計測することで定量分析が可能である⁶⁾(図 1.1)。しかし、ナトリウム(Na)やマグネシウム(Mg)等の軽元素の特性エックス線は波長が長く低エネルギーであり大気等の影響を受けやすいため、真空ポンプにより装置内部を減圧した状態で分析を行う必要がある。また、WDXRF では軽元素に適応した分光結晶等を含む装置構成とすることで Na や Mg 測定が最適化されている⁷⁾。一方、EDXRF では多元素同時分析により迅速・簡便にデータを取得することが可能であり、さらに WDXRF と比べ装置本体が相対的に小型・安価であり導入しやすいという利点がある。また、近年では携帯型の EDXRF 装置(ポータブル XRF 装置)の普及が進んでいる。ポータブル XRF 装置ではナトリウム等の軽元素の測定は困難であるが、岩石試料、津波堆積物、高潮堆積物等について、一部の主成分及び微量成分の定量分析結果が報告されている^{8,9)}。一般的に XRF により得られるエックス線強度は試料表面(不均質、間隙、粒径、水分等)の影響を受けるため、ポータブル XRF 装置を用いて粉末試料の測定を行う際は、各元素の定量値のみではなく相対比で議論する必要がある⁸⁾。

XRF 用の試料成形として、粉末ペレット法及びガラスビード法が主流である。粉末ペレットは、試料を粉砕機等で粉末とした後にプレス機で圧縮成形したものであり、多量の試料の迅速な調製手法として有効であるが、前述のように試料表面の状態が測定値に影響することに加えて、水分や有機物を含み、酸化物以外の存在形態(炭酸塩、硫酸塩、硫化物等)である可能性があることから、主成分の濃度の合計がガラスビード法と比較して低くなるケースが多い。一方、ガラスビード法はフラックス(融剤)を添加するため対象とする成分が希釈され、微量成分のエックス線強度が下限値以下となる場合や、試料を高温で融解するため試料成型時に揮発性成分が失われる。従って、測定対象成分や研究目的により適切な試料成形法及び測定手法を

選択することが重要である。東濃地科学センターでは、これまでに前処理手法も含めて複数の分析手法の検討を進めており、現状では主にガラスビード法による試料を対象として WDXRF を用いた岩石試料の主成分分析を実施している^{7,10)}。

東濃地科学センターでは平成 26 年に走査型 WDXRF 装置（株式会社リガク製 ZSX Primus II）を導入し、ガラスビード法による地質試料等の主成分及び一部の微量成分の分析を進めている⁷⁾。微量成分のうち、ハロゲン元素である臭素（Br）やヨウ素（I）は淡水と比較して海水中に多く含まれていることから、物質の供給源推定、隆起、沈降、海水準の変動、気候変動、津波や高潮による海水の陸域への浸入等の指標になると考えられる¹¹⁾。しかし、天然の固体試料中の Br、I 濃度については報告例が少ない。この要因として、Br、I が存在形態により揮発性を示すことに加え、それぞれの濃度の認証値を示す標準試料が不足し定量分析に必要な検量線の作成が困難であったことが要因であると考えられる。東濃地科学センターに設置されている WDXRF 装置を活用し、Br 及び I の分析手法を整備することで、安定同位体比質量分析装置¹²⁾や誘導結合プラズマ質量分析装置等¹³⁾を用いた他の手法により得られる地球化学データを補完し、より確実性の高い環境解析技術の構築に繋げることができると期待される。

これまでに EDXRF による Br 及び I の測定手法が東北大学で実用化されている^{14,15)}。また、WDXRF を用いた Br 及び I の測定結果については渡邊ほか(2025)¹⁶⁾により報告されている。本稿では、東濃地科学センターでの WDXRF を用いた標準試料と堆積物等の天然試料（粉末ペレット）中の Br 及び I の詳細な測定手順を記載した。以下の第 2 章では WDXRF に用いた標準試料と堆積物等の天然試料について述べ、各元素の報告値及び参考としてガラスビード法により得られた主成分データを記載した。第 3 章では、作業時の注意点などを添えた詳細な手順書として、粉末ペレットの成形方法、WDXRF による Br 及び I の XRF スペクトルの取得方法、分析条件の設定、定性・定量モードでの測定手法について記述した。第 4 章では標準試料等を用いたデータの補正方法、補正可能な濃度範囲、不確かさの評価について記述した。第 5 章では未知試料の測定手順を記載した。

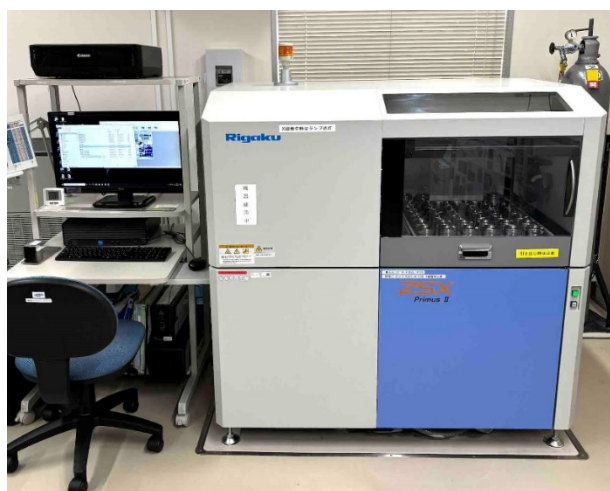


図 1.1 WDXRF 装置の外観

2. 試料

2.1 概要

東濃地科学センターでの WDXRF による Br 及び I 濃度測定に必要な補正式を作成するために、濃度が異なる複数の標準試料等を用いた¹⁶⁾。本章では補正式の作成に使用した標準試料及び堆積物試料について記載した。

2.2 標準試料

標準試料として日本分析化学会（JSAC: The Japan Society for Analytical Chemistry）製の標準試料（JSAC 0402-2, JSAC 0403¹⁷⁾; JSAC 0411¹⁸⁾）、産業技術総合研究所（GSJ, AIST: Geological Survey of Japan, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology）製の標準試料（JSO-1, JMS-1¹⁹⁾）及びカナダ国立研究機構（NRC: National Research Council Canada）製の標準試料（MESS-4²⁰⁾）の計 6 試料を使用した。使用した標準試料の名称、種類、Br 及び I 濃度を表 2.2.1 に示す。Br 及び I 濃度は提供元から報告されていないため、本稿では東北大学 環境科学研究科の EDXRF で測定した結果を使用した¹⁶⁾。Br 及び I 濃度に関するデータを蓄積し検量線作成用の標準試料を整備していくことが重要であるが、各元素の試料中の存在形態や長期保管時の安定性について十分に検討する必要がある。測定試料はプレス機により加圧し成型した粉末ペレット（25mm φ 塩ビリング使用）を使用した。

表 2.2.1 標準試料リスト

試料名	試料種類	Br * (mg/kg)	I * (mg/kg)	提供元
JSAC 0402-2	土壌	5.2	1.8	日本分析化学会
JSAC 0403	土壌	17.3	6.5	日本分析化学会
JSAC 0411	土壌	276	54.5	日本分析化学会
JSO-1	土壌	100	24.5	産業技術総合研究所
JMS-1	海底堆積物	120	15.7	産業技術総合研究所
MESS-4	海底堆積物	54.1	39.8	National Research Council Canada

*東北大学 環境科学研究科での測定結果（Br, I 濃度は渡邊ほか, 2025¹⁶⁾を参照）

本稿で使用した標準試料は、一部の主成分の濃度が提供元から報告されていない。従って試料の基礎情報として東濃地科学センターで作成したガラスビードを用いてWDXRFにより測定した結果（5回繰返し測定の平均値）を表 2.2.2 に示す。ガラスビード法については既報に従い実施した（木田ほか, 2025）⁷⁾。

表 2.2.2 標準試料の主成分

試料名	SiO ₂ (mass%)	TiO ₂ (mass%)	Al ₂ O ₃ (mass%)	Fe ₂ O ₃ (mass%)	MnO (mass%)	MgO (mass%)
JSAC 0402-2	59.6	0.65	19.0	4.87	0.11	1.45
JSAC 0403	60.7	0.81	17.1	5.51	0.04	0.76
JSAC 0411	39.5	0.58	14.8	4.78	0.13	0.66
JSO-1	37.5	1.21	17.9	11.1	0.20	2.03
JMS-1	52.2	0.68	15.4	6.64	0.10	2.70
MESS-4	59.2	0.61	14.5	5.38	0.04	2.48

試料名	CaO (mass%)	Na ₂ O (mass%)	K ₂ O (mass%)	P ₂ O ₅ (mass%)	LOI (mass%)	Total (mass%)
JSAC 0402-2	3.04	3.25	2.75	0.21	3.53	98.5
JSAC 0403	0.54	0.44	1.90	0.34	9.08	97.2
JSAC 0411	0.63	0.91	0.81	0.22	35.0	98.0
JSO-1	2.62	0.63	0.30	0.47	24.0	97.9
JMS-1	1.98	3.92	2.17	0.17	9.67	95.6
MESS-4	1.87	1.68	2.90	0.24	8.47	97.4

3. 測定方法

3.1 概要

本章では東濃地科学センター内で整備した WDXRF による Br 及び I 濃度の測定手法について作業手順を記載した。WDXRF 装置本体の詳細な操作方法については、装置メーカーから提供された取扱説明書及び先行の報告書等^{7,10)}を参照されたい。本研究で行った Br 及び I 濃度測定の作業フローを図 3.1.1 に示す。検量線の作成については 1 測定ごとにスペクトルを確認できる連続スキャンモードと定量分析で使用する定角測定モードでそれぞれ実施した。

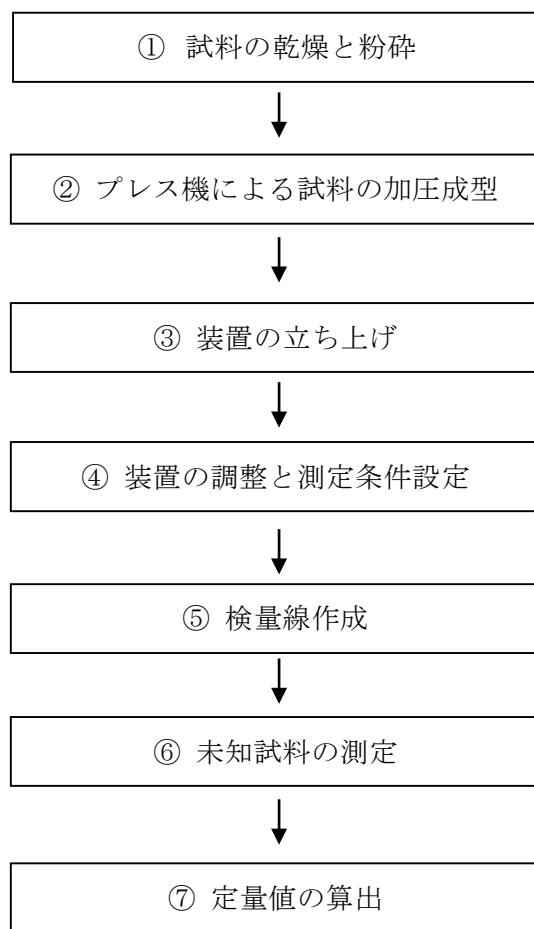


図 3.1.1 WDXRF による Br 及び I 濃度測定の作業フロー図

3.2 装置及び分析条件

東濃地科学センターに設置されている WDXRF 装置の構成及び概要を図 3.2.1 及び図 3.2.2 に示す。また、WDXRF 装置の仕様等を表 3.2.1 に示す。WDXRF 装置は本体、エックス線発生部、真空排気系、制御部で構成される。装置本体は主に試料導入用のオートサンプラー、試料室、試料ステージ（測定室）、1 次エックス線フィルター、視野制限・発散・受光スリット、ゴニオメーター、分光結晶・結晶交換機、検出器を備えている（図 3.2.1-3.2.5）。オートサンプラーは最大 48 試料の搭載が可能であり、今回は試料径に合わせ視野制限スリットとして 20 mm ϕ を使用した。Br, I 測定では粉末ペレット試料を使用するため測定中は試料を回転（30 rpm）させることで試料表面の不均一性の影響を低減させた。さらに、波長の長い軽元素の特性エックス線が大気吸収されることを防ぐため測定室はロータリーポンプにより排気し常時 10 Pa 未満となるようにした。

エックス線管は通電時に高温になるためチラーにより外部冷却水（30℃以下）を供給した。ターゲットは Rh、管電圧 50 kV、管電流 60 mA とした。1 次エックス線フィルターは Br 測定では Al125, I 測定では Ni400 を使用した。特に Ni400 はエックス線管に由来するバックグラウンドの低減に有効である。分光結晶は Ti~U 用の LiF(200) を選択し、検出器はシンチレーションカウンタ（SC）を使用した。定性分析及び定量分析の詳細な条件については次章以降に記述する。また、WDXRF 装置の通常での使用方法は既報のとおりである^{7,10)}。本稿では、東北大学における EDXRF での測定結果を一部報告するが、主に WDXRF による Br 及び I の測定結果について集約し報告する。

