

全反射蛍光 X 線分析法による微量分析の研究動向

松山 嗣史，辻 幸一

1 TXRF 法の特徴

X 線の物質への屈折率は 1 よりわずかに小さく、気相（もしくは真空）から物質に対して視射角（ 90° -入射角）で X 線が照射される際に物質表面で全反射現象が生じる。つまり、可視光や赤外光での内部全反射と異なり、外部全反射現象となる。その全反射臨界角は非常に小さく、たとえば 17.48 keV の X 線をシリコン基板に照射した際の臨界角は約 0.1° である。全反射蛍光 X 線（TXRF: Total reflection X-Ray Fluorescence）分析法はこの X 線の外部全反射現象を利用した蛍光 X 線分析であり、微量分析に適している。1971 年の Yoneda, Horiuchi らの論文¹⁾では、光学的に平坦な基板上に存在する微粒子状の試料の高感度分析が報告されており、分析法の提案から装置開発に至るまで日本人研究者が大きく貢献した分析法と言える。図 1 に TXRF の測定配置図を示す。1 次 X 線は試料基板に対してすれすれの視射角で入射され、エネルギー分散型 X 線検出器を試料直上の大きく空いた空間に接近して配置される。試料からの蛍光 X 線は大きな立体角で検出されるため、一般的な蛍光 X 線分析法に比べて検出強度が増大する。一方、1 次 X 線は全反射されるため、試料への侵入深さは数 nm と浅く、1 次 X 線の散乱も抑えることができ、バックグラウンド強度は軽減される。よって、TXRF 分析では検出下限が向上することから、微量分析に關

る研究が進んでいる。図 1 に示すように、X 線全反射現象を利用した関連手法についても研究が進んでおり、これらについても本稿にて研究動向を紹介する。

TXRF 分析の初期においては半導体分野におけるシリコンウェーハの表面汚染分析を目指して研究が行われた。電子やイオンビームをプローブとする各種の表面分析法が超高真空下で行われることを考えると、大気圧下もしくは低真空下で表面分析が可能な TXRF 法は大変ユニークである。表面分析の観点からの研究に加えて、微量分析法としての TXRF 法の応用研究が進んでいる。2000 年から 2010 年における TXRF 研究の動向は、本誌における進歩総説として以前にまとめられている²⁾、本進歩総説では主に 2010 年から 2020 年までに出版された全反射蛍光 X 線分析法と関連手法に関する原著論文をいくつかの項目に分けて紹介する。取り上げた論文は、論文検索データベース（Web of Science など）を中心に検索したものである。図 2 には、2010 年以降の TXRF 分析に関する論文数の年度ごとの分布を示す。毎年、40 編以上の論文が出版されており、TXRF 法が普及していることを示している。なお、図 2 には、後述の斜出射蛍光 X 線分析法（GE-XRF: Grazing Exit (または、Emission) X-Ray Fluorescence) に関する論文数も併せて示している。

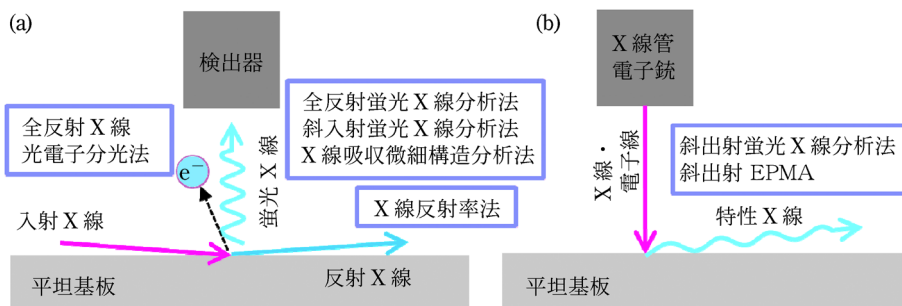


図 1 X 線全反射現象を利用した分析手法

Research Trend of Trace Elemental Analysis by Total Reflection X-ray Fluorescence Analysis.

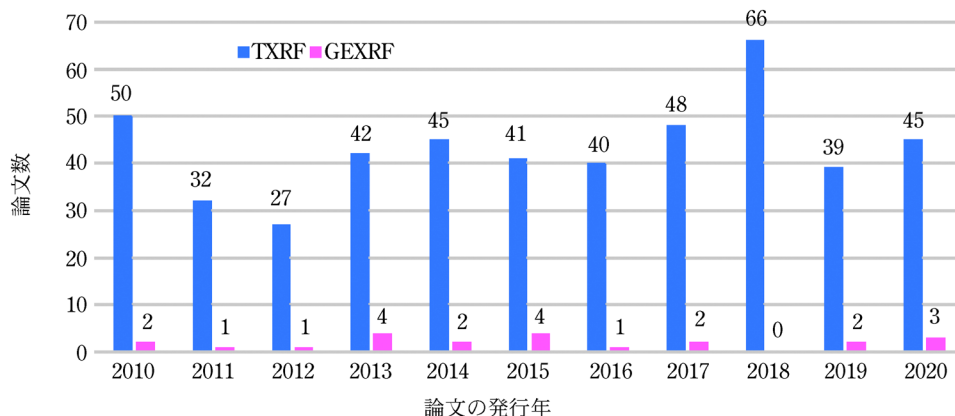


図2 TXRF分析法とGEXRF分析法に関する論文数の推移

表1 2010年以降のTXRF法と関連手法に関する国際会議

回	年/月	国	都市	議長	プロシーディング
14	2011/6	ドイツ	ドルトムント	Alex von Bohlen	—
15*	2013/9	日本	大阪	合志陽一, 辻幸一	Virtual issue Spectrochim. Acta B, 101 , (2014)
16**	2015/8	アメリカ	コロラド州ウエストミンスター	Mary Ann Zaitz	Adv. X-ray Anal, 59 , (2016)
17	2017/9	イタリア	ブレシア	Laura Eleonora Depero	Virtual issue Spectrochim. Acta B, 144 , (2018)
18	2019/6	スペイン	ジローナ	Eva Marguí	Virtual issue Spectrochim. Acta B, 164 , (2020)
19 (予定)	2023	ドイツ	クラウスタール	Ursula E. A. Fittschen	

* 第49回X線分析討論会と共同開催

** 第64回デンバーX線会議と共同開催

2 TXRF法をとりまく活動

TXRF分析に関する国際会議は、基本的に2年に一度の頻度で開催されており、2010年以降は表1に示すように開催されている。そのプロシーディングは主に Spectrochimica Acta Part B 誌に特集号としてまとめられており、この分野の研究動向を調べることができる。加えて、最近ではヨーロッパにおけるTXRF分析のネットワーク：COST Action CA18130-ENFORCE TXRF (European network for chemical elemental analysis by TXRF) が立ち上げられ、TXRF分析研究が活性化している³⁾。ENFORCEでは、四つのWG(装置、標準化、試料準備法、データ解析)におけるTXRF基礎研究、及び四つのSG(環境、表面・薄膜、バイオ・医療

診断、食品)におけるTXRF応用研究と情報交換が実施されている。さらに、普及教育活動としてTXRF法のsummer schoolも実施され、80名近くの参加者があった⁴⁾。この分野の新しい動きとして注目したい。

TXRF法の国際標準化も進められており、ISO (International Organization for Standardization) において表面化学分析の国際標準を取り扱う専門委員会であるTC201の下にSC10 (X-ray Reflectometry (XRR) and X-ray Fluorescence (XRF) Analysis) が2016年に日本からの提案で設けられ、TXRF法の国際標準規格が審議されている。これまでに、以下のような国際標準規格が制定され、①②④については、日本工業規格としても翻訳されている。

- ① ISO14706:2000 Surface chemical analysis -- Determination of surface elemental contamination on silicon wafers by total-reflection X-ray fluorescence (TXRF) spectroscopy
- ② ISO17331:2004 Surface chemical analysis -- Chemical methods for the collection of elements from the surface of silicon-wafer working reference materials and their determination by total-reflection X-ray fluorescence (TXRF) spectroscopy
- ③ ISO/TS 18507: Surface Chemical Analysis -- Technical Specification for the use of Total Reflection X-ray Fluorescence spectroscopy in biological and environmental analysis
- ④ ISO 20289: 2018 Surface Chemical Analysis -- Total Reflection X-ray Fluorescence analysis of water

国内においては、日本分析化学会X線分析研究懇談会が主催するX線分析討論会でTXRFに関する報告が継続的になされており、その研究内容は毎年3月末に発行される「X線分析の進歩」誌にて報告されている。さらに、X線分析研究懇談会主催の「蛍光X線分析の