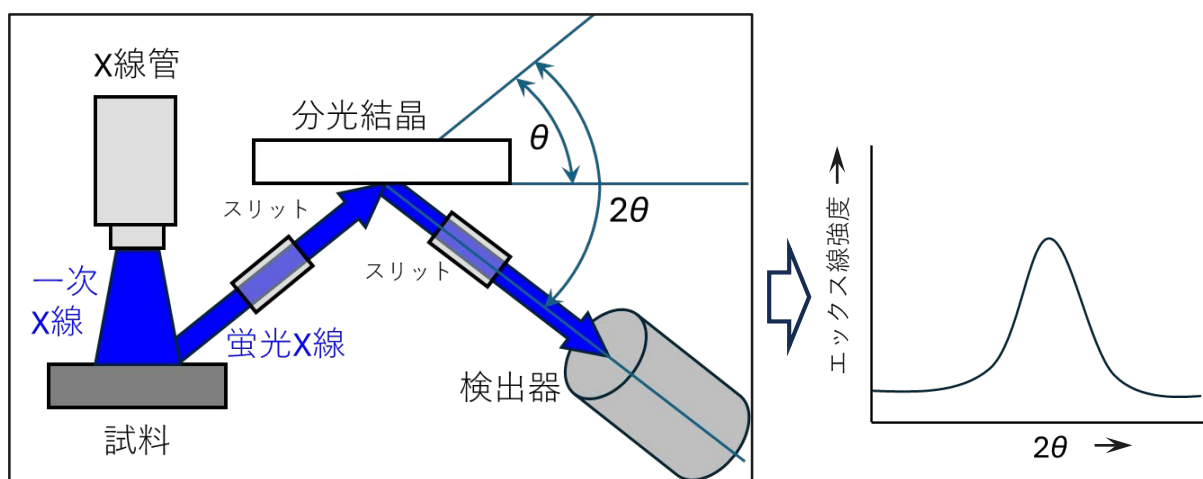


図 3.2.1 WDXRF の概要（左図）、WDXRF で得られるスペクトルの例（右図）



図 3.2.2 WDXRF 装置の構成

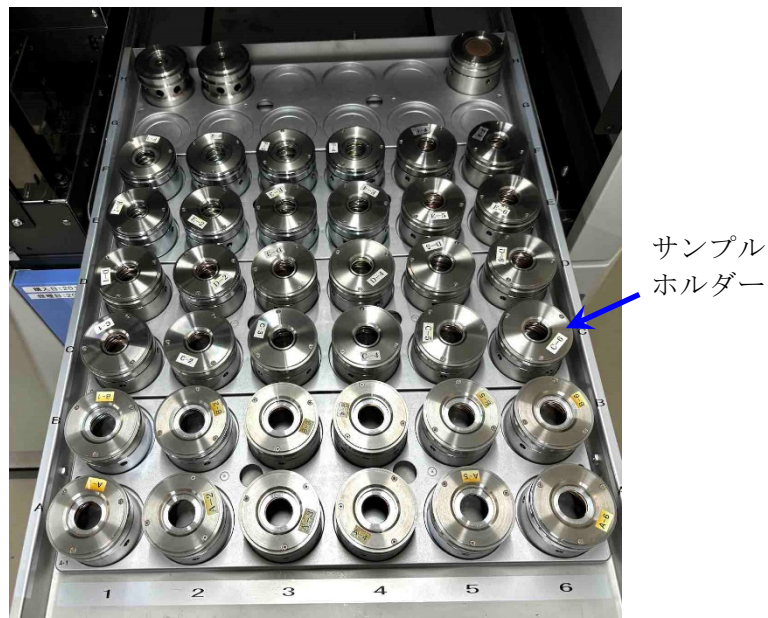


図 3.2.3 オートサンプラー (サンプルホルダー) の写真

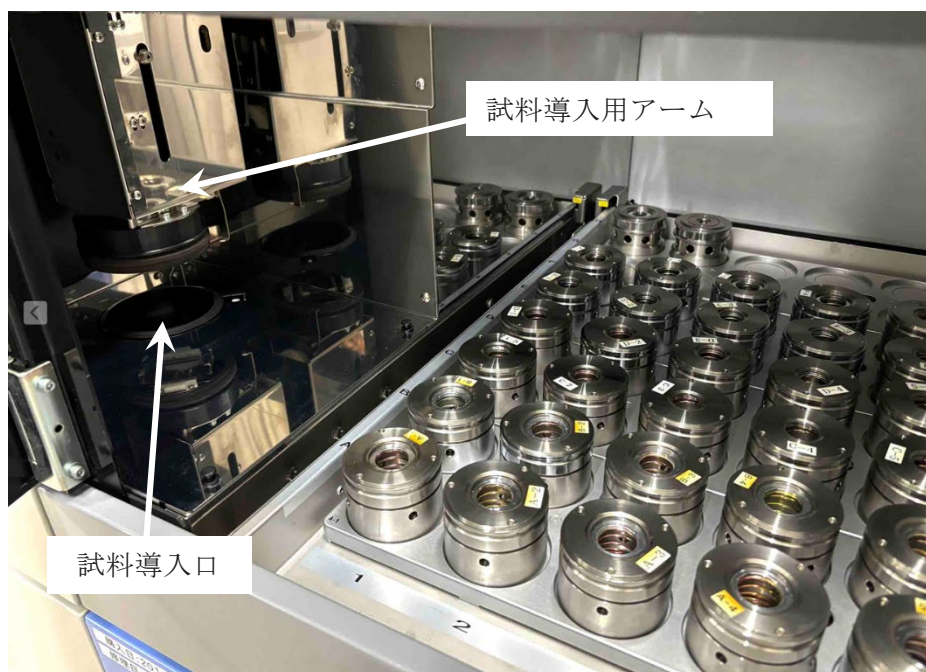


図 3.2.4 オートサンプラー（試料導入用アーム部）の写真

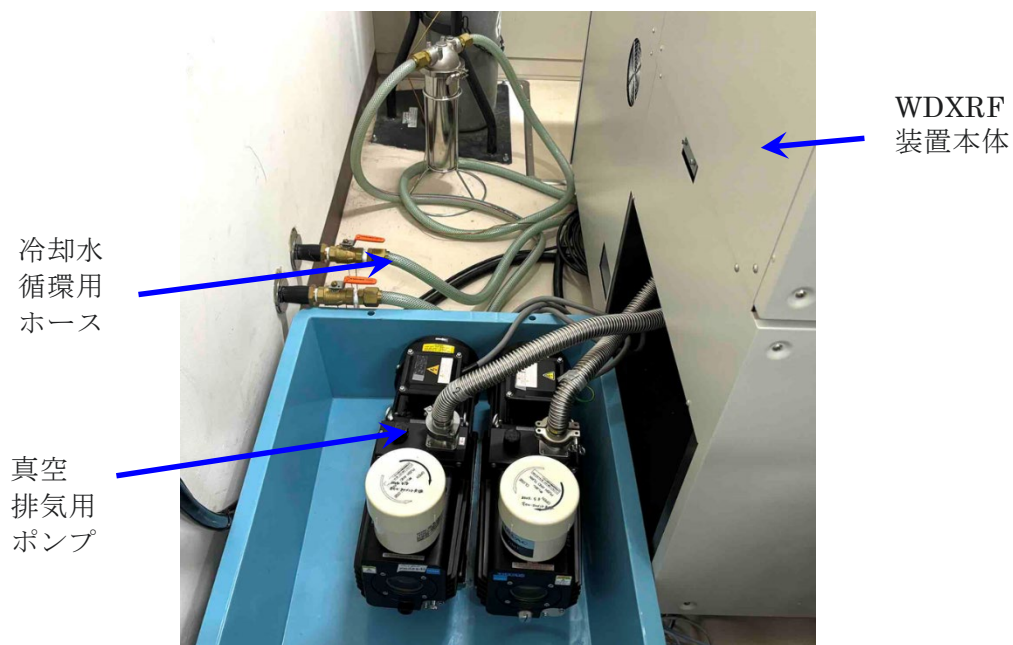


図 3.2.5 WDXRF 装置背面 真空排気用ポンプの写真

表 3.2.1 WDXRF 装置の仕様及び分析条件

装置名称	株式会社リガク製 ZSX Primus II
エックス線発生部	エックス線管：Rh、最大連続出力定格：4 kW 電圧：20～60 kV、電流：2～150 mA (Br, I 測定では 50 kV、60mA) 制御方式：高周波方式、外部冷却水：30℃以下
オートサンプラー	ASC48 (最大 48 試料装填)
ダイアフラム (視野制限スリット)	35, 30, 20, 10, 1, 0.5 mm ϕ (Br, I 測定では 20 mm ϕ を使用)
試料保持	水平上面照射方式
試料回転機構	30 rpm
1 次エックス線フィルター	Al125, Al25, Ni40, Ni400 (Br 測定では Al125、I 測定では Ni400)
発散スリット	標準用：S2、高分解能用：S4、高感度用：S8
ゴニオメーター	SC 使用時 5～118 deg. PC 使用時 13～148 deg. 走査速度：最大 1400 (deg./min) ステップ角度：2/1000, 1/1000, 2/100, 5/100, 1/10 (deg.) 連続スキャン：0.1～240 (deg./min)
分光結晶	Al～Ti 用：PET、Ti～U 用：LiF (200) Cr～U 用：LiF (220)、O～Mg 用：RX25、P～Ca 用：Ge
受光スリット	SC 高分解能用：S2-1S half、PC 高感度用：S4-3S sub
検出器	Ti～U 用： シンチレーションカウンタ 500～1000 V Be～Ni 用： ガスフロー型プロポーションナルカウンタ 1250～2500 V (PR ガス使用 アルゴン／メタン混合 5～7 mL/min) 波高分析器
恒温化機構	36.5±0.5℃ (装置内)、36.5±0.1℃ (分光室内)
真空排気系	直結型油回転ポンプ GLD-136A 2 台 排気速度：162 L/min (60 Hz) 回転数：1730 rpm (60 Hz) 到達圧力：6.7 Pa (GV 開)
エックス線安全機構	外装カバースイッチ、エックス線表示灯
定量方法	本稿では標準試料を用いた検量線法を適用

3.3 消耗品・試料準備及び粉末ペレット作製

WDXRF の試料前処理として、試料の乾燥・粉碎を行い成型圧縮機（手動プレス機）により粉末ペレット試料を作製する。表 3.3.1 に試料前処理に使用した装置・器具類を示す。試料保管や試料調製の際に大気中から試料へ水分が多く混入することで、WDXRF での測定値に影響を与える可能性がある。従って、作製した粉末ペレット試料は測定直前まで真空デシケーターやオートドライデシケーター等で保管しておくことが望ましい。プレス作業時は試料の飛散による目の損傷やダイスの落下による足の怪我等が想定されるため保護メガネ及び安全靴を着用すること。

表 3.3.1 試料の乾燥、粉碎及び粉末ペレット作製に使用した装置・器具類

品名（例）	用途
真空デシケーター （アズワン製 240 型）	試料の乾燥・保管
オートドライデシケーター （アズワン製 SND-1）	試料の乾燥・保管
メノウ深型乳棒・乳鉢	試料の粉碎
成型圧縮機 （前川試験機製作所製 BRM-32）	粉末ペレット試料の作製
試料成型用ダイス平型・WC ダイペレット （リガク製 3399J401, 3399O221）	粉末ペレット試料の作製
粉体試料用 塩ビリング 25 mm （リガク製 3399O004）	粉末ペレット試料の作製
プロレンフィルム 4 μ m ロール （Chemplex 社製 CH416）	粉末ペレット試料の作製
食品用ラップフィルム	試料の分取
ピンセット	試料の分取
薬さじ	試料の分取
ハンドブローワー	試料の分取・器具洗浄
チャック付きプラスチック袋 （株式会社生産日本社製 ユニパック）	試料の保存

以下、3.3 (1)～(10)の手順に従い試料の乾燥、粉碎及び粉末ペレット試料作製作業を行う。

- (1) 乾燥後の試料をメノウ製乳鉢及び乳棒等で粉碎する(図 3.3.1-1)。乾燥から粉碎までの過程は既報^{2,3,8)}のとおりであり本稿での記載は省略する。土壌試料の場合は風乾させた後に篩により粒径 2 mm 以上の礫を取り除く。水分量の多い堆積物等は凍結乾燥させる。ただし乾燥により揮発性成分が失われる可能性があるため、乾燥手順は統一させ必要に応じて事前に揮発の影響を調査する。乾燥・粉碎後の試料は吸湿を防ぐためデシケーター内で保管する(図 3.3.1-2)。標準試料として配布されているものは既に粉碎され均一化されているため 3.3 (2) から作業を開始する。標準試料についても吸湿を防ぐため未知試料と同様にデシケーター内で保管する。

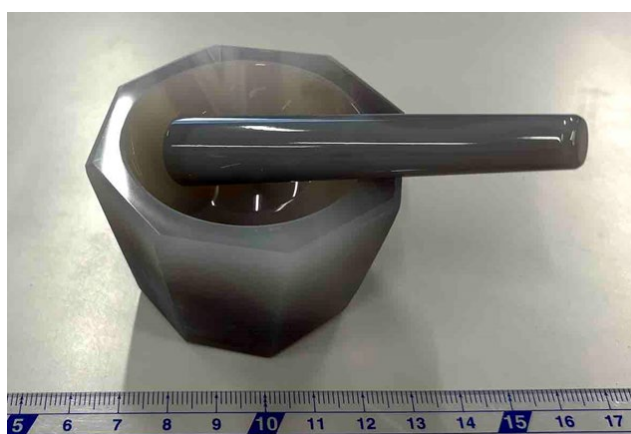


図 3.3.1-1 試料の粉碎に使用する乳鉢及び乳棒



図 3.3.1-2 試料の保管用の真空デシケーター（左写真）及びオートドライデシケーター（右写真）

- (2) 粉末ペレット試料の作製に必要な器具を準備する（図 3.3.2）。左図の試料成形用ダイスは 25 mm 径試料のプレスに使用する。持ち手のついた方が下側、ついていない方が上側になり試料を挟みプレスする。右図のタングステンカーバイド製ダイペレットは 25 mm 径より小さな少量試料をプレスする際に、試料成形用ダイス間に挟み使用する。金属製器具はエタノールを浸み込ませたキムワイプで表面を拭き洗浄する。洗浄した後はハンドブローで器具表面に残ったエタノールを揮発させる。



図 3.3.2 粉末ペレット試料の作製に使用する試料成形用ダイス（左写真）
及び少量試料用ダイペレット（右写真）

- (3) 試料成形用ダイス上側及び下側の試料と接触する面にプロレンフィルムを被せる（図 3.3.3）プロレンフィルムはなるべくシワのできないように被せる。次に試料成形用ダイス下側のプロレンフィルムの上に粉体試料用 塩ビリング（外径 25 mm）を置く。塩ビリングはプレス時の圧力に偏りが生じないように試料成形用ダイスの中心に置く。

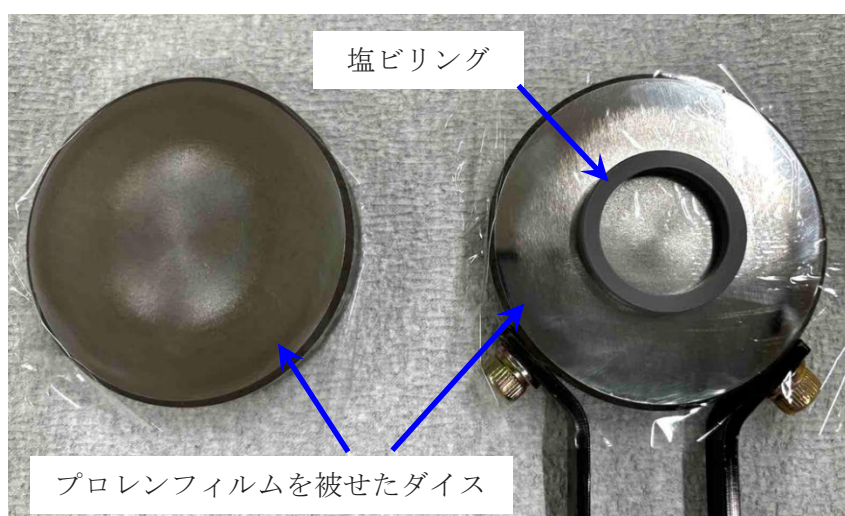


図 3.3.3 プロレンフィルム及び粉体試料用 塩ビリングの設置

- (4) 塩ビリングの内側に粉末試料を加える（図 3.3.4）。比重にもよるが試料重量は 2g 程度とする。試料が少ないとプレス後の試料の厚さが薄くなり破損しやすくなる。また、試料が多すぎると塩ビリングが破損する。プレス後の試料の厚さが一定になるように試料量を調整することが望ましい。WDXRF により得られるエックス線強度は試料の表面形状に加えて粒子径、間隙や試料密度にも依存するため均質な粉末ペレット試料を作製することが理想であるが天然試料の特性は多様であり限界がある。従って、検量線の評価とともに、濃度データのみではなく特定の元素で補正し相対比等で議論することが望ましい。



図 3.3.4 粉末試料の設置

- (5) 試料を入れた塩ビリングの上に上側のダイスをゆっくりと載せる。プロレンフィルムを敷いた面を試料側とする（図 3.3.5）。



図 3.3.5 上側ダイスの設置

(6) 試料を挟んだダイスを手動プレス機の上圧シリンダー面にセットする (図 3.3.6)。

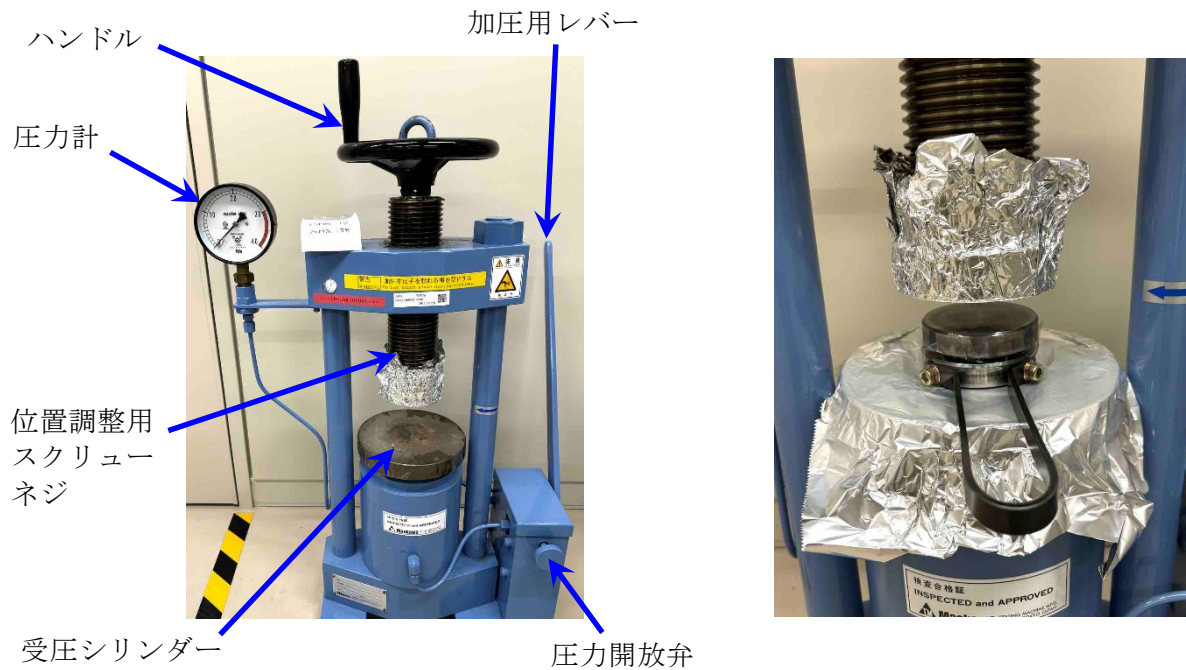


図 3.3.6 手動プレス機 (左写真) 及び受圧シリンダー面への試料の設置 (右写真)

(7) プレス機上部の位置調整用スクリューネジのハンドル (図 3.3.6 左写真) を右回りに回転させ、ネジ下部がダイスに接触するまで下降させる (図 3.3.7)。

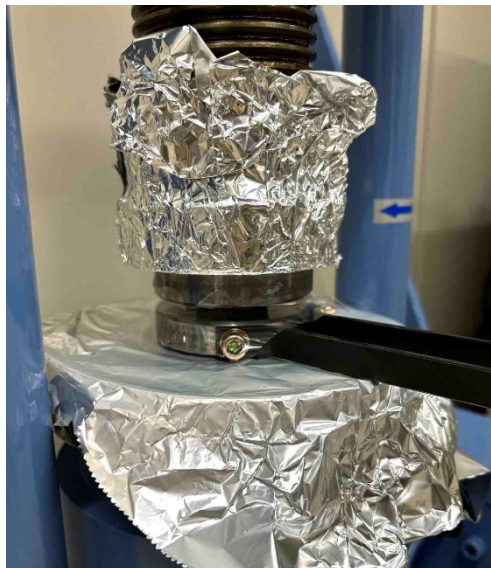


図 3.3.7 手動プレス機への試料の固定

- (8) 圧力開放弁を閉めた後に加圧用レバーを操作し（図 3.3.6 左図、前方に引き後方へ戻す作業を繰り返す）、まずは 5 MPa まで加圧する。粒子間に大気が残されることをなるべく防ぐために、5 MPa で加圧した状態で 2 分間静置した後に圧力開放弁を開ける。圧力表示が 0 になるまで待ち、次に再度、圧力開放弁を閉め 10 MPa まで加圧する。10 MPa で加圧した状態で 2 分間静置した後に圧力開放弁を開ける。最後に 20 MPa で加圧した状態で 10 分間静置する。静置状態で圧力が下がってくる場合はレバーを慎重に操作し 20 MPa を維持する（図 3.3.8）。塩ビリングが破損する可能性があるため 20 MPa を超えないように注意する。



図 3.3.8 手動プレス機による試料の加圧成型（20 MPa まで加圧した状態）

- (9) 圧力開放弁を開けて圧力表示が 0 になるまで待つ（図 3.3.9 左図）。次に上部のダイスを外す（図 3.3.9 右図）。上部のダイ스에試料が貼り付いていることがあるので試料が落下し破損しないように慎重に作業する。



図 3.3.9 圧力開放後の状態（左写真）及び加圧成型した粉末プレス試料（右写真）

(10) 試料からプロレンフィルムをはがし塩ビリングに試料名等の情報を記載する(図 3.3.10)。

試料はチャック付きプラスチック袋に入れデシケーター内で保管する。

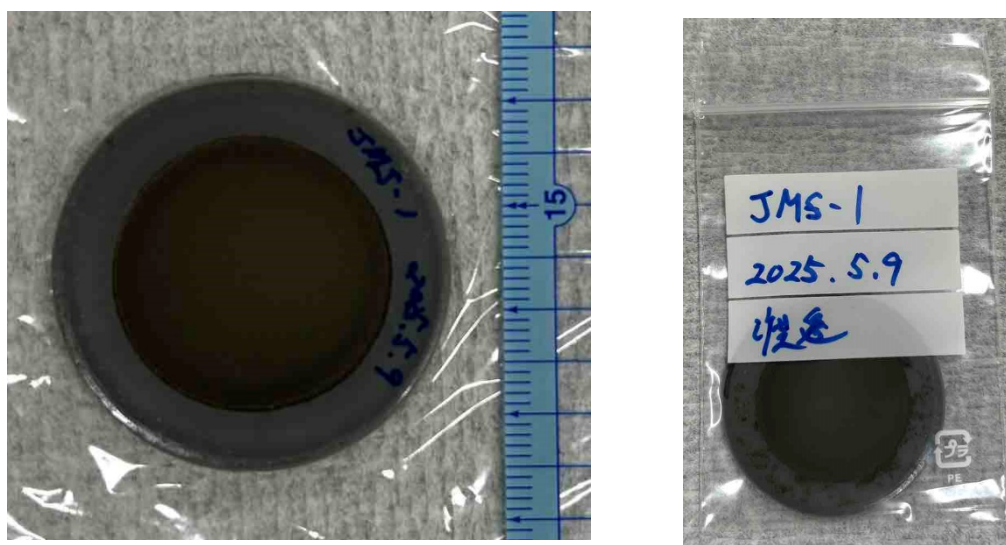


図 3.3.10 加圧成型した粉末プレス試料

3.4 試料設置及び装置調整

(1) WDXRF 測定用のサンプルホルダーを準備する。(図 3.4.1)。サンプルホルダーを分解しエタノールを浸み込ませたキムワイプで洗浄する。エタノール使用時は保護手袋を着用する。サンプルホルダーのキャップ上部には試料マスクを設置する。開口部 20 mm 径と 30 mm 径の試料マスクがある。粉末プレス試料用の試料マスクは 20 mm 径を使用する。



図 3.4.1 サンプルホルダー（開口部 20 mm 径（左写真）及び 30 mm 径（右写真））

- (2) サンプルホルダー内部のプレート上部に粉末プレス試料を置く。次に試料表面を傷つけないようにキャップを閉める (図 3.4.2)。キャップが最後まで閉まっているかよく確認する。



図 3.4.2 サンプルホルダーへの粉末プレス試料の設置

- (3) 試料高さ確認用の器具にサンプルホルダーを通しキャップが最後まで閉まっているか確認する (図 3.4.3 上写真)。キャップが完全に閉まっていない場合は試料高さ確認用の器具を通過しない。通過しない状態で WDXRF 装置へ導入すると装置内部からサンプルホルダーを取り出せなくなるので注意する。次にサンプルホルダーを WDXRF 装置のオートサンプラーへセットする (図 3.4.3 下写真)。

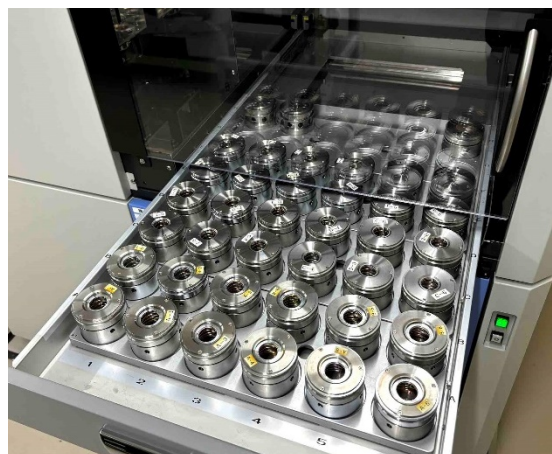


図 3.4.3 試料高さの確認 (上写真) 及びオートサンプラーへの設置 (下写真)

- (4) WDXRF 装置の準備・立ち上げ手順は既報のとおりであり本稿での詳細記載は省略する^{7,10)}。まず冷却水循環装置の稼動状況（室外）、PR ガスの 2 次弁までの開栓と一次圧をチェックしてガス残量が十分にあることを確認する（ $>1\text{ MPa}$ 、流量 $>5\text{ mL/min}$ ）。次に WDXRF 装置の電源、PC 用の UPS、PC 本体及びモニターの電源を入れる（図 3.4.4）。



図 3.4.4 WDXRF 装置の電源等位置

- (5) デスクトップから ZSX アイコンをダブルクリックし制御ソフトウェアを立ち上げる。装置の初期化が自動で行われる。初期化後に装置状態画面から冷却水の流量（流量 $>3.5\text{ L/min}$ 、温度 $\sim 24^\circ\text{C}$ 、配管の水漏れ等目視確認）と PR ガスの流量の表示が「正常」となっていることを確認する（図 3.4.5）。



図 3.4.5 WDXRF 装置の初期化画面

- (6) 雰囲気気が自動で真空中に設定されていない場合は管球・雰囲気気変更画面で大気から真空中に手動で切り替える ($< 10 \text{ Pa}$) (図 3.4.6)。



図 3.4.6 WDXRF 装置の雰囲気気変更画面

- (7) 装置起動画面から「X線をオンする」「X線管をエージングする」「PHA調整を行う（指定の試料位置に標準試料がセットされていることを確認）」にチェックが入っていることを確認し「開始」アイコンをクリックする (図 3.4.7)。エックス線表示灯の点灯を確認する (図 3.4.4)。



図 3.4.7 WDXRF 装置の装置起動画面

- (8) エージング終了後に PHA 調整結果を確認し記録する (PC 分解能 $< 40\%$ 、SC 分解能 $< 60\%$)。

3.5 連続スキャンモードでの測定とデータの取り出し

- (1) 定性アプリケーションから新しいアプリケーションを作成する（図 3.5.1）。継続の場合は既存のアプリケーションからファイルを選択する。ここでは新しいアプリケーションを作成する際の例を提示する。

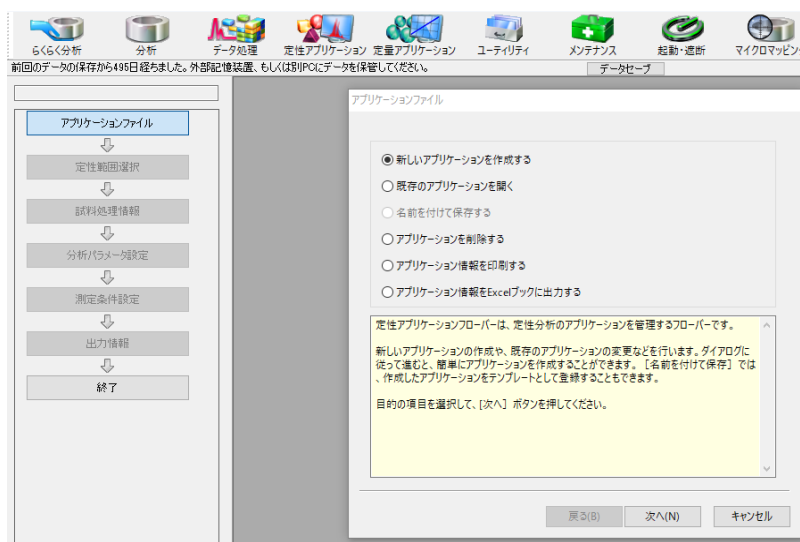


図 3.5.1 定性アプリケーションファイル作成画面

- (2) 定性範囲選択画面で定性分析リストに既存の項目が表示される場合は全選択し右クリックから削除を選択する（図 3.5.2）。

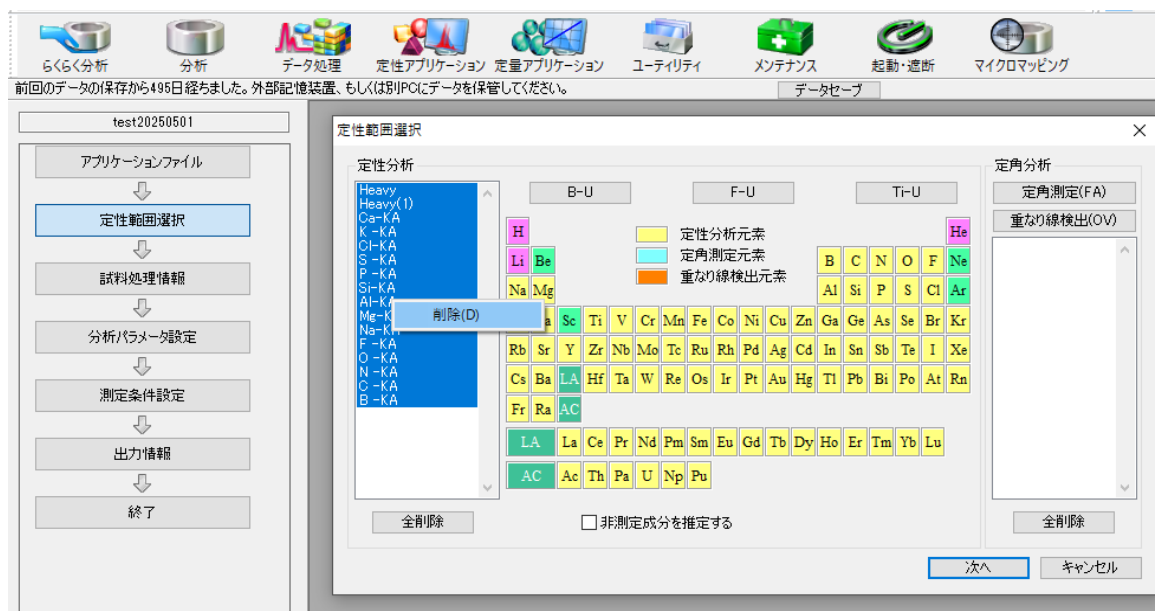


図 3.5.2 定性範囲選択画面

- (3) Br、I 及び干渉する可能性のある元素として砒素 (As)、水銀 (Hg)、鉛 (Pb) を新規に選択する (図 3.5.3)。



図 3.5.3 定性分析元素の選択画面

- (4) 試料処理情報は変更無し、分析パラメータ設定画面では測定径を 20 mm とする (図 3.5.4)。

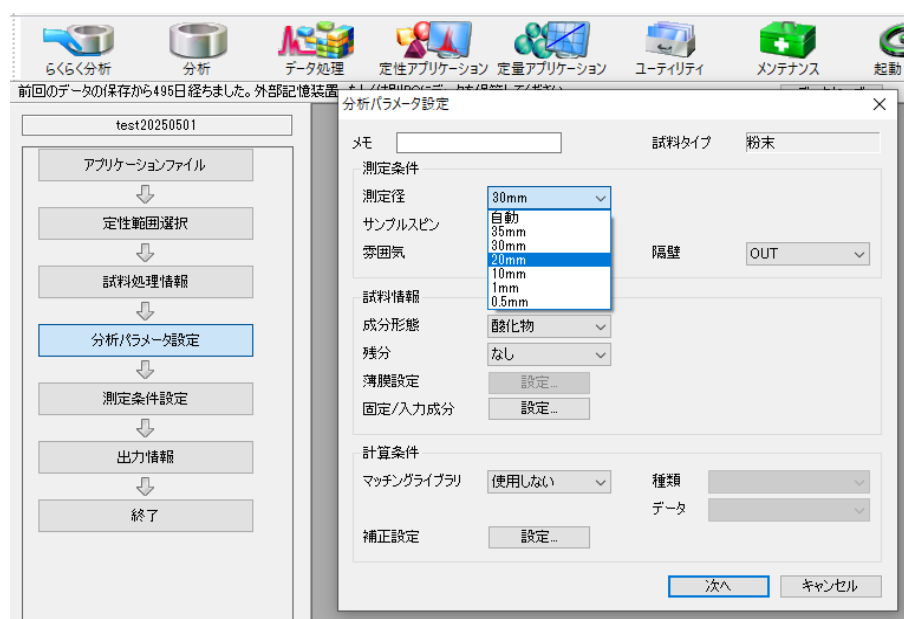


図 3.5.4 測定径の選択画面

- (5) 測定条件設定画面のスペクトル列から対象元素を選択し「プロパティ」をクリックする (図 3.5.5-1)。各元素のスキャン条件を設定する (図 3.5.5-2)。

測定条件設定

スペクトル	ライブラリ	ターゲット	kV-mA	フィルタ	アッテネータ	スリット	分光結晶	検出器	PHA
As-KA	Standard	Rh	50- 60	OUT	1/1	S2	LiF(200)	SC	100- 300
Br-KA	Standard	Rh	50- 60	OUT	1/1	S2	LiF(200)	SC	100- 300
I-KA	Standard	Rh	50- 60	OUT	1/1	S2	LiF(200)	SC	100- 300
Hg-LA	Standard	Rh	50- 60	OUT	1/1	S2	LiF(200)	SC	100- 300
Pb-LA	Standard	Rh	50- 60	OUT	1/1	S2	LiF(200)	SC	100- 300

測定順

波長

スキャン条件

ピーク 33.980 deg

開始 31.000 deg

終了 36.000 deg

ステップ 0.020 deg

時間 0.04 sec

速度 30 deg/min

プロパティ

合計測定時間 5 分

次へ キャンセル

図 3.5.5-1 スペクトル選択画面

スキャン条件 - Br-KA

スペクトル Br - KA

ライブラリ Std_Al125

ターゲット Rh

光学系 アッテネータ 1/1

スリット S2

分光結晶 LiF(200)

検出器 SC

PHA 下限 100 上限 300

2θ スキャン条件

スキャン方法 連続スキャン

ピーク角度 29.950 deg

開始角度 27.000 deg

終了角度 36.000 deg

ステップ 0.020 deg

時間 1.2 sec

速度 1 deg/min

強度調整 仮スキャン

OK キャンセル

スキャン条件 - I-KA

スペクトル I - KA

ライブラリ Std_Ni400_F

ターゲット Rh

光学系 アッテネータ 1/1

スリット S2

分光結晶 LiF(200)

検出器 SC

PHA 下限 100 上限 300

2θ スキャン条件

スキャン方法 連続スキャン

ピーク角度 12.390 deg

開始角度 10.000 deg

終了角度 14.000 deg

ステップ 0.020 deg

時間 4.8 sec

速度 0.25 deg/min

強度調整 仮スキャン

OK キャンセル

スキャン条件 - As-KA

スペクトル As - KA

ライブラリ Std_Al25_F

ターゲット Rh

光学系 アッテネータ 1/1

スリット S2

分光結晶 LiF(200)

検出器 SC

PHA 下限 100 上限 300

2θ スキャン条件

スキャン方法 連続スキャン

ピーク角度 33.980 deg

開始角度 31.000 deg

終了角度 36.000 deg

ステップ 0.020 deg

時間 0.2 sec

速度 6 deg/min

強度調整 仮スキャン

OK キャンセル

スキャン条件 - Hg-LA

スペクトル Hg - LA

ライブラリ Std_Al25_F

ターゲット Rh

光学系 アッテネータ 1/1

スリット S2

分光結晶 LiF(200)

検出器 SC

PHA 下限 100 上限 300

2θ スキャン条件

スキャン方法 連続スキャン

ピーク角度 35.890 deg

開始角度 33.000 deg

終了角度 38.000 deg

ステップ 0.020 deg

時間 0.2 sec

速度 6 deg/min

強度調整 仮スキャン

OK キャンセル

図 3.5.5-2 スキャン条件設定画面

- (6) 出力情報を設定する。印刷情報は全てなしでよい。「次へ」をクリックすると定性アプリケーションの設定が終了となる（図 3.5.6）。

出力情報

印刷情報

チャート出力 ☐ あり ☒ なし

ピークリスト ☐ あり ☒ なし

SQの結果 ☐ あり ☒ なし

材質判別 ☐ あり ☒ なし

データ処理

☐ 元素/酸化物換算

	スペクトル	スムージング	ピーク検出感度
1	As-KA	11 pts	1.0
2	Br-KA	11 pts	1.0
3	I-KA	11 pts	1.0
4	Hg-LA	11 pts	1.0
5	Pb-LB1	11 pts	1.0

☐ 定角測定の新検出元素の検出下限を出力する

図 3.5.6 出力情報の設定画面

- (7) 分析アイコンをクリックし分析試料設定画面を表示する。青く表示されている行をクリックし分析試料 ID 設定を行う（図 3.5.7）。「試料 ID」をクリック、もしくは編集から新規 ID 追加、試料 ID の順に選択しても同様に分析試料 ID 設定ができる。

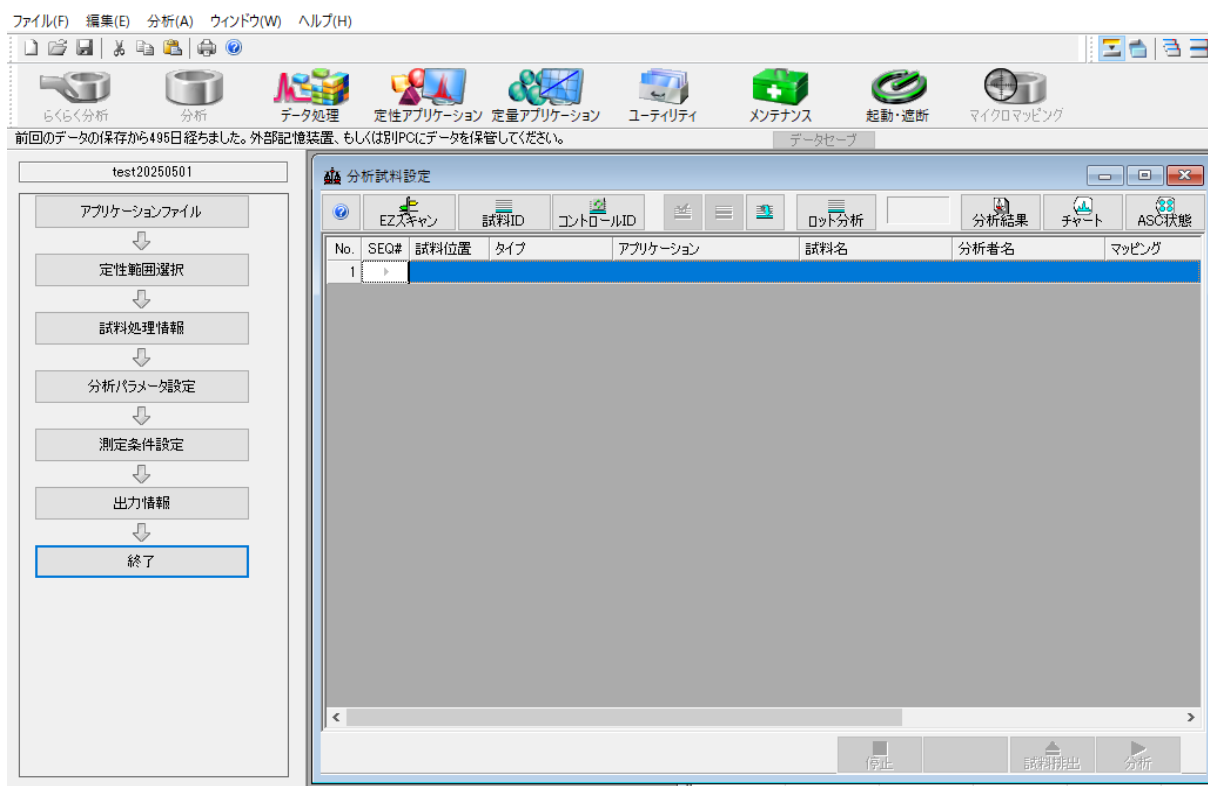


図 3.5.7 分析試料の設定画面

- (8) 「定性分析」をクリックしアイコンが水色背景の表示となっていることを確認する。
試料位置の選択、試料名の入力、分析情報（アプリケーション）の選択、結果出力先の
選択を行う（図 3.5.8）。