実際」と称する X 線分析講習会が 2 年に一度開催され、TXRF 法の普及活動がなされている。

3 TXRF 分析に関する著書や総説

TXRF 分析に関する単行本の第 2 版として 2015 年に 500 頁を超える成書が出版された⁵⁾。TXRF 法の原理、装置構成、試料準備法、定量分析、各種試料への応用が盛り込まれている。日本においても、日本分析化学会 X 線分析研究懇談会が監修する「蛍光 X 線分析の実際」の第 2 版が 2016 年に出版され、TXRF 法についても解説されている⁶⁾。同様に、日本分光学会の分析法シリーズとして、「X 線分光法」が 2018 年に出版され、X 線分析の要素技術や蛍光 X 線分析法の原理に続いて、TXRF 法についての解説がある⁷⁾。

その他に、スペインの研究グループによる TXRF の試料準備法に関する総説論文が出版されている⁸⁾⁹⁾。特に、文献 [8] では、試料準備法に関して分離・濃縮などの詳しい手順が多く文献とともに記載されているので、この分野の動向を知るには有効である。また、TXRF 法と他の競合する分析法（原子吸光法、ICP 発光分析法・質量分析法など）との分析特性の比較に関する文献も多くみられる¹⁰⁾。

4 要素技術の進展

TXRF 法の感度は 1 次 X 線の強度に依存するため、1 次 X 線の高強度化は重要であり、各国の放射光施設において TXRF 分析が報告されている¹¹⁾¹²⁾。Elettra 放射光施設 (Trieste, イタリア) での国際原子力機関のビームラインにおいて TXRF 装置が組み上げられ、13.0 keV の X 線を励起源とし、特にバイオ関連試料の TXRF 微量分析に利用されている¹¹⁾。上海シンクロトン放射光施設 (中国) での TXRF 分析においても、Cr に対して 1.1 pg、Zn に対して 0.28 pg の検出限界が報告されている¹²⁾。放射光を光源とする TXRF 分析と X 線封入管を光源とする TXRF 分析の比較が研究されている¹³⁾。Elettra 放射光施設では X 線エネルギーを 3.8 keV や 5.41 keV のように調整できる。そこで、軽元素に対する検出限界について、実験室での Cr の X 線管からの Cr K α を光源とする場合と比較し、放射光 TXRF では 2~3 倍良い検出限界を報告している。(例えば、放射光 3.8 keV を励起源とする TXRF 実験では Mg に対して 103 pg)。このように、放射光を光源とする場合には、1 次 X 線のエネルギーを目的とする分析対象の蛍光 X 線の励起に対して最適化できることが強みとなっている。

実験室における TXRF の高感度化のために、液体金属をターゲットに用いたメタルジェット方式の X 線管の利用が報告されている¹⁴⁾。高速で流れる液体 Ga ジェットを用いることで、X 線ターゲットへの冷却効

率が向上し、照射電子量を増やすことが可能となる。Ga K α を励起源として TXRF 実験を行い、Ni に対して 0.3 pg の検出限界を報告している¹⁴⁾。メタルジェット方式の X 線管では、X 線発生源が小さいので、TXRF 分析以外に微小部 XRF 分析への適用も有効と考えられる。

TXRF 分析は X 線全反射現象を利用するため単色化された 1 次 X 線を用いることが多いが、あえて白色 X 線を励起源とすることで、微量分析を行う研究も報告されている¹⁵⁾。また、Rh の X 線管を光源として、Rh L 線励起と Rh K 線励起を使い分けることで、軽元素から重元素までの高感度 TXRF 分析を実現している¹⁶⁾。軽元素の TXRF 分析では測定雰囲気も重要であり、真空下での TXRF 分析¹⁷⁾ や窒素ガス置換による効果¹⁸⁾¹⁹⁾ が研究されている。大気下での TXRF 分析で観測される Ar からの蛍光 X 線強度を用いた定量分析も検討されている²⁰⁾。X 線の光路で励起される Ar の蛍光 X 線強度が平坦基板上での X 線定在波の形成状況を反映しているという考えに基づいて、目的元素からの XRF 強度との比をとることで、TXRF 分析における内標準法と同様な分析精度が得られると報告している。

TXRF 装置の小型化についても報告がある。白色 X 線を光源とし、X 線導波路や局所的な真空チャンバーを備えた小型 TXRF 装置が開発され、mg L⁻¹ レベルの検出限界が報告されている²¹⁾²²⁾。一方、X 線導波路の中に、試料を置く配置をとった小型 TXRF 装置も報告されており²³⁾、装置の小型化と高感度化を実現する方法として注目される。

キャピラリー X 線光学素子を利用した TXRF 装置の改良について報告されている²⁴⁾²⁵⁾。北京師範大学の研究グループでは、モノキャピラリーで集光した X 線ビームを全反射配置で試料に照射し、かつ、検出器の前にポリキャピラリーハーフレンズを用いて、共焦配置とすることで、微小部の TXRF 分析を行っている²⁵⁾。なお、本進歩総説の著者らのグループも、ポリキャピラリー X 線レンズを励起側に用いた TXRF 分析装置を 2006 年に開発し²⁶⁾、同年には X 線検出器の先端にピンホールを取り付けることで、微小部 TXRF 法を提案している²⁷⁾。

5 TXRF 分析における試料準備

TXRF 法は多くの分野で利用され普及しつつあるものの、その定量結果は試料準備法に依存するところが大きい。例えば、分析時間、試料液滴の乾燥条件、試料乾燥痕の形状、乾燥痕の検出器に対する相対位置や体積などは実験パラメータとして重要である。回収率や相対標準偏差の観点から、最適な試料準備法について議論されている²⁸⁾²⁹⁾。本進歩総説の著者らも、TXRF 分析における X 線検出器に対する乾燥痕の相対的な位置が定量

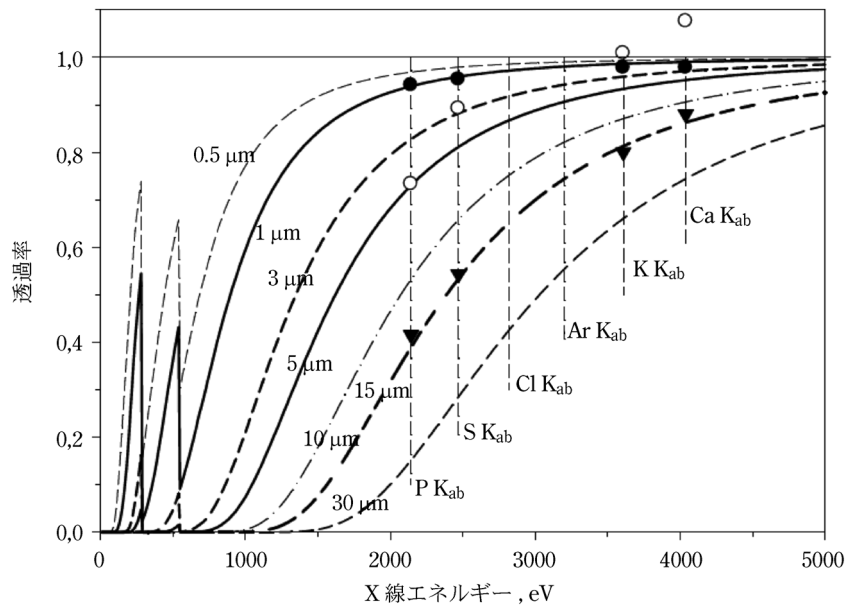


図3 ショ糖の厚さに対する透過率のエネルギー依存性 (文献 31 より転載)

結果にどう影響するか研究を進め、スライドガラス上の異なる場所に点状の乾燥痕を作製し、合計 25 枚の試料を定量分析し、乾燥痕の検出器に対する相対位置が定量結果にどう影響するかを実験的に明らかにした³⁰⁾。内標準法による定量分析においては、分析元素の X 線エネルギーが内標準元素のものと近いことが望ましく、マトリックス効果、つまり試料乾燥痕内での蛍光 X 線の吸収の影響を受けることを考えておかなければならない。Alex von Bohlen らは、身近にある試料としてココア・コーラを分析対象として、TXRF 法におけるマトリックス効果について議論している³¹⁾³²⁾。異なる厚さのショ糖に対して X 線吸収の様子を計算しており、図 3 に示すように、4 keV 以下の低エネルギーにおいて X 線吸収の影響が大きいことがわかる。つまり、軽元素の TXRF 分析において乾燥痕内においてのマトリックス効果が顕著に表れることを指摘している。