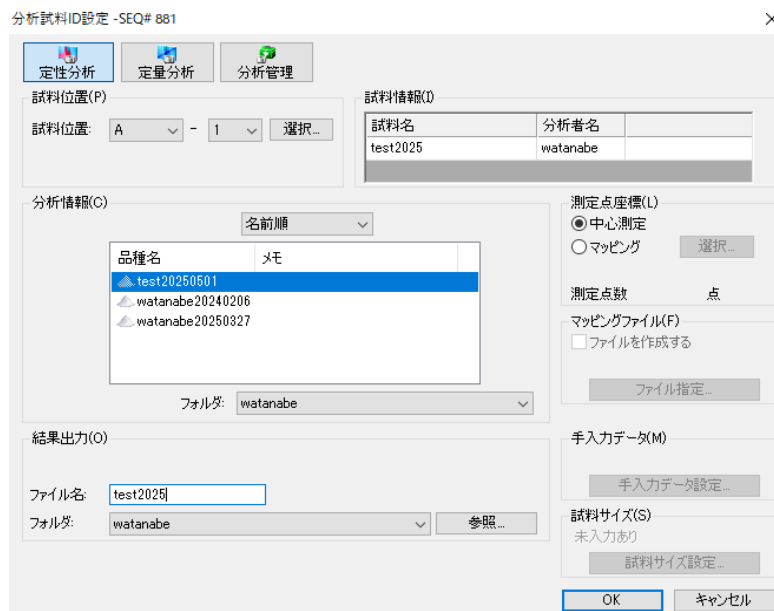


図 3.5.8 分析試料 ID の設定画面

- (9) 全ての試料について設定が完了したら ASC 状態画面から試料位置を再度確認する。画面右下の「分析」をクリックすると測定が開始する（図 3.5.9）。

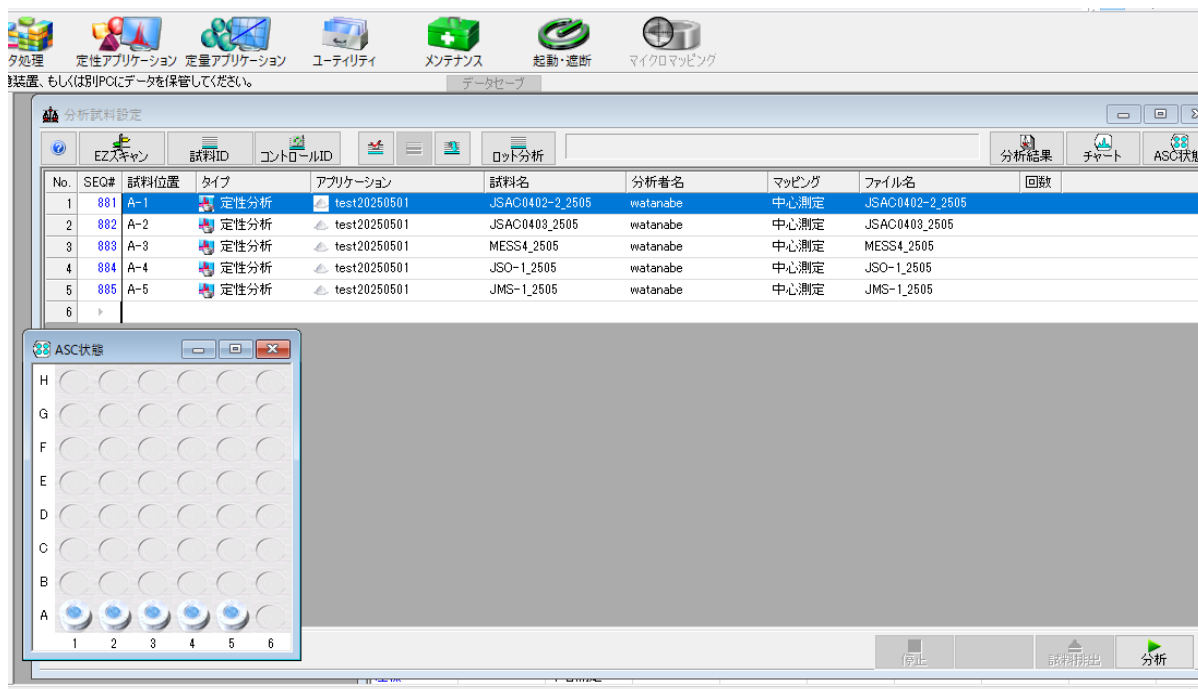


図 3.5.9 測定開始画面

(10) データ処理アイコンから分析結果閲覧を選択すると分析結果のリストが表示される(図 3.5.10)。

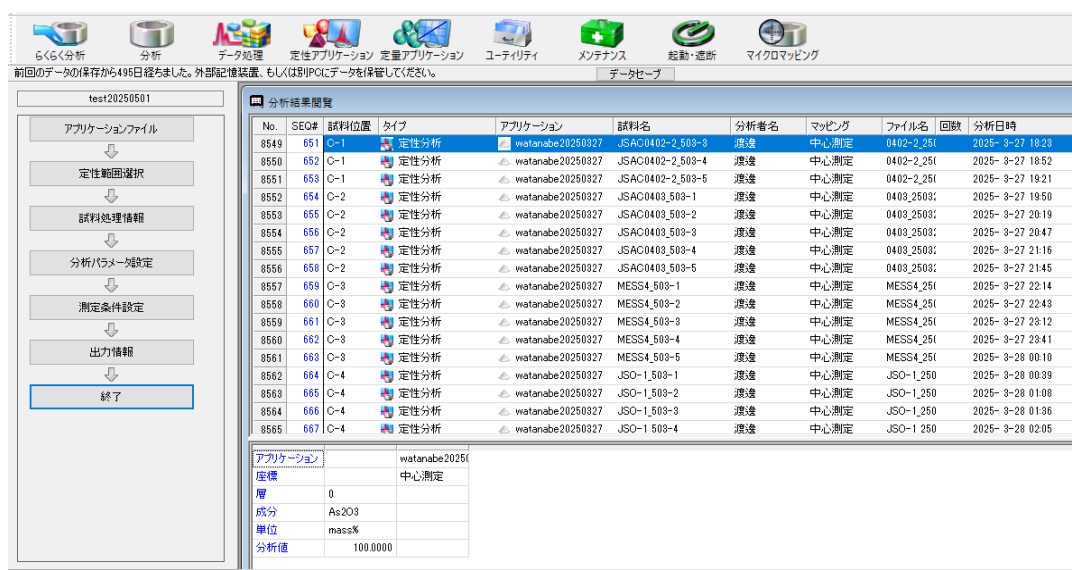


図 3.5.10 分析結果閲覧画面

(11) 測定結果リストから対象データを選択し、次に右クリックして「スペクトル対話」を選択する。スペクトル対話のファイル選択ウィンドウでスペクトル名を全て選択し「表示」をクリックする(図 3.5.11)。

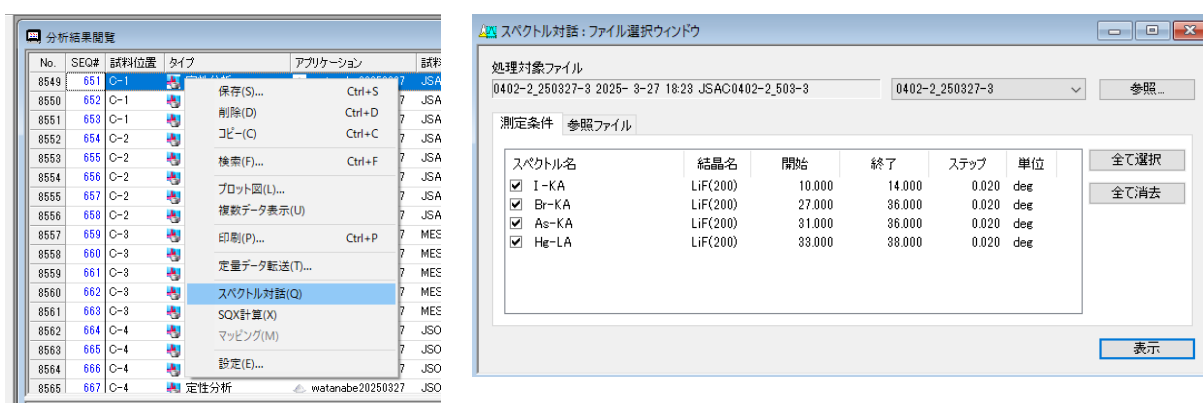


図 3.5.11 分析結果ファイル選択画面

(12) 選択した元素の測定結果が表示される (図 3.5.12)。

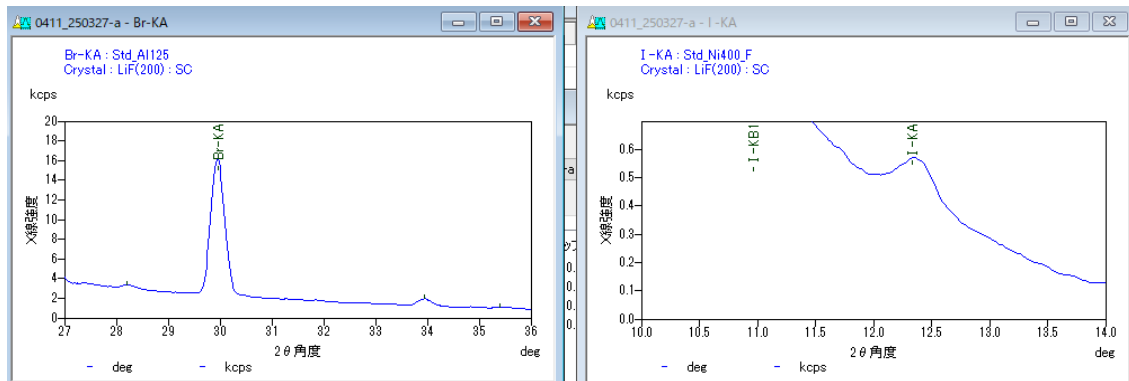


図 3.5.12 Br-K α 線及び I-K α 線の蛍光エックス線スペクトル

(13) 測定結果画面から右クリックもしくはマーカー編集から元素検索を選択し適切な線種 (Br-K α 線) を追加する (図 3.5.13)。

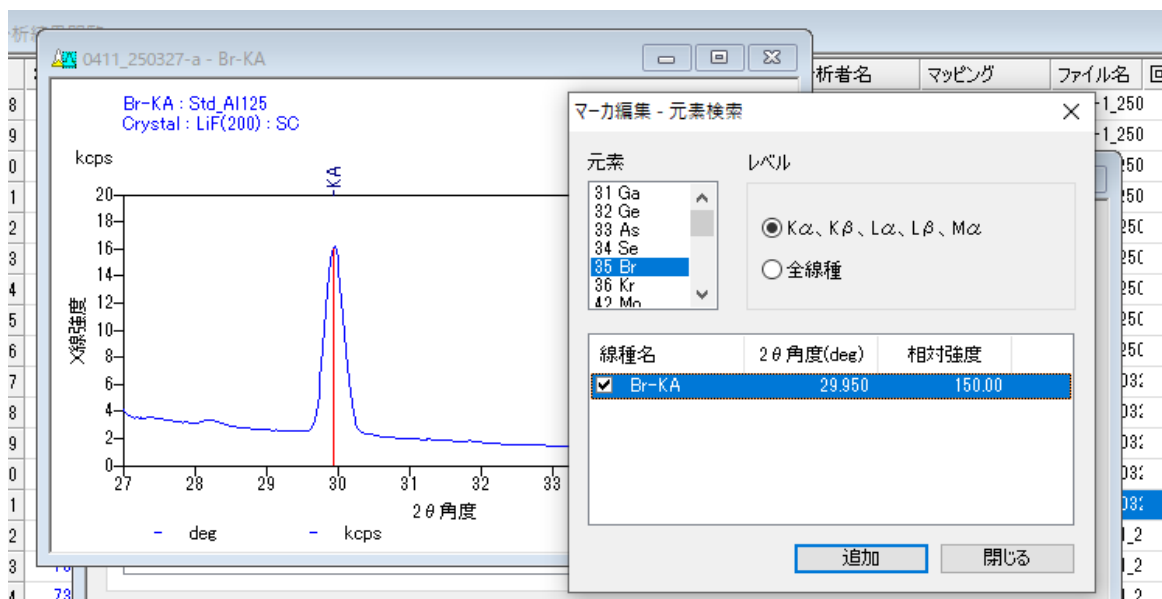


図 3.5.13 Br-K α の元素検索画面

- (14) スペクトル表示画面で右クリックし関数フィッティングを選択する。もしくはデータ加工の BG フィッティングから関数フィッティングを選択する (図 3.5.14)。

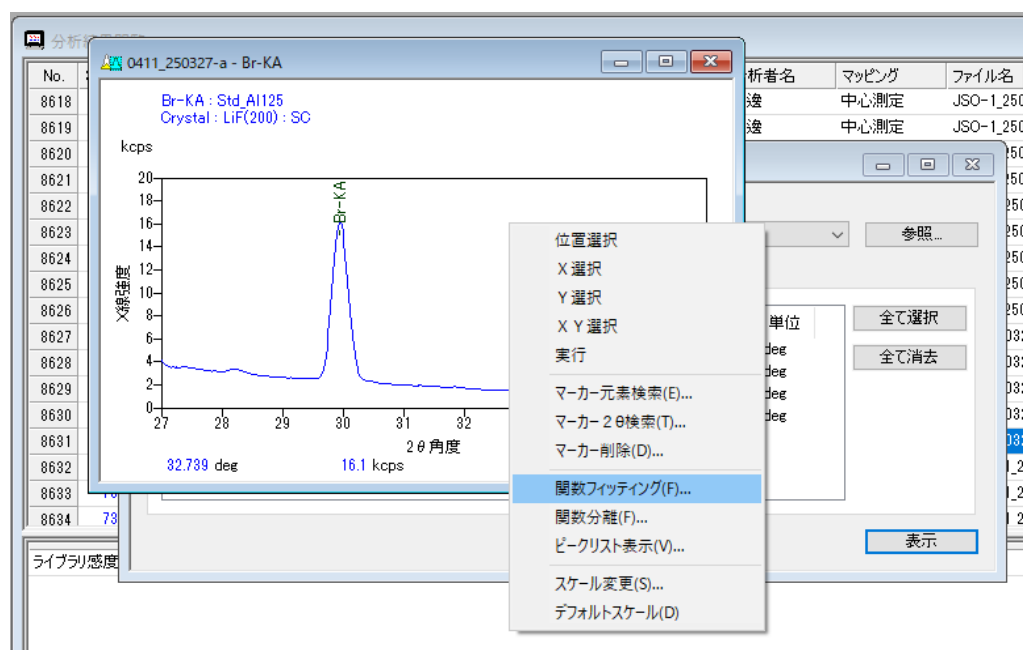


図 3.5.14 Br-K α の関数フィッティング選択画面

- (15) 関数フィッティング画面で、ポイント指定しバックグラウンドのポイント指定を行う (図 3.5.15)。

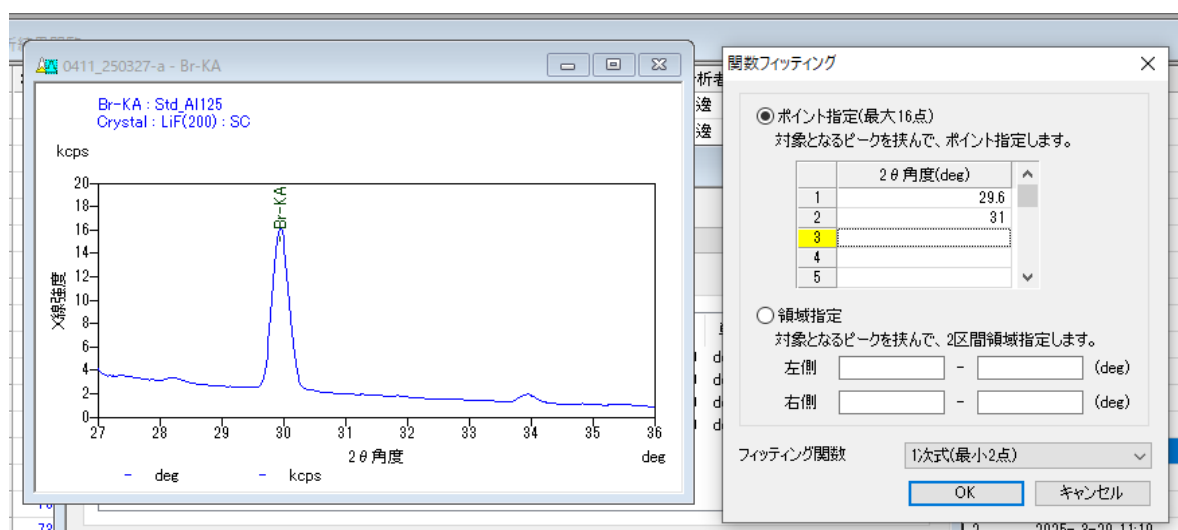


図 3.5.15 Br-K α のバックグラウンド位置の設定画面

- (16) 関数フィッティング画面で「OK」をクリックすると各線種のネット強度が表示される（図 3.5.16）。ベースラインに変動がある場合はバックグラウンド位置を適宜調整する。ネット強度をノート等に写し取り検量線用のピーク強度とする。

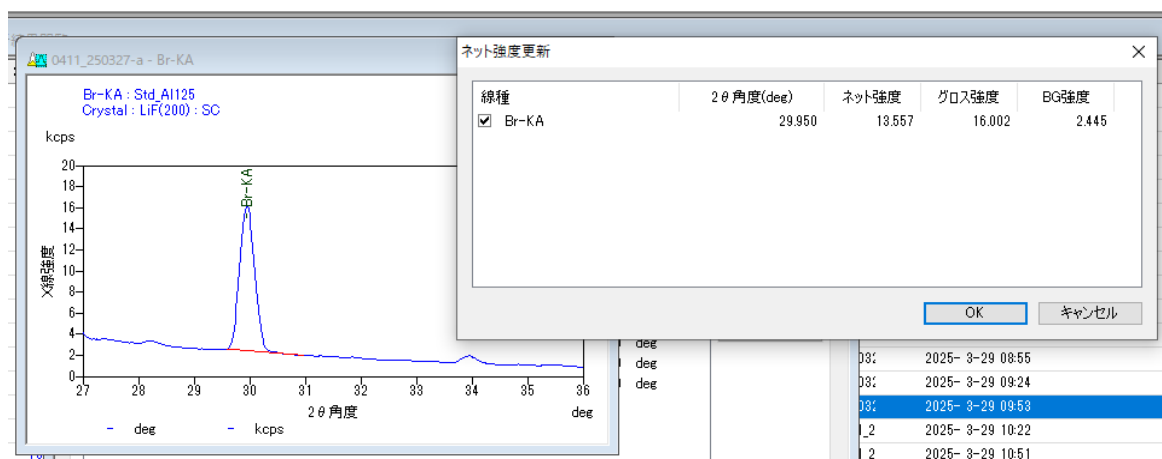


図 3.5.16 Br-K α のネット強度表示画面

- (17) 同様に I-K α についてもネット強度を取得する（図 3.5.17）。

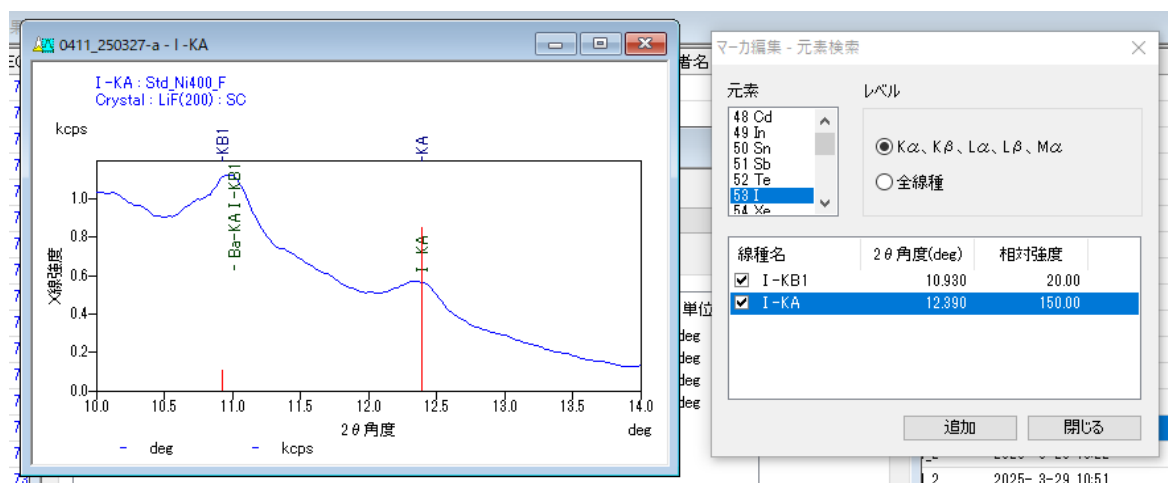
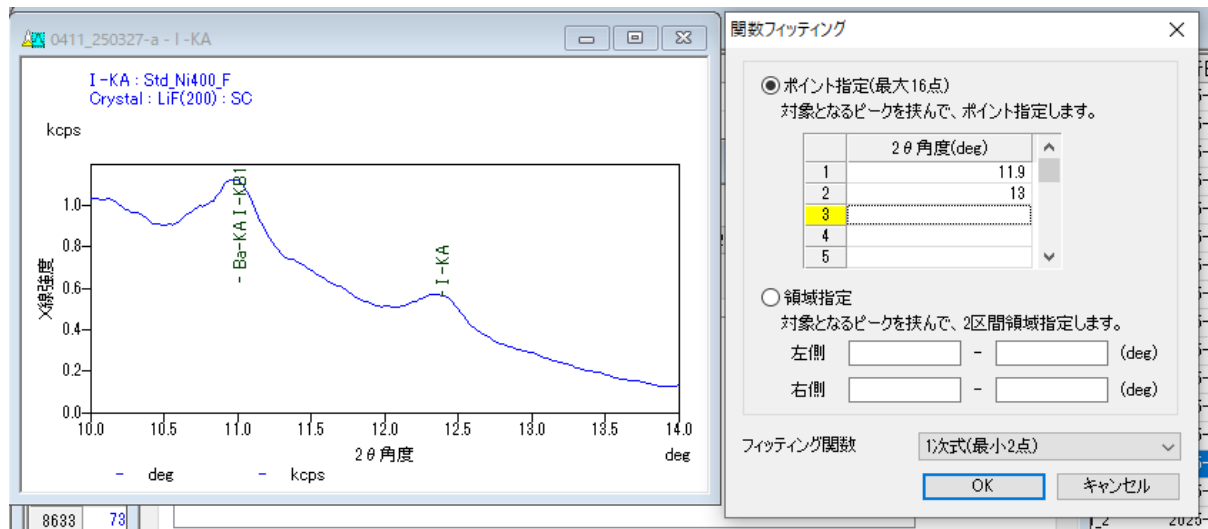
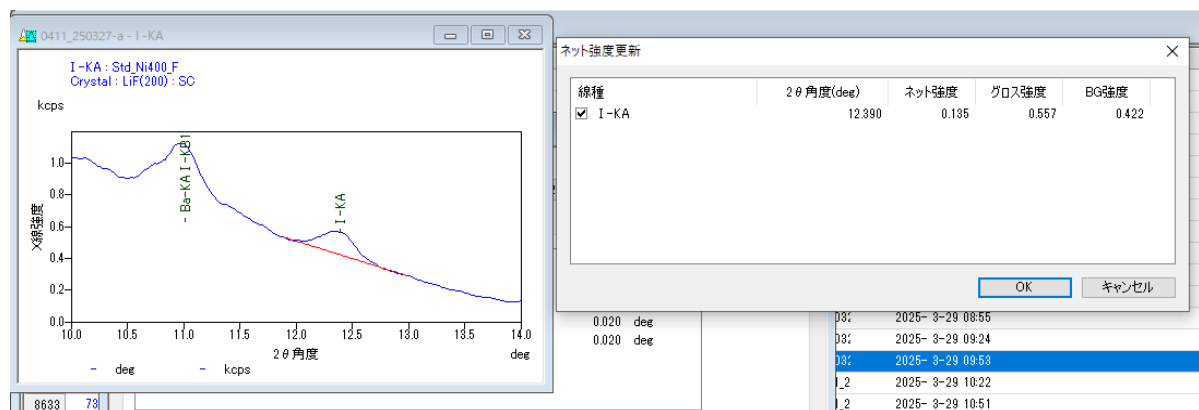