ウィーン工科大学の研究グループは、乾燥痕の形状 (円筒形、球形、リング形など) をパラメータとし、蛍光 X 線強度がどのように変化するかをシミュレーションしている³³⁾。この論文においては、リング形状の乾燥痕が TXRF 分析において理想的な形状であると結論している。また、同グループは、放射光の微小部 XRF 分析を利用して TXRF 乾燥痕の元素分布を調べている³⁴⁾。信頼性のある TXRF 定量分析を行うには、乾燥痕の均質性が重要であることを述べている。一般的に TXRF 分析の乾燥痕は、撥水性基板を用いて点状に作製することが望ましいとされる³⁵⁾。しかしながら、マトリックス効果の影響が顕著になる水溶液試料に対しては、X 線吸収の影響を最小限にとどめるために乾燥痕の厚さを薄くすることも重要である。そこで、本進歩総説の著者らは、薄膜様の乾燥痕を作製することを提案し

ている。その一つの方法として、半導体分野で利用されるレジストパターンをガラス基板上に作製し、そこに液滴を滴下することで、広く薄く広がった乾燥痕の作製に成功している³⁶⁾。また、基板に機械的な振動を加えつつ、乾燥させることで、リング状乾燥痕の形成を避けて検出限界の向上を図る方法が提案されている³⁷⁾。

一方、薄膜様の乾燥痕を作製する代わりに、複数の点状乾燥痕を作製する方法も検討されてきた。シリコンウェーハを HF 蒸気中に曝露すると複数の乾燥痕が得られる。これを分析対象とする VPT-TXRF 法はシリコンウェーハの高感度な微量分析法として開発され³⁸⁾、そのラウンドロビンテストの結果も報告されている³⁹⁾。より積極的に多数の微小乾燥痕を作製する方法として、ピコリットルオーダーの液滴を多数作製する手法が検討されており、個々の微小乾燥痕の形状なども解析されている⁴⁰⁾。試料直上に X 線カラーカメラを配置し全反射条件で 1 次 X 線を照射し、この手法によって作製された複数の乾燥痕のシャドウ効果を検証している⁴¹⁾⁴²⁾。X 線の照射方向に対する複数乾燥痕の相対的な並びを変化させつつ 1 次 X 線の吸収効果を直接的に検証できる方法として有用である。

フライアッシュの微粒子試料の TXRF 分析において、懸濁法とマイクロ波分解法で試料を準備し、ICP 発光分析法・質量分析法による定量分析結果と比較している⁴³⁾。臭素は加熱過程で揮発の恐れがあるので、加熱温度・時間に注意が必要であることが指摘されている⁴³⁾。

その他の試料準備法として水溶液試料中の対象元素の濃縮法も重要である。例えば、グラフェンを用いて分析対象種を捕集・分離し、マトリックス効果を軽減した状態で TXRF 分析を行うことは有効である⁴⁴⁾⁴⁵⁾。また、

表 2 2010~2020 年における主な TXRF 分析の適用例

環境試料	主な測定対象元素	引用文献番号
土壌試料	鉄, セレン	48
	チタン, マンガン, 銅, 亜鉛	49
	アルミニウム, カリウム, 鉛	50
大気中浮遊粒子	カリウム, 鉄, 亜鉛, ルビジウム	51
	硫黄, カルシウム, 亜鉛, 鉄	52
	鉛	53
	カルシウム, 鉄	54
	硫黄, 塩素, 亜鉛	55
	マンガン, 銅, 鉛	56
廃水	クロム, マンガン, カドミウム	57
模擬海水	クロム, マンガン, 鉄	58
海水	カドミウム	59
飲料水・食料品及び生活用品		
お茶	カリウム, 銅, ルビジウム	60
ワイン	鉄, 銅, 亜鉛, 鉛	61
油	硫黄	62
ミルク	リン, 硫黄, カリウム, カルシウム	63
はちみつ	カリウム, カルシウム, クロム, マンガン	64
野菜	カリウム, 硫黄	65
サプリメント	リン, カルシウム, マンガン, 鉄	66
ポリエステル繊維	カルシウム, 亜鉛, チタン, ゲルマニウム	67
ステンレス食器からの溶出液	クロム, ニッケル, マンガン	68
ガソリン	硫黄	69
プラスチックからの溶出液	カルシウム, 鉄, 亜鉛, 臭素	70
生体関係試料		
口腔液	リン, カリウム, カルシウム, 銅	71
	アルミニウム, チタン, バナジウム	72
尿	クロム, マンガン, 銅, 亜鉛	73
血液	リン, 硫黄, カリウム, カルシウム, 鉄	74
β -アミロイド	リン, 硫黄, カリウム, 鉄, 銅, 亜鉛	75
ビタミン12	コバルト	76
プロテイン	リン, 硫黄	77
ワクチン	水銀	78
犬の毛	ヒ素	79
組織試料	リン, 塩素, チタン, 鉄, 銅	80
MRI 薬品	ガドリニウム	81
エネルギー材料及び核燃料物質		
リチウムイオン電池	マンガン, コバルト, ニッケル	82, 83
核燃料	カリウム, カルシウム, クロム, マンガン	84
	カルシウム, クロム, マンガン, ウラン	85
	ルビジウム, トリウム, ウラン	86
	トリウム, ウラン	87, 88
	臭素, ルビジウム, トリウム, ウラン	89
	臭素, トリウム, ウラン	90

試料基板をゾルゲル法により化学修飾することで、5 価のヒ素を選択的に定量分析する方法が報告され⁴⁶⁾、液液抽出の手法を用いて天然水中の微量ウランの分析も報告されている⁴⁷⁾。

6 TXRF 法の応用例

ここでは、表 2 に示す過去 10 年以内に報告された TXRF 分析法の応用例についてまとめる。特に近年では、環境試料や食品・生活用品、バイオ試料、核燃料物質を含むエネルギー材料の分析に多く用いられている。環境試料として、土壌試料^{48)~50)}、大気中浮遊粒子（エアロゾル粒子）^{51)~56)}、廃水⁵⁷⁾、海水⁵⁸⁾⁵⁹⁾の TXRF 分析が盛んに用いられた。土壌試料の分析において、基板上に試料をそのまま保持した場合、計測したスペクトル内のバックグラウンド信号強度が増加するため測定感度が悪化する。そこで、Allegretta らは粘土と界面活性剤を混合した試料を、撥水加工を施した試料基板に滴下し、ppm オーダーの Sr を分析できることを報告している⁵⁰⁾。大気中浮遊粒子の分析ではエアロゾルを捕集したメンブレンフィルターを試料基板上で直接溶解する方法が提案され、大気中浮遊粒子の発生源の同定などを目的とした微量元素分析への応用が注目されている⁵⁶⁾。その他に、廃棄されたバッテリーや電子機器から溶出した金属元素による土壌の汚染状況分析にも用いられ、環境汚染評価および作業環境測定などにも活用できることが示されている。飲料水・食品を含む生活用品については、お茶⁶⁰⁾、ワイン⁶¹⁾、油⁶²⁾、ミルク⁶³⁾、はちみつ⁶⁴⁾、野菜⁶⁵⁾、サプリメント⁶⁶⁾、ポリエステル繊維⁶⁷⁾、ステンレス鋼製の食器からの溶出液⁶⁸⁾、ガソリン⁶⁹⁾などの分析例が報告されている。他にもプラスチック玩具から溶出する過程のモニタリング方法の開発⁷⁰⁾なども行われていた。ミルクやはちみつの分析では、試料を加熱したのちに酸分解する試料調製がなされた。この試料調製により、10 ppb~数十 ppm 程度の測定感度で遷移元素を分析できることが明らかになっているので、食品及び製品の検査などへの展開が期待される。また、界面活性剤を用いた試料調製方法に関する報告もあった⁴⁸⁾⁵⁰⁾⁶²⁾。界面活性剤を用いることは、円形の乾燥痕を形成することができるとして有用であるが、一方で試料内部の軽元素から放射される蛍光 X 線は界面活性剤内で吸収されるため十分な測定感度があるとは限らない。それゆえ、乾燥痕内部での吸収の少ない試料準備法を開発していく必要があると考えられる。