図 3.5.17-1 I-K α の元素検索画面

図 3.5.17-2 I-K α のバックグラウンド位置の設定画面図 3.5.17-3 I-K α のネット強度表示画面

- (18) スペクトルの数値データ（ 2θ 角度に対するエックス線強度の連続データ）を取得する場合は、スペクトル対話：ファイル選択ウィンドウを表示させた状態でファイルから定性データ転送を選択する（図 3.5.18）。

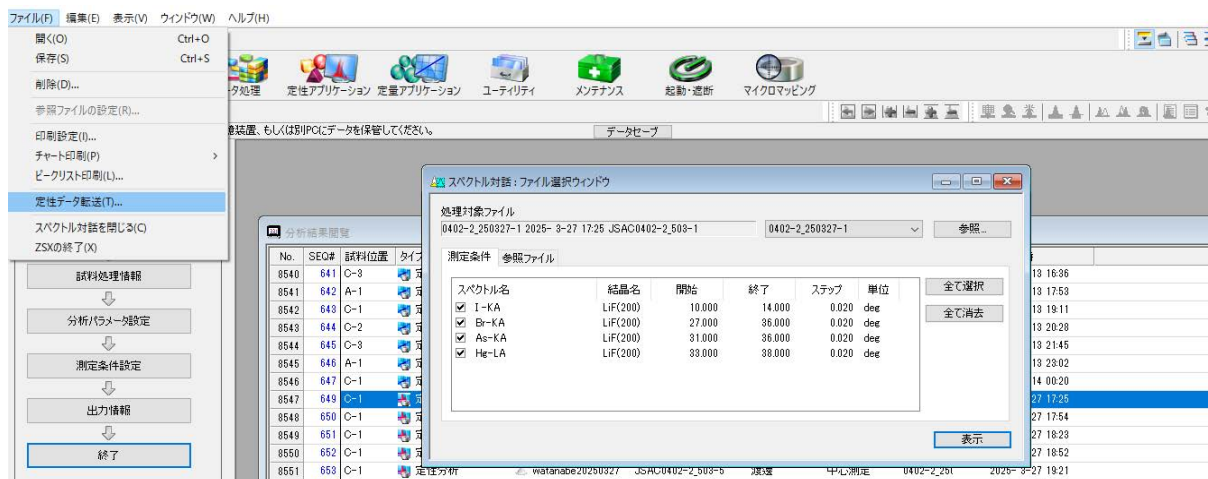


図 3.5.18 定性データ転送の選択画面

- (19) 該当するファイルのチェックボックスを選択する（1 ファイルごとしか出力できない）。データタイプで 2θ -X 線強度を選択し、ファイル格納先フォルダとファイル名を入力して「OK」をクリック（図 3.5.19）するとスペクトルの数値データが CSV 形式のファイルとして出力される。

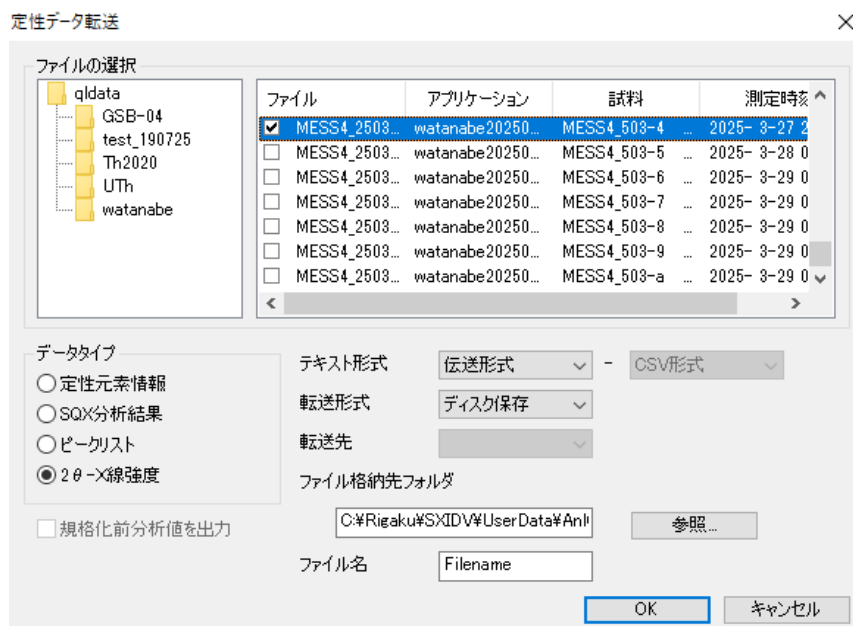


図 3.5.19 スペクトル数値データの取得

3.6 定角測定モードでの測定とデータの取り出し

- (1) 定量アプリケーションから新しいアプリケーションを作成する。継続の場合は既存のアプリケーションからファイルを選択する（図 3.6.1）。ここでは既存のアプリケーションを使用する際の例を提示する。なお新規で作成する場合もアプリケーションの各設定画面は同じである。

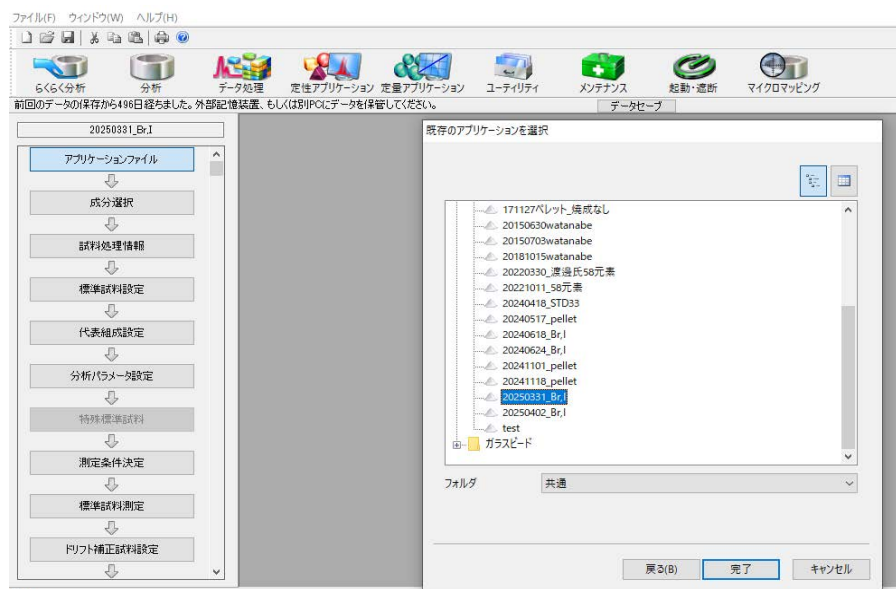
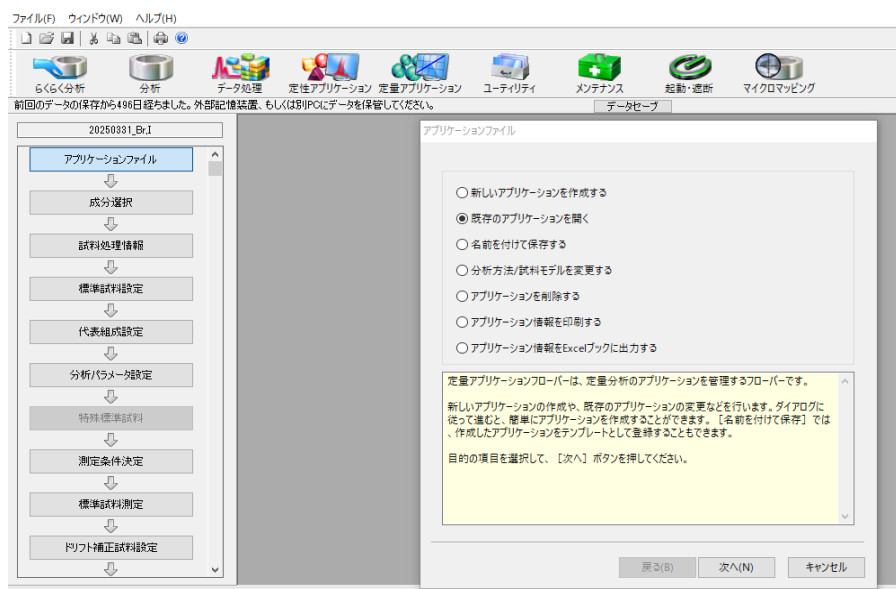