生体試料としては、口腔液⁷¹⁾⁷²⁾、尿⁷³⁾、血液⁷⁴⁾、 β -アミロイド⁷⁵⁾、ビタミン¹²⁷⁶⁾、プロテイン⁷⁷⁾、ワクチン⁷⁸⁾、犬の毛⁷⁹⁾の分析が行われていた。例えば、プロテイン中の P と S の濃度比を算出するために TXRF 分析法が用いられた。これらの蛍光 X 線エネルギーが低いため、試料室内を真空に保つことで分析が行われた。

その結果、硫黄、リンともに数十 pg という非常に高感度に分析できることが報告されており、生態試料中の微量元素の分析に適応できることが示されている⁷⁷⁾。さらに、ポーランドの研究グループは凍結乾燥した組織片の蛍光 X 線元素マッピングを取得しつつ TXRF 分析を行い、乾燥痕内の元素分布が測定結果に及ぼす影響について研究が進められている⁸⁰⁾。内標準元素と標的元素の乾燥痕内での分布が定量結果に影響を及ぼす可能性があるため、今後は、凍結乾燥した試料片などの応用試料だけでなく一般的な水溶液試料についても両者の相関を取得するなどしてさらに議論する必要がある。加えて、Gd ベースの MRI 用薬剤を投与された患者の排泄動態を解明するために TXRF 分析法が用いられており⁸¹⁾、人の健康評価および薬剤調査に対する応用も期待されている。

エネルギー材料分野において、Li イオン電池⁸²⁾⁸³⁾や U や Pu を含む核燃料物質の分析⁸⁴⁾⁸⁵⁾などへの応用が盛んに行われている。Li イオン電池に対しては、劣化状況を把握するために用いられている。Li イオン電池の正極には Mg 等を含むリチウム酸化物が用いられている。使用過程で溶出したこれらの遷移金属が負極側に堆積することで、サイクル寿命に大きな影響を与えることが示唆されており、微量の元素を簡便に分析できる TXRF 分析法がエネルギーリサイクル分野で活躍できることが示されている。Evertz らは、陰極をボール粉砕した後に界面活性剤と混合することで試料調製した⁸³⁾。また、2011 年の福島第一原子力発電所事故の復旧を目的として、水溶液中の U を迅速に分析するための方法も研究されている^{86)~90)}。U や Pu が長半減期核種なので (²³⁸U: 45 億年, ²³⁹Pu: 2 万 4 千年)、単位放射能あたりの原子の個数が多い⁸⁸⁾。それゆえ、長半減期核種を分析する場合、 α 線計測法などの放射線を計測する方法よりも TXRF 分析法のような原子の個数に依存する分析法が有利であると考えられる。このように、TXRF 分析法が放射性核種の新しい分析方法として活用されている。上記した試料の他にも射撃残渣の分析などの鑑定分野への応用も報告されている⁹¹⁾。

7 関連分析手法

X 線の全反射現象は、蛍光 X 線分析のみならず、他の分析手法にも利用されている。May カスケードインパクターを利用して大気中の浮遊粒子状物質を捕集し、HASYLAB 放射光ビームラインで全反射条件下での X 線吸収分光法 (XANES: X-ray absorption near-edge structure) により Cu と Zn の形態別分析を行なっている⁹²⁾。同様に、Misra らの研究グループは、シリコンウェハーに捕集した U 酸化物の微粒子に対して全反射条件下で XANES 分析を実施し、U の価数別高感度分析を報告している⁹³⁾。液体状のタンパク質膜の全反射

XANES も報告されている⁹⁴⁾。

X 線の全反射現象を X 線回折に応用した報告も見られる⁹⁵⁾。X 線の入射角を変えることで、侵入深さが制御できる。そこで、X 線回折の角度依存性を調べることで多層膜試料に対して、深さ選択的な構造解析を報告している⁹⁵⁾。また、全反射現象を利用した X 線光電子分光法 (XPS: X-ray photoelectron spectroscopy) も以前から提案されており⁹⁶⁾、表面敏感な状態分析が可能となっている。放射光施設 (SPring-8) にて照射 X 線のエネルギーを 5.95 keV とし、GaN 試料に対して全反射 XPS が行われている⁹⁷⁾。X 線の視射角を全反射臨界角近傍で変化させることで光電子の脱出深さを制御し、表面近傍の汚染や結晶性の評価につなげている。