図 3.6.1 アプリケーションファイルの選択画面

(2) Br 及び I が選択されていることを確認する (図 3.6.2)。



図 3.6.2 測定対象元素の選択

(3) 各標準試料の Br 及び I 濃度の報告値もしくは東北大学の EDXRF で得られた測定値を入力する (図 3.6.3)。

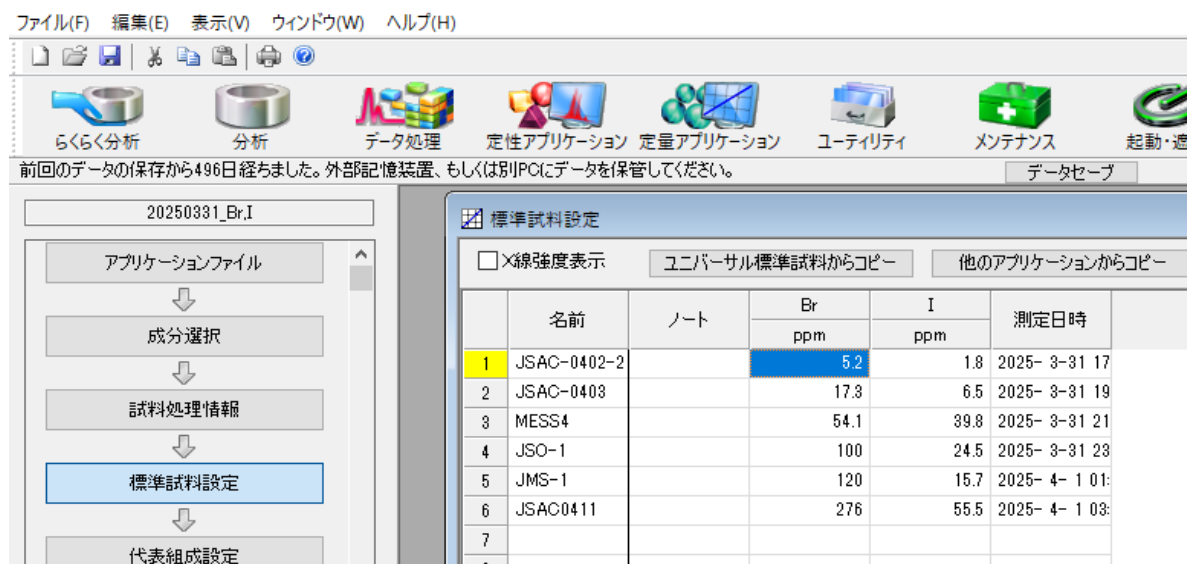


図 3.6.3 Br 及び I 濃度の入力

- (4) 主成分を測定しても代表組成の合計含有量が90%を超えないため検量線法を選択する。
代表組成設定画面で「はい」をクリックする（図 3.6.4）。

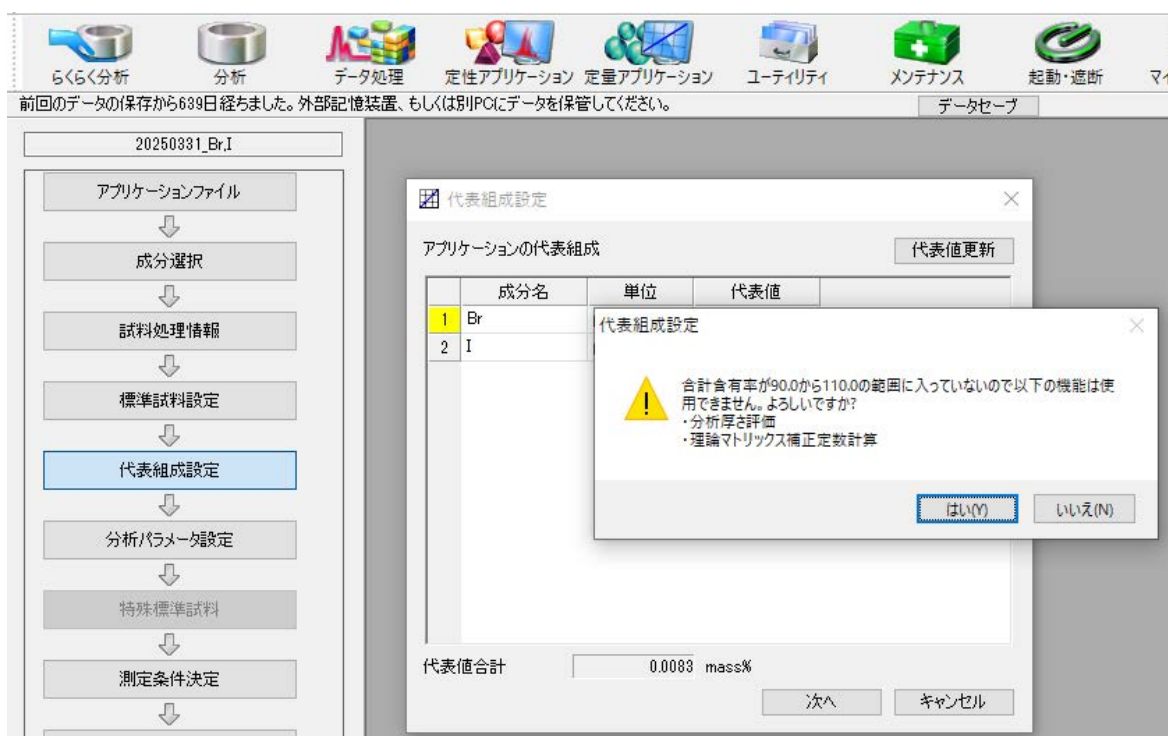


図 3.6.4 代表組成設定

- (5) Br について分析パラメータ設定を行う（図 3.6.5）。



(6) I について分析パラメータ設定を行う（図 3.6.6）。

測定条件

分析線: I-KA タイプ: 個別条件

励起条件: ターゲット: Rh, 管電圧: 50, 管電流: 60, フィルタ: Ni400

光学系条件: アッテネータ: 1/1, スリット: S2, 分光結晶: LiF(200), 検出器: SC

PHA条件: 下限: 100, 上限: 300

ピーク&バックグラウンド

	2θ (deg)	時間(sec)
ピーク	12.340	600
BG1	11.900	300
BG2	13.000	300

バックグラウンド除去方法: 1.2点法

☐ BG除去係数

強度調整: なし 特殊設定

OK キャンセル

図 3.6.6 分析パラメータ設定（I 濃度測定）

(7) Br 及び I ピークの 2θ 角度及びバックグラウンド位置を設定する（図 3.6.7）。

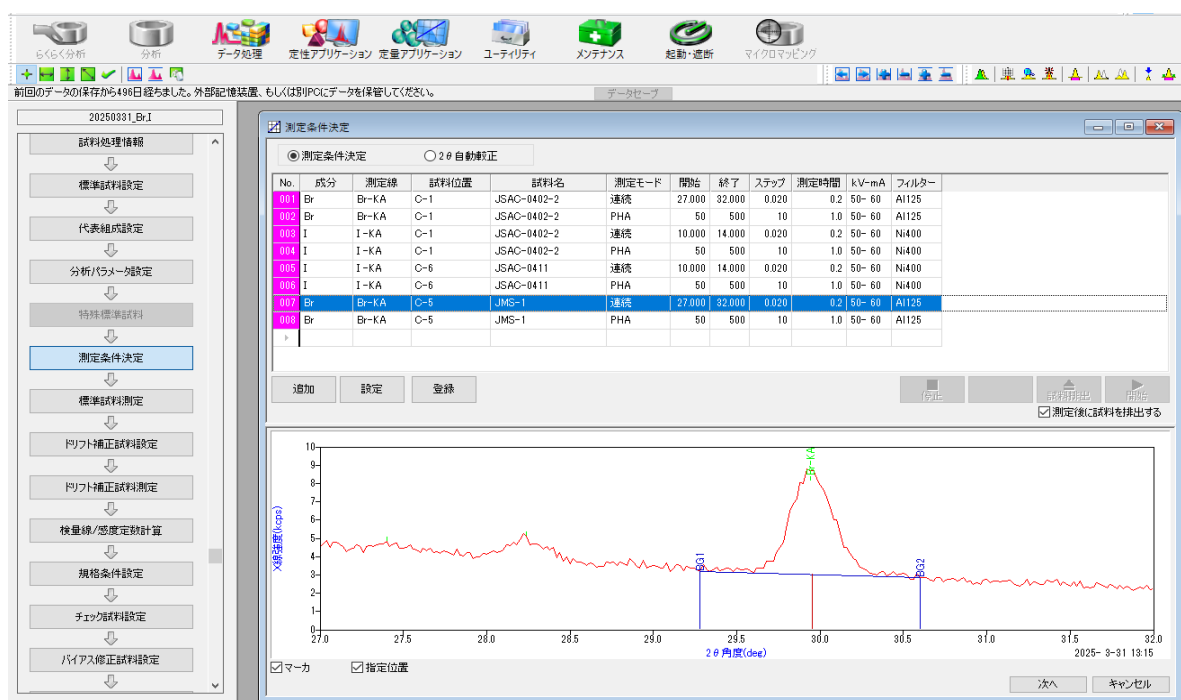


図 3.6.7 2θ 角度及びバックグラウンド位置の設定（Br 測定）

(8) Br 及び I ピークの PHA 範囲を設定する (図 3.6.8)。

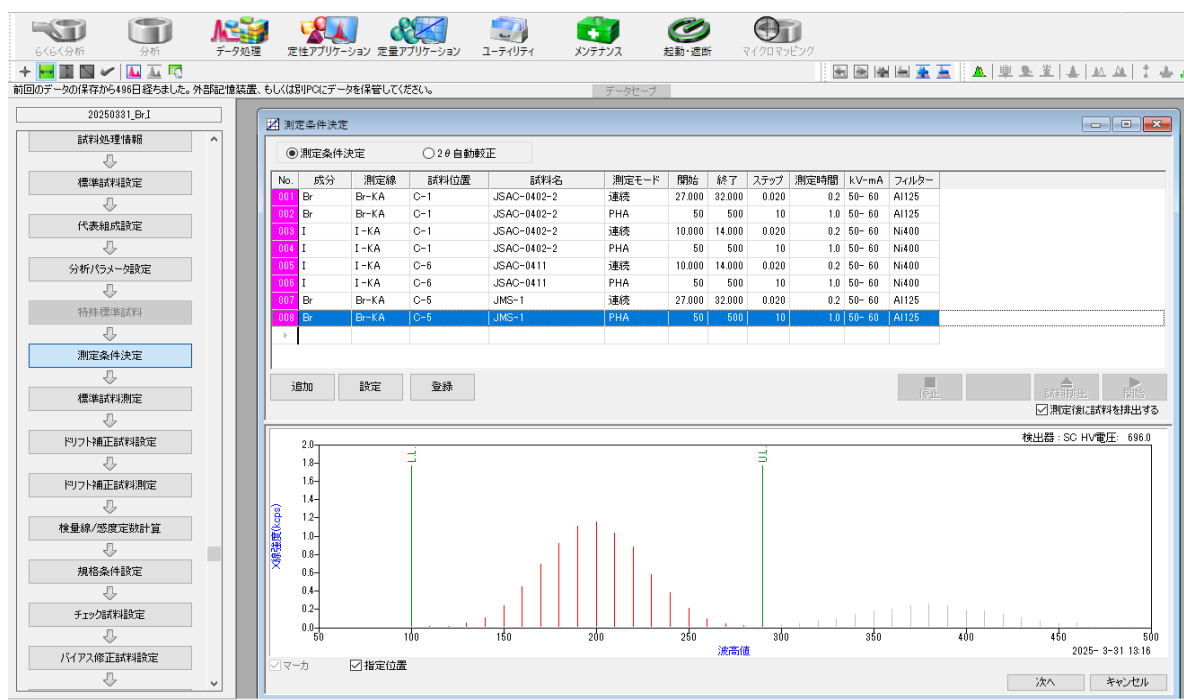


図 3.6.8 PHA 範囲の設定 (Br 測定)

(9) 標準試料測定を実施した後、成分 (Br 及び I) を選択し「計算」をクリックする (図 3.6.9) と検量線図が表示される。検量線は次章で示す。

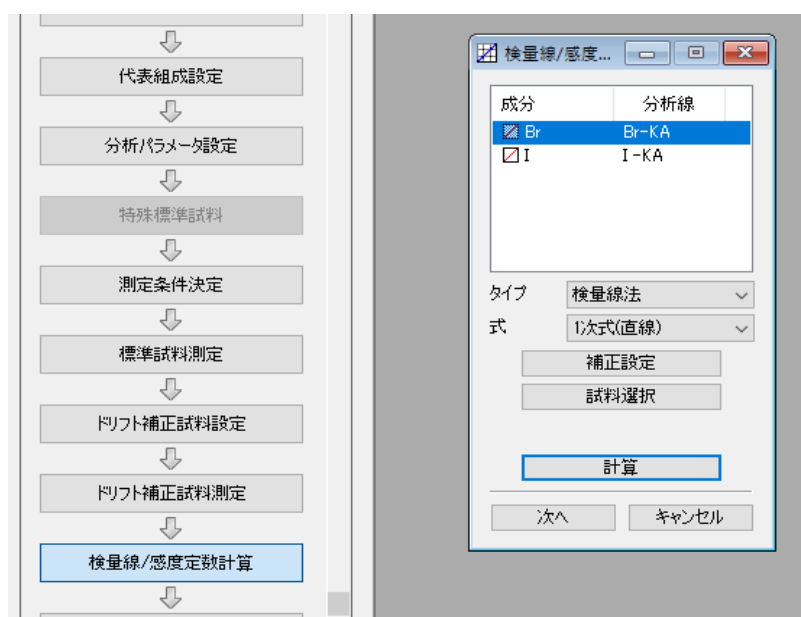


図 3.6.9 検量線の選択画面

4. 標準試料の測定

4.1 概要

本章では東濃地科学センターの WDXRF により標準試料を測定した結果を記載する。第 2 章で示した標準試料 6 点の繰返し測定を実施し、Br 及び I の測定値の不確かさを評価した。連続スキャンモードで各標準試料の 5 回繰返し測定を 2 日間（計 10 回測定）行った。また、渡邊ほか（2025）¹⁶⁾に基づき東北大学大学院 環境科学研究科の EDXRF で得られた各標準試料の Br と I 濃度を参照値として、東濃地科学センターの WDXRF により取得したエックス線強度から濃度を算出する補正式を作成した。測定方法及び測定条件は第 3 章で示した内容に従った。

4.2 繰返し測定による不確かさの評価（連続スキャンモード）

WDXRF により表 2.2.1 で示した標準試料 6 点の Br と I の分析を実施した。各標準試料はそれぞれ初日に 5 回、2 日目に 5 回で計 10 回測定した（表 4.2.1 及び 4.2.2）。Br-K α 線の蛍光エックス線強度は最大で 13.5（JSAC 0411）、最小で 0.02 kcps（JSAC 0402-2）、I-K α 線については最大で 0.14（JSAC 0411）、最小で 0.03 kcps（JSAC 0402-2）の範囲であり、初日と 2 日目（それぞれ 5 回測定）の測定結果の平均値は全試料で 1 標準偏差（ $\pm 1\sigma$ ）の範囲内で一致した（表 4.2.3）。10 回測定の算術平均値及び相対標準偏差（RSD: relative standard deviation）を図 4.2.1 に示す。Br-K α 線と I-K α 線の 10 回測定では概ね $\pm 1\sigma$ から $\pm 2\sigma$ の範囲内で変動していることが示された（図 4.2.1）。従って、それぞれの研究目的に応じて $\pm 2\sigma$ の不確かさを許容できる場合において本手法は有効であると考えられる。特に地質試料中のハロゲン元素の濃縮位置を特定する際は活用できる可能性が高い。また、今回使用した標準試料の中では相対的に Br 濃度の高い JSAC 0411（Br = 276 mg/kg）及び JMS-1（Br = 120 mg/kg）の Br-K α 線の蛍光エックス線強度測定結果で RSD は 0.5% であった。JSO-1（Br = 100 mg/kg）の RSD は 1.1%、MESS4（Br = 17.3 mg/kg）では 1.6%、JSAC 0403（Br = 17.3 mg/kg）では 3.9%、JSAC 0403（Br = 5.2 mg/kg）では 29.1% であり、Br 濃度が低くなると RSD が増加する傾向が見られた（図 4.2.1）。I-K α 線では JSAC 0411、JMS-1、JSO-1、MESS4 で RSD は 3.8% から 9.6%、JSAC 0403 と JSAC 0402-2 では RSD が 10% 以上となり、Br 同様に低濃度試料（I 濃度約 10 mg/kg 以下）で RSD が増加した（図 4.2.1）。特に I-K α 線では前章の図 3.5.12 で示したとおりベースラインが高く斜めであることから、連続スキャンモードを実施しベースラインの特徴とバックグラウンド位置を確認しておくことが重要である。加えて、連続スキャンモードで Br-K α 線及び I-K α 線に干渉する元素の有無についても確認しておく必要がある¹⁶⁾。標準試料では粉末ペレット試料を繰返し使用するため試料表面の剥がれや割れなど試料の状態についても WDXRF 測定前に確認しておくことが重要である。

表 4.2.1 WDXRF による標準試料の Br 測定結果
(Br-K α 線、 $2\theta = 29.95^\circ$ 、1 日目及び 2 日目)

試料名	測定回数	1 日目		2 日目	
		ネット強度 (kcps)	BG 強度 (kcps) *	ネット強度 (kcps)	BG 強度 (kcps)*
JSAC 0402-2	1	0.042	1.879	0.042	1.879
	2	0.021	1.899	0.038	1.881
	3	0.032	1.904	0.032	1.898
	4	0.058	1.900	0.036	1.908
	5	0.029	1.915	0.026	1.902
JSAC 0403	1	0.349	1.976	0.354	1.989
	2	0.357	1.975	0.373	1.989
	3	0.385	1.961	0.366	1.962
	4	0.345	1.971	0.364	1.991
	5	0.346	1.979	0.379	1.957
MESS4	1	1.574	1.875	1.553	1.885
	2	1.573	1.881	1.566	1.874
	3	1.562	1.854	1.563	1.877
	4	1.522	1.884	1.609	1.860
	5	1.528	1.878	1.573	1.845
JSO-1	1	3.284	1.661	3.235	1.673
	2	3.283	1.649	3.191	1.665
	3	3.268	1.643	3.206	1.635
	4	3.233	1.640	3.205	1.657
	5	3.197	1.657	3.219	1.619
JMS-1	1	3.416	1.811	3.372	1.806
	2	3.415	1.803	3.367	1.792
	3	3.404	1.799	3.385	1.812
	4	3.390	1.802	3.381	1.797
	5	3.370	1.803	3.389	1.797

*関数フィッティング設定時のバックグラウンド (BG) 指定位置 : $2\theta = 29.6^\circ$ 及び 31.0° (図 3.5.15 参照)

表 4.2.1 続き

試料名	測定回数	1 日目		2 日目	
		ネット強度 (kcps)	BG 強度 (kcps) *	ネット強度 (kcps)	BG 強度 (kcps)*
JSAC 0411	1	13.675	2.451	13.572	2.451
	2	13.703	2.464	13.514	2.436
	3	13.649	2.453	13.507	2.422
	4	13.645	2.449	13.574	2.458
	5	13.676	2.454	13.560	2.442

*関数フィッティング設定時のバックグラウンド (BG) 指定位置 : $2\theta = 29.6^\circ$ 及び 31.0° (図 3.5.15 参照)

表 4.2.2 WDXRF による標準試料の I 測定結果
(I-K α 線、 $2\theta = 12.34^\circ$ 、1 日目及び 2 日目)

試料名	測定回数	1 日目		2 日目	
		ネット強度 (kcps)	BG 強度 (kcps) *	ネット強度 (kcps)	BG 強度 (kcps)*
JSAC 0402-2	1	0.059	0.496	0.047	0.541
	2	0.059	0.492	0.048	0.495
	3	0.046	0.537	0.053	0.486
	4	0.057	0.493	0.032	0.539
	5	0.064	0.492	0.054	0.490
JSAC 0403	1	0.057	0.597	0.063	0.503
	2	0.065	0.498	0.074	0.493
	3	0.062	0.498	0.048	0.544
	4	0.059	0.499	0.054	0.536
	5	0.076	0.489	0.050	0.537

*関数フィッティング設定時のバックグラウンド (BG) 指定位置 : $2\theta = 11.9^\circ$ 及び 13.0° (図 3.5.17 参照)

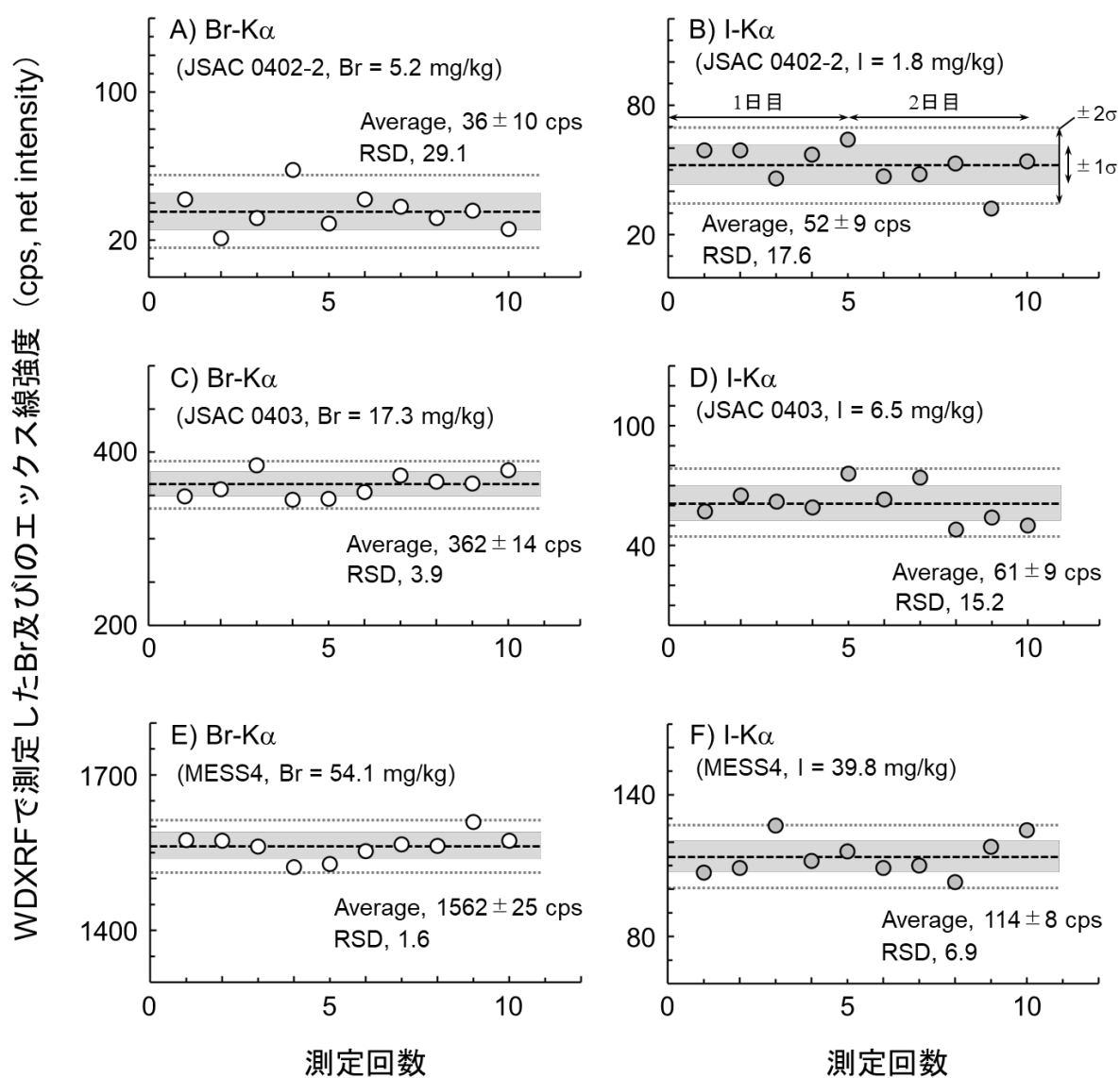
表 4.2.2 続き

試料名	測定 回数	1 日目		2 日目	
		ネット強度 (kcps)	BG 強度 (kcps) *	ネット強度 (kcps)	BG 強度 (kcps)*
MESS4	1	0.107	0.424	0.109	0.419
	2	0.109	0.418	0.110	0.418
	3	0.127	0.412	0.103	0.427
	4	0.112	0.419	0.118	0.413
	5	0.116	0.422	0.125	0.411
JSO-1	1	0.085	0.408	0.087	0.406
	2	0.080	0.403	0.086	0.396
	3	0.083	0.402	0.074	0.397
	4	0.085	0.398	0.086	0.392
	5	0.084	0.396	0.092	0.391
JMS-1	1	0.079	0.438	0.075	0.442
	2	0.068	0.442	0.073	0.439
	3	0.068	0.437	0.066	0.436
	4	0.079	0.428	0.073	0.436
	5	0.057	0.472	0.077	0.435
JSAC 0411	1	0.144	0.441	0.139	0.436
	2	0.144	0.437	0.137	0.431
	3	0.149	0.426	0.130	0.438
	4	0.139	0.431	0.137	0.433
	5	0.136	0.429	0.140	0.430

*関数フィッティング設定時のバックグラウンド (BG) 指定位置 : $2\theta = 11.9^\circ$ 及び 13.0° (図 3.5.17 参照)

表 4.2.3 WDXRF による標準試料の測定結果
(Br-K α 線、I-K α 線、1 日目及び 2 日目の平均値)

試料名	Br (kcps $\pm 1\sigma$, n=5)		I (kcps $\pm 1\sigma$, n=5)	
	1 日目	2 日目	1 日目	2 日目
JSAC 0402-2	0.036 \pm 0.014	0.035 \pm 0.006	0.057 \pm 0.007	0.047 \pm 0.009
JSAC 0403	0.356 \pm 0.017	0.367 \pm 0.009	0.064 \pm 0.007	0.058 \pm 0.009
MESS4	1.552 \pm 0.025	1.573 \pm 0.021	0.114 \pm 0.008	0.113 \pm 0.008
JSO-1	3.253 \pm 0.037	3.211 \pm 0.017	0.083 \pm 0.002	0.085 \pm 0.005
JMS-1	3.399 \pm 0.019	3.379 \pm 0.009	0.070 \pm 0.009	0.073 \pm 0.007
JSAC 0411	13.670 \pm 0.024	13.545 \pm 0.032	0.142 \pm 0.005	0.137 \pm 0.005



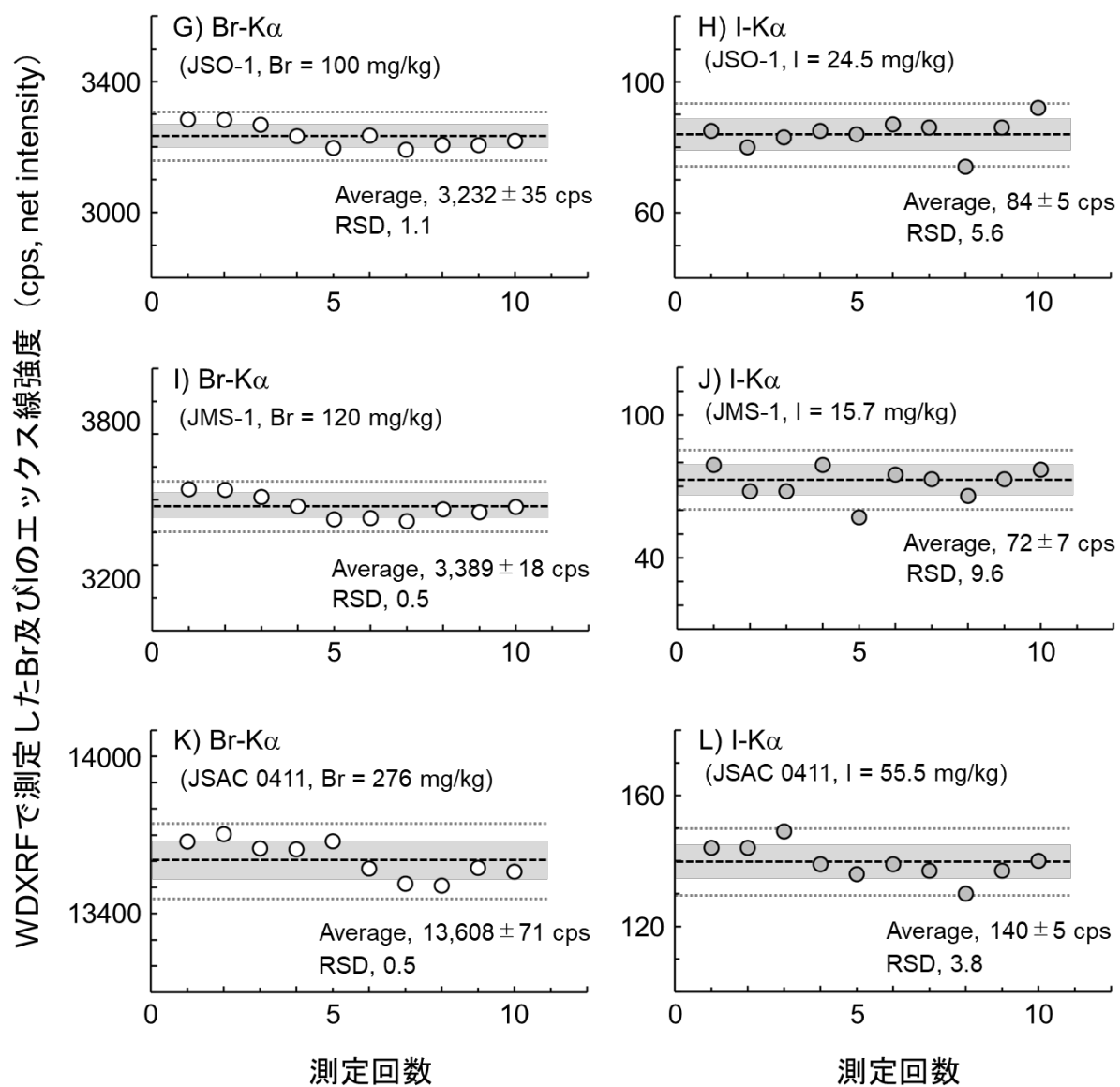


図 4.2.1 続き

4.3 補正式の作成（連続スキャンモード）

東北大学大学院環境科学研究科の EDXRF で測定された標準試料を東濃地科学センターの WDXRF の連続スキャンモードで測定し、Br-K α 線と I-K α 線の蛍光エックス線強度から濃度を算出する補正式を作成した（図 4.3.1 及び図 4.3.2）。Br-K α 線及び I-K α 線について 1 日目、2 日目ともに補正式の相関係数（ r^2 ）は 0.98 以上であり渡邊ほか（2025）¹⁶⁾と同様の結果が得られた。I-K α 線についてはピーク強度が低く不確かさも大きいことから少なくとも 10 mg/kg 以下の測定を求める場合は装置や測定手法の改良が必要である。検出限界下限値についてはさらなる標準試料の追加を進め検討する必要がある。また、測定日により僅かに補正式の傾き等の条件が変動するため測定日ごとに補正式を作成することが望ましい。次ページの 4.4 節のとおり定角測定モードの方が連続スキャンモードよりも各元素のピーク位置での積算時間が長く、相対的に高いピーク強度が得られることから濃度データを取得する際は定角測定モードを選択することがよいと考えられる。

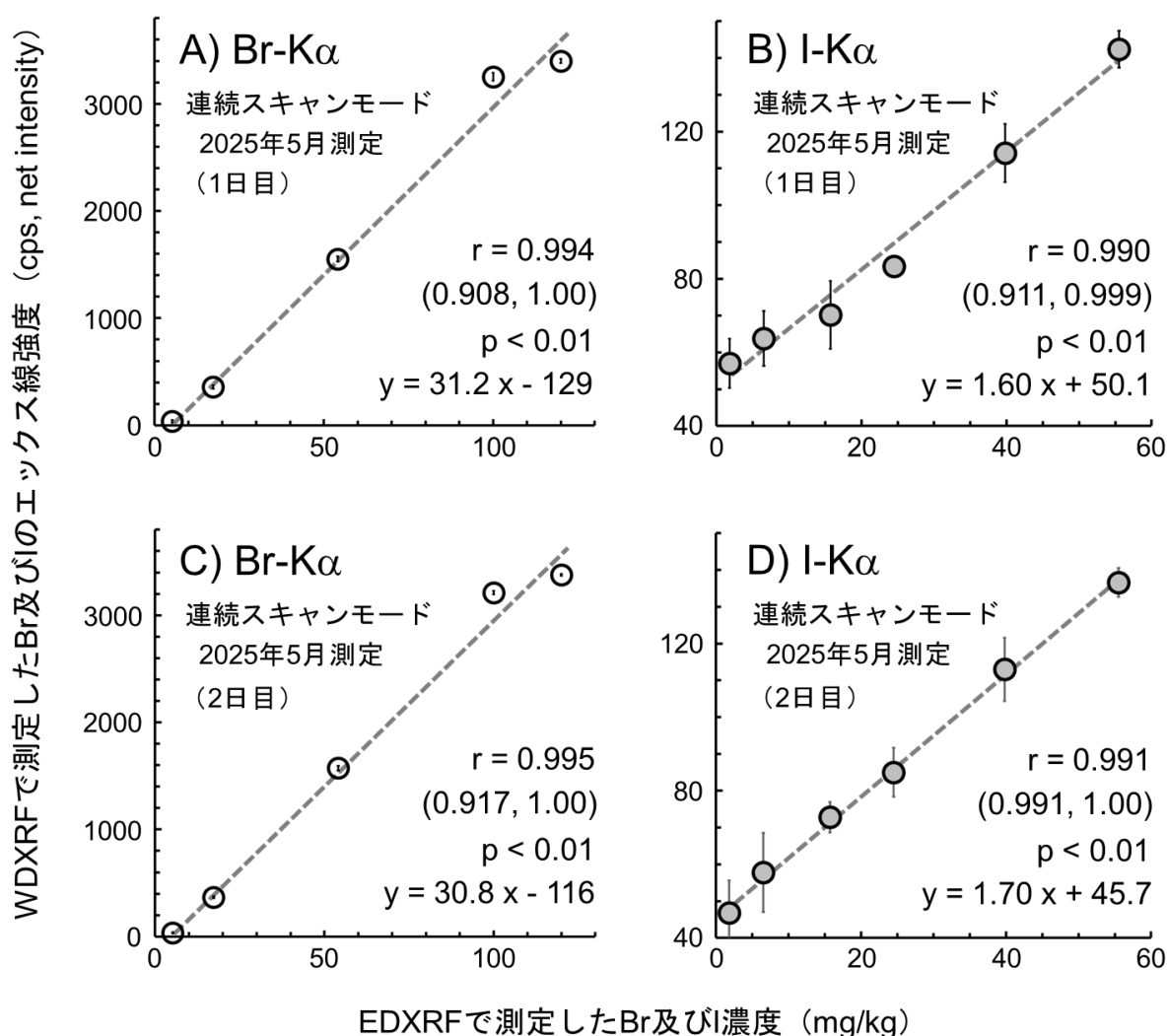


図 4.3.1 WDXRF で得られた Br-K α 線と I-K α 線の蛍光エックス線強度から Br 及び I 濃度を算出するための補正式（連続スキャンモード、A) B) 1 日目、C) D) 2 日目）

各図 右下の両括弧内の数値は 95%信頼区間を示す

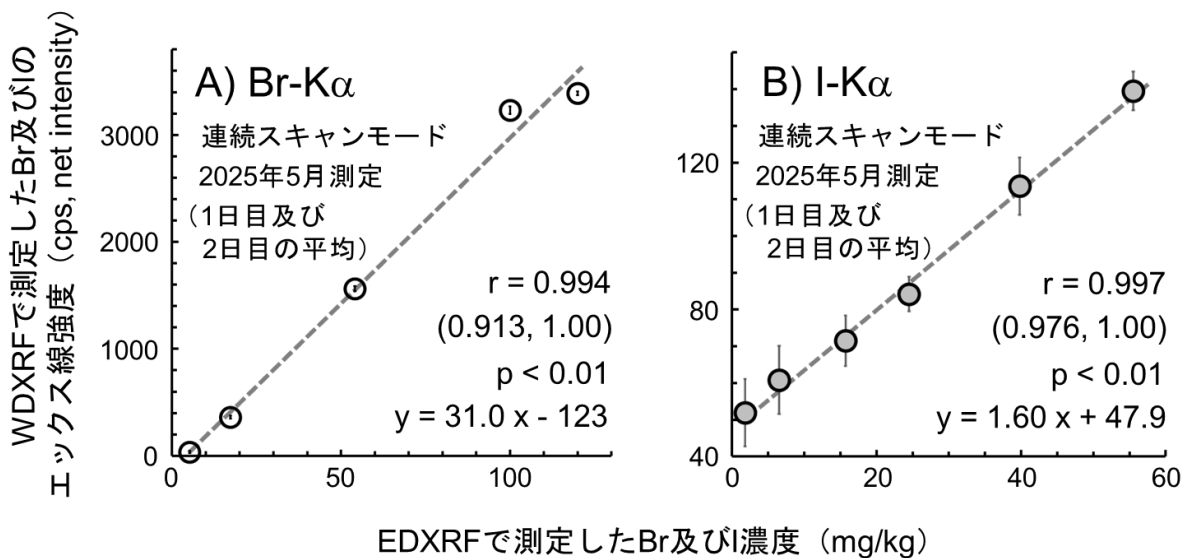


図 4.3.2 WDXRF 測定結果の補正式 (連続スキャンモード、1 日目及び 2 日目)

各図 右下の両括弧内の数値は 95%信頼区間を示す。

4.4 補正式の作成（定角測定モード）

第3章図3.6.9の「計算」をクリックすると検量線図が表示される（図4.4.1）。得られた補正式により次章で示す未知試料の蛍光エックス線強度から濃度を算出する。Brについては天然試料の濃度範囲に合わせ120 mg/kgまでの補正式を作成した¹⁶⁾。

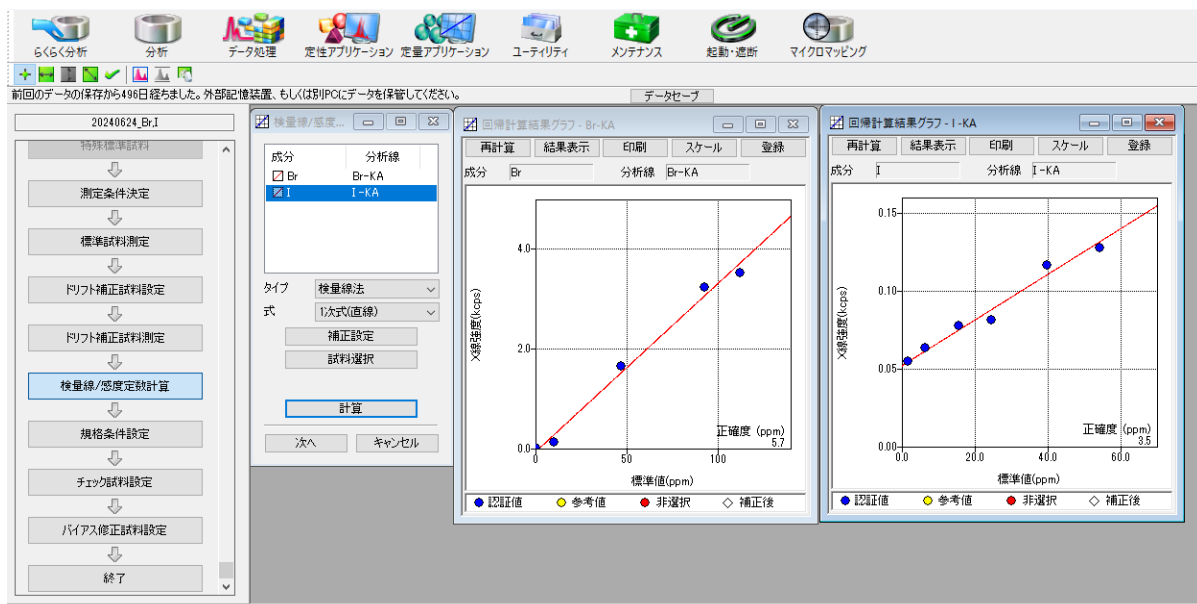


図 4.4.1 WDXRF 測定結果の補正式 (定角測定モード)

5. 未知試料の測定

5.1 概要

本章では WDXRF による未知試料の Br 及び I 濃度の測定手順を記載する。4.3 節もしくは 4.4 節で作成した補正式を用いて、WDXRF で得られた蛍光エックス線強度から Br 及び I 濃度を算出する。

5.2 未知試料の測定手順

未知試料を測定する際の手順を以下に示す。本手法を適用する際はいくつか選定した試料を他装置でも測定し同様の傾向が得られるかどうかを確認することが望ましい。未知試料の測定結果の例については既報を参照するとよい¹⁶⁾。粉末ペレット試料から得られた濃度データについては含水率や間隙、試料表面状態の影響を受けることから濃度データとともに他元素のデータとの相対比（例えば Br/Ti や I/Ti atomic ratio）で議論することが重要である。

- (1) 補正式の作成までアプリケーションの設定した後、分析試料設定画面で試料リストを選択する（青色表示 図 5.2.1）。

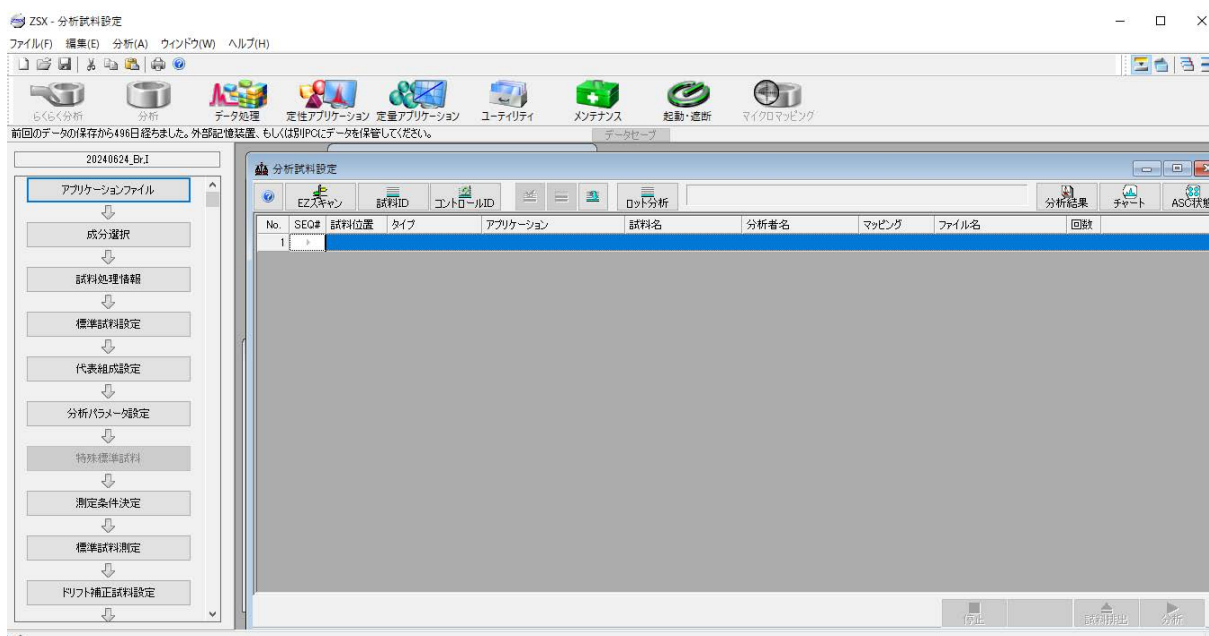


図 5.2.1 試料リストの選択

- (2) 試料 ID アイコンをクリックし分析試料 ID 設定画面を開く (図 5.2.2)。「定量分析」をクリックし定角測定モードにする。試料位置を選択し、試料名を入力する。分析情報から 3.6 節で設定したアプリケーションを選択する。結果出力からデータの保存先を選択しファイル名を入力する。

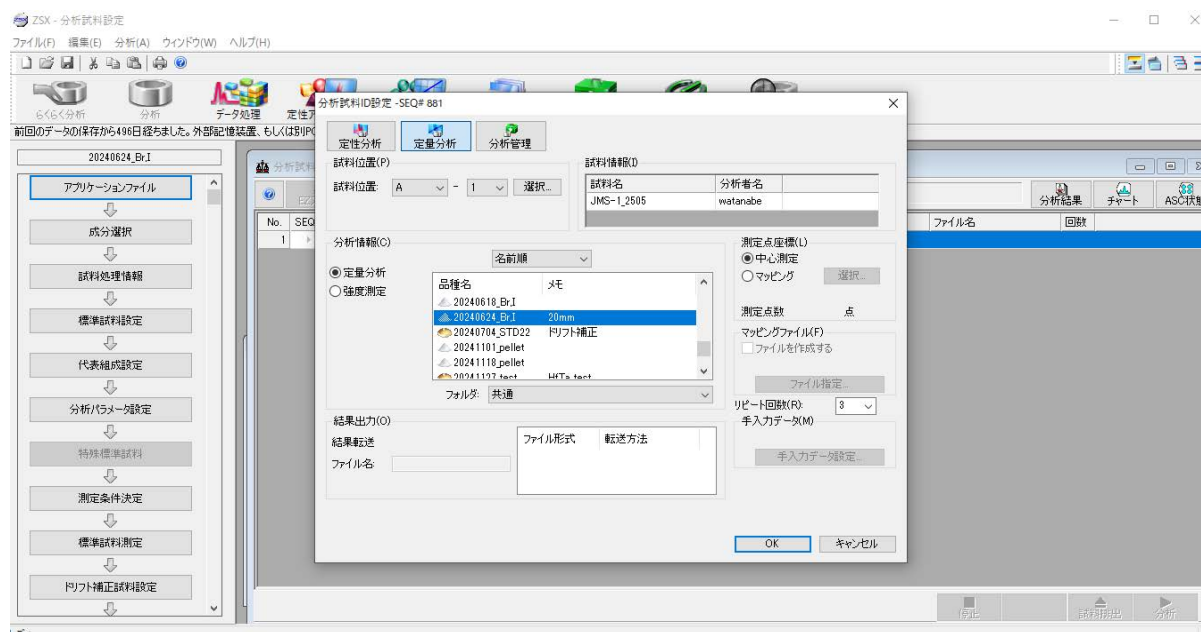


図 5.2.2 定量分析アプリケーション等の選択

- (3) 分析試料 ID 設定画面に入力後「OK」をクリックし、次に分析試料設定画面の右下の分析アイコンをクリックすると測定が開始する (図 5.2.3)。

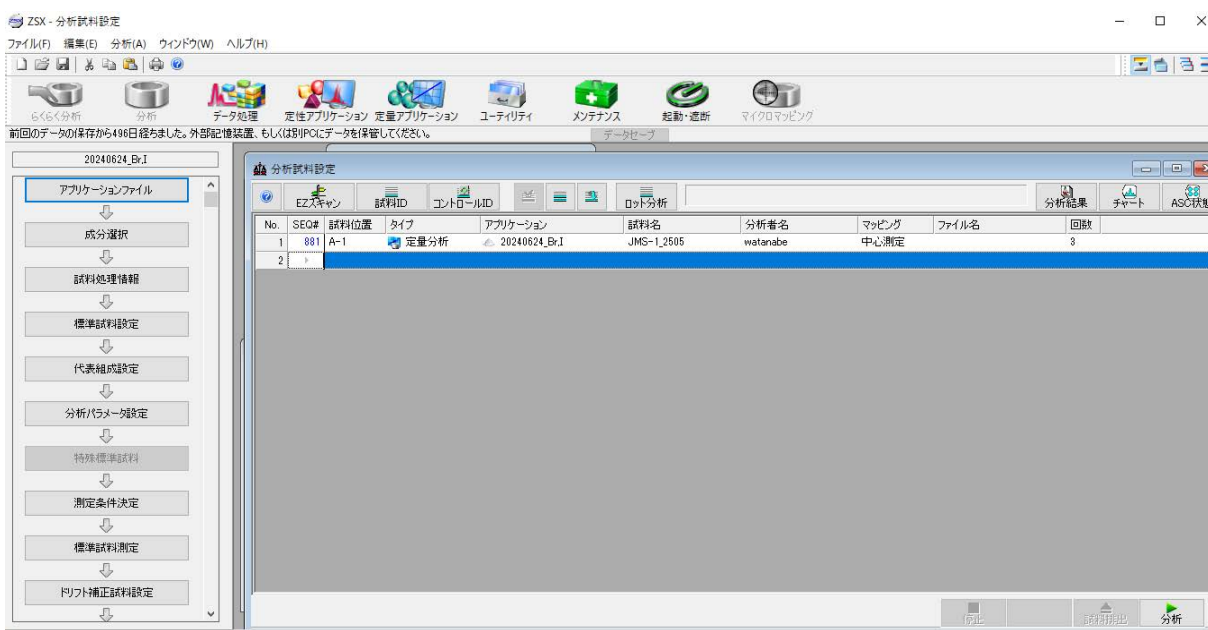


図 5.2.3 測定の開始

(4) 測定が終了すると結果の概要が表示される (図 5.2.4)。

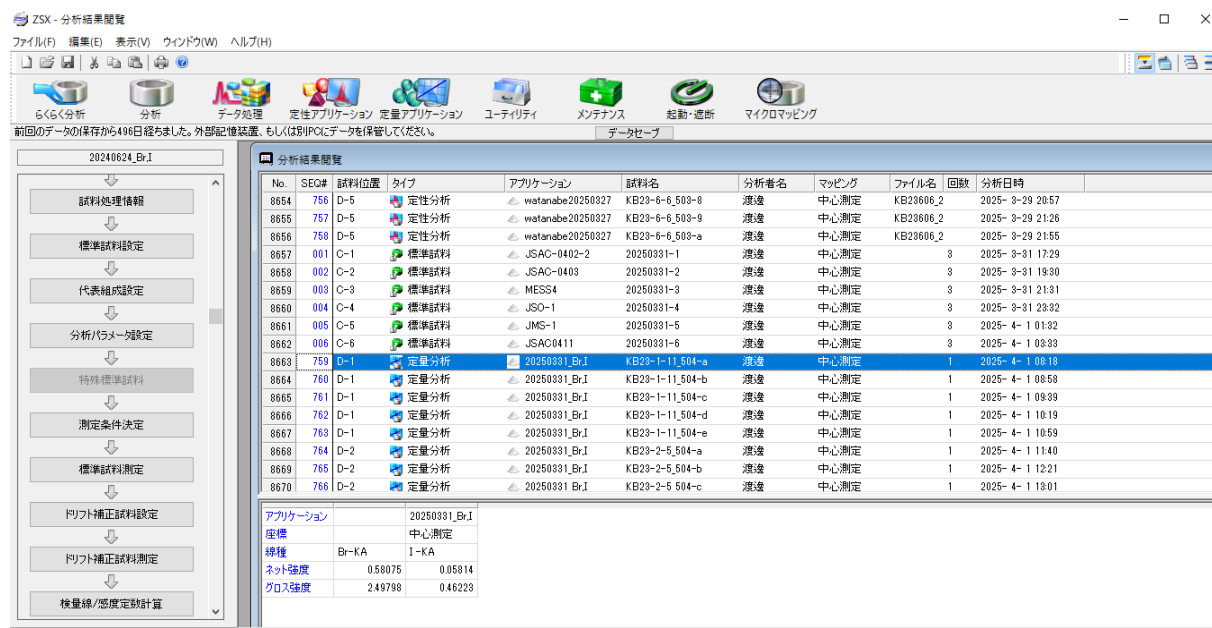


図 5.2.4 分析結果閲覧画面

(5) 測定結果をまとめて出力する場合は、ファイルメニューから定量データ転送を選択し、保存先フォルダを指定しファイル名を入力する (図 5.2.5)。Br-K α 線と I-K α 線のネット強度、グロス強度、バックグラウンド強度のデータが保存される。

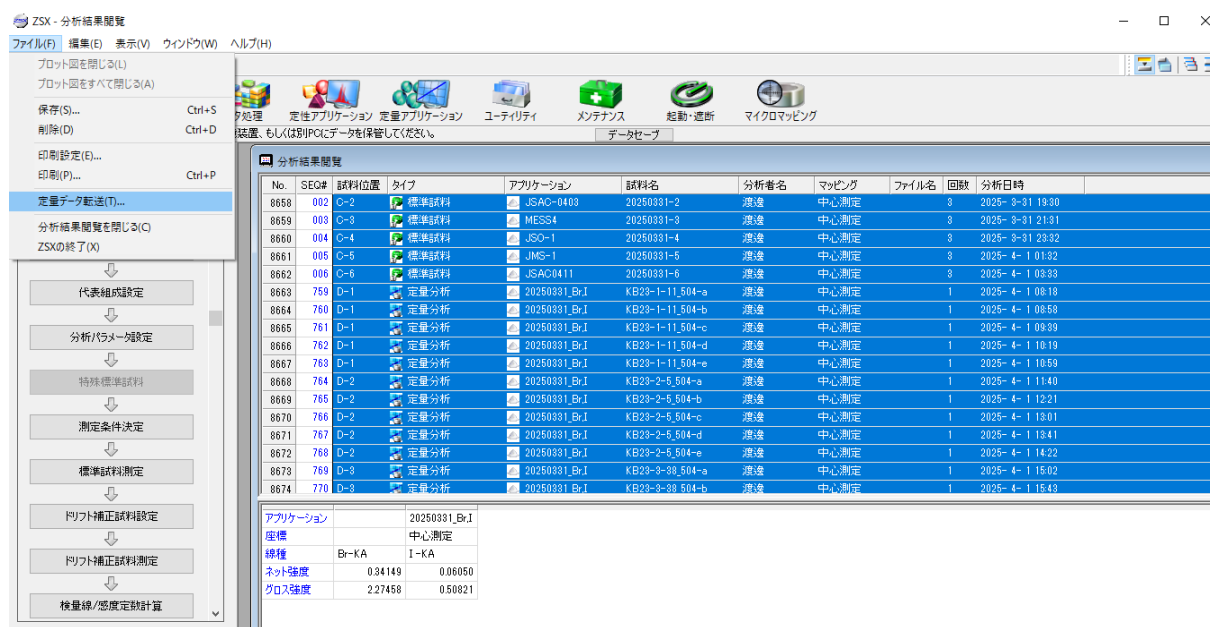


図 5.2.5 測定結果の出力

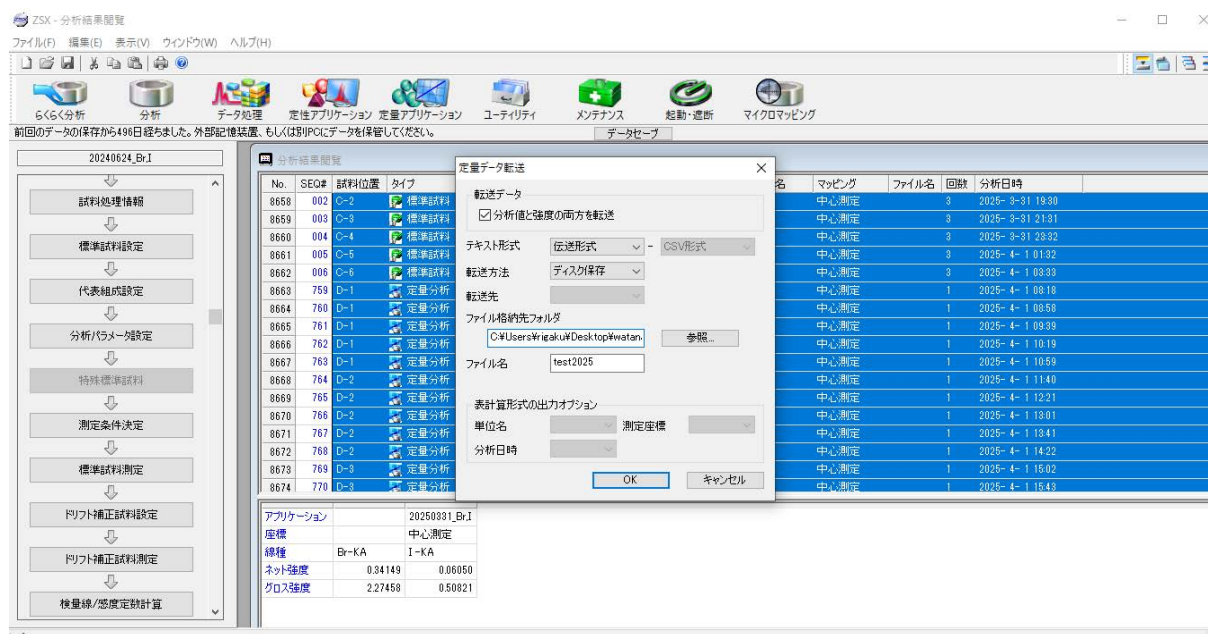


図 5.2.5 続き

- (6) 測定終了の場合は起動・遮断アイコンをクリックし装置遮断画面から自動パワーオフを選択し安全停止させる（図 5.2.6）。



図 5.2.6 装置の安全停止

6. おわりに

本稿では、東濃地科学センター土岐地球年代学研究所における WDXRF を用いた Br 及び I 濃度の測定手順を示した。Br では 5 種類（濃度範囲：約 5～120 mg/kg）、I では 6 種類（濃度範囲：約 2～56 mg/kg）の標準試料を用いて、試料中の Br 及び I 濃度の算出に必要な補正式を作成した。連続スキャンモードでは測定ごとにスペクトルを確認しベースラインを都度作成した。連続スキャンモードの 5 回繰り返し測定を 2 日間に分けて実施した。Br 及び I とともに 1 日目と 2 日目の測定結果は概ね $\pm 2\sigma$ の範囲で一致した。連続スキャンモードで作成した Br 及び I 濃度の補正式では相関係数がそれぞれ 0.994、0.997 であった。定角測定モード（ 2θ 位置、バックグラウンド位置固定）での Br 及び I 濃度の補正式は連続スキャンモードと同様の傾向を示した。定角測定モードでは連続スキャンモードよりも 1 割程度大きなエックス線強度を示したことから、Br 及び I 濃度測定では定角測定モードの方が有利であると考えられる。

以上の結果から、東濃地科学センターの WDXRF では、標準試料の分析により補正式を作成することで、Br 及び I 濃度を測定することが可能であることが示唆された。ただし粉末ペレット試料での WDXRF 測定は試料表面の状態や粒子径の影響を考慮する必要があることから、濃度データのみではなく Ti 等の他の元素との相対比で得られた結果について議論を行うことを推奨する。今後は標準試料の探索、補正式の改良、天然試料への適応例の蓄積を継続して実施することが重要である。

謝辞

本研究には、日本学術振興会 科学研究費助成事業 挑戦的研究（萌芽）「重鉍物の微小領域化学分析による津波堆積物と台風・高潮堆積物との判別手法の開発（22K18874）研究代表者：渡邊隆広」の成果の一部を利用した。WDXRF 装置の維持管理及び試料の調製等において、東濃地科学センターの皆様には常に十分なサポートをしていただきました。EDXRF 装置の使用については東北大学大学院環境科学研究科の皆様にご協力していただきました。また、東濃地科学センターの鏡味沙耶博士には本稿の執筆にあたり適切な助言をいただきました。ここに御礼申し上げます。

参考文献

- 1) 渡邊隆広, 山本悠介, 北村晃寿, ポータブル蛍光エックス線分析装置による津波堆積物の簡易判別手法の検討—静岡平野から採取したボーリングコア試料への適用—, 地学雑誌, vol.132, 2023, pp.417–437. doi:10.5026/jgeography.132.417

- 2) Watanabe, T., Tsuchiya, N., Yamasaki, S., Sawai, Y., Hosoda, N., Nara, F.W., Nakamura, T. and Komai, T., A geochemical approach for identifying marine incursions: Implications for tsunami geology on the Pacific coast of northeast Japan, Applied Geochemistry, vol.118, 2020, 104644. doi:10.1016/j.apgeochem.2020.104644

- 3) Watanabe, T., Kagami, S. and Niwa, M., Geochemical and heavy mineral signatures of marine incursions by a paleotsunami on the Miyazaki plain along the Nankai Suruga trough, the Pacific coast of southwest, Marine Geology, vol.444, 2022, 106704. doi:10.1016/j.margeo.2021.106704

- 4) Niwa, M., Kamataki, T., Kurosawa, H., Saito-Kokubu, Y., Ikuta, M., Seismic subsidence near the source region of the 1662 Kanbun Hyuganada Sea earthquake: geochemical, stratigraphical, chronological, and paleontological evidences in Miyazaki Plain, Southwest Japan, Island Arc, vol.29, 2020, e12341. doi:10.1111/iar.12341

- 5) 山崎慎一, 松波寿弥, 武田 晃, 木村和彦, 山路 功, 小川泰正, 土屋範芳, 偏光式エネルギー分散型蛍光 X 線分析法による土壌および底質中の微量元素の同時分析, 分析化学, vol.60, 2011, pp.315–323. doi:10.2116/bunsekikagaku.60.315

- 6) 山崎慎一, 汎用機器を用いた土壌分析の現在—電磁波を用いた分析— 2. 蛍光 X 線分析法による土壌中の多元素の同時ないし迅速逐次分析, 日本土壌肥科学雑誌, vol.90, 2019, pp.459–465. doi:10.20710/dojo.90.6_459

- 7) 木田福香, 渡邊隆広, 奈良郁子, ガラスビードを用いた波長分散型蛍光 X 線分析装置による地質試料の全岩化学組成分析, JAEA-Testing 2025-002, 62p. doi:10.11484/jaea-testing-2025-002

- 8) Watanabe, T., Ishii, C., Ishizaka, C., Niwa, M., Shimada, K., Sawai, Y., Tsuchiya, N., Matsunaka, T., Ochiai, S., and Nara, F.W., Quantitative and semi-quantitative analyses by a portable energy dispersive X-ray fluorescence spectrometer: Geochemical applications in fault rocks, lake sediments, and event deposits, Journal of Mineralogical and Petrological Science, vol.116, 2021, pp.140–158. doi:10.2465/jmps.201224

- 9) 山本悠介, 渡邊隆広, 丹羽正和, 島田耕史, 東濃地科学センターにおけるポータブル蛍光エックス線分析装置を用いた岩石試料等の主要元素及び微量元素の定量分析, JAEA-Testing 2021-003, 2022, 58p. doi:10.11484/jaea-testing-2021-003

- 10) 清水麻由子, 佐野直美, 柴田健二, 東濃地科学センターにおける蛍光 X 線分析装置を用いた岩石試料の主要元素および微量元素の定量分析, JAEA-Testing 2016-004, 2017, 40p. doi:10.11484/jaea-testing-2016-004

- 11) Nara, F.W., Watanabe, T., Matsunaka, T., Yamasaki, S., Tsuchiya, N., Seto, K., Yamada, K., Yasuda, Y., Late-Holocene salinity changes in Lake Ogawara, Pacific coast of northeast Japan, related to sea-level fall inferred from sedimentary geochemical signatures, *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, vol.592, 2022, 110907. doi:10.1016/j.palaeo.2022.110907

- 12) 山本悠介, 渡邊隆広, 丹羽正和, 島田耕史, 東濃地科学センターにおける熱分解型元素分析装置／安定同位体比質量分析装置を用いた岩石試料等の水素と酸素の安定同位体比測定, JAEA-Testing 2023-003, 2024, 67p. doi:10.11484/jaea-testing-2023-003

- 13) Watanabe, T., Saito-Kokubu, Y., Murakami, H., Iwatsuki, T., Onsite chelate resin solid-phase extraction of rare earth elements in natural water samples: its implication for studying past redox changes by inorganic geochemistry, *Limnology*, vol.19, 2018, pp.21–30. doi:10.1007/s10201-017-0513-3

- 14) Takeda, A., Yamasaki, S., Tsukada, H., Takaku, Y., Hisamatsu, S., Tsuchiya, N., Determination of total contents of bromine, iodine and several trace elements in soil by polarizing energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry, *Soil Science and Plant Nutrition*, vol.57, 2011, pp.19–28. doi:10.1080/00380768.2010.548313

- 15) Yamasaki, S., Takeda, A., Watanabe, T., Tagami, K., Uchida, S., Takata, H., Maejima, Y., Kihou, N., Matsunami, H. and Tsuchiya, N., Bromine and iodine in Japanese soils determined with polarizing energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry, *Soil Science and Plant Nutrition*, vol.61, 2015, 751760. doi:10.1080/00380768.2015.1054773

- 16) 渡邊隆広, 木田福香, 山崎慎一, 山岸裕幸, 落合伸也, 松中哲也, 奈良郁子, 土屋範芳, 波長分散型蛍光エックス線分析法による地質試料中の臭素及びヨウ素濃度の測定, *分析化学*, vol. 74, 2025, pp.611–619. doi:10.2116/bunsekikagaku.74.611

- 17) 石橋耀一, 山崎慎一, 浅田正三, 岡田 章, 村上雅志, 濱本亜希, 小野昭紘, 柿田和俊, 坂田 衛, 無機成分分析用土壌認証標準物質 JSAC 0402, JSAC 0403 の開発, 分析化学, vol.55, 2006, pp.509–518. doi:10.2116/bunsekikagaku.55.509

- 18) 山崎慎一, 平井昭司, 西川雅高, 高田芳矩, 鶴田 暁, 柿田和俊, 小野昭紘, 坂田 衛, 金属成分分析用土壌標準物質の開発, 分析化学, vol.51, 2002, pp.269–279. doi:10.2116/bunsekikagaku.51.269

- 19) Terashima, S., Imai, N., Taniguchi, M., Okai, T., Nishimura, A., The Preparation and Preliminary Characterisation of Four New Geological Survey of Japan Geochemical Reference Materials: Soils, JSO-1 and JSO-2; and Marine Sediments, JMS-1 and JMS-2, Geostandard Newsletter, vol.26, 2002, pp.85–94. doi:10.1111/j.1751-908X.2002.tb00626.x

- 20) Willie, S., Nadeau, K., Pihillagawa Gedara, I., Yang, L., Clancy, V., Grinberg, P., Kumkrong, P., Mercier, P.H.J., Mihai, O., Tyo, D.D., Jiang, C., Kingston, D.M., Meija, J., Maxwell, P., Mester, Z., MESS-4: Marine Sediment Certified Reference Material for total and extractable metal content, Ottawa, National Research Council Canada, 2014. doi:10.4224/crm.2014.mess-4