図 2 に示したように、TXRF 法と相補的な関係にある斜出射蛍光 X 線分析法 (GE-XRF: Grazing exit (もしくは emission) X-ray fluorescence) が提案されている⁹⁸⁾。この手法では蛍光 X 線強度の取り出し角依存性を解析することで薄膜解析が行われている他、X 線マイクロビームを利用することで微小部の表面分析にも適用されている⁹⁸⁾。GE-XRF に関する総説記事⁹⁹⁾では、斜入射蛍光 X 線分析と斜出射蛍光 X 線分析の実験配置・解析方法及び深さプロファイリングについての研究の歴史もまとめられている。GE-XRF 法は表面敏感で微量分析に適しているが、TXRF 法のように励起側において単色化が必要ではないので、装置の小型化にも適している¹⁰⁰⁾¹⁰¹⁾。従来は、試料を傾斜させることにより出射角度を制御・走査し、蛍光 X 線強度の角度依存性を測定してきたが、X 線カメラを利用した非走査型の GE-XRF に関する論文が増加している。放射光施設 (SLS, スイス) において、200 μm \times 150 μm の X 線マイクロビームを励起源として、2 次元検出器として PILATUS 100K を利用して非走査で角度依存性を測定している¹⁰²⁾。同様の方法で、Si ウェハース中にドーブした Al の深さ分布解析が実施された¹⁰³⁾¹⁰⁴⁾。ESRF (Grenoble, フランス) において Si ウェハース中にドーブした Al 試料に対して、GI-XRF と GE-XRF の両面から測定を行い、精度の良い Al の深さ分布が得られている¹⁰⁵⁾¹⁰⁶⁾。2 次元検出器を用いた GE-XRF 法は、平坦基板上に置かれたナノ粒子の構造解析にも利用されている¹⁰⁷⁾。同じく ESRF において 7.2 keV のエネルギーを有する X 線マイクロビーム (サイズ: 0.7 μm \times 0.3 μm) 励起源として、液滴から作製された乾燥痕の GE-XRF 元素イメージングが得られている¹⁰⁸⁾。励起源として、レーザープラズマから発せられる軟 X 線を用いた GE-XRF 測定が行われている¹⁰⁹⁾。照射 X 線のエネルギーは 1078 eV で、そのビーム径は 100 μm \times 100 μm である。試料から 65 mm の距離にカラー X 線カメラを配置し、角度依存性とエネルギー解析を同時に実現し、間隔の傾斜している多層膜試料に対して膜厚を評価してい

る¹⁰⁹⁾。また、Cu 酸化膜に対して、O K α 及び Cu L α を斜出射条件で測定した軟 X 線 GE-XRF 法が報告されている¹¹⁰⁾。

斜出射 X 線測定配置による X 線吸収分光も報告されている¹¹¹⁾。照射 X 線のエネルギーを Fe の K 吸収端近傍で変化させつつ、2 次元検出器を用いて出射角依存性を測定している。出射角度に応じて分析深さが変化するので、表面酸化膜の深さ分析が実施されている¹¹¹⁾。さらに、斜出射法は EPMA (electron probe microanalysis) に応用されている。すなわち、電子線を固体試料に照射し、発生した特性 X 線を斜出射で測定することにより、数百ナノメートルの薄膜試料が解析されている¹¹²⁾。

8 ま と め

TXRF 分析法は平坦基板に対する侵入深さが数 nm と浅い表面分析であることに加えて、微量分析 (ppb~ppm) を可能とする。この特性を活かして、関連の X 線分析手法との融合研究が新しい動向として注目される (図 1)。また、TXRF 分析における試料準備法として、乾燥痕の形状に着目した研究が盛んに行われてきた。乾燥痕の形状が定量値に大きな影響を与えることが指摘され、その均質化などについて更に研究が進められていくであろう。さまざまな試料を分析するために、特にキレート剤による元素分別法や乾燥痕の薄膜化法、界面活性剤の利用などの前処理方法の開発が行われていた。TXRF 分析法の長所の一つとして“測定の簡便さ”が上げられるので、更なる“試料調製の簡略・単純化”に期待したい。これにより、全反射蛍光 X 線分析法を用いた微量元素分析への需要が広がり、さまざまな分野への展開が期待される。

文 献

- 1) Y. Yoneda, T. Horiuchi: *Rev. Sci. Instrum.*, **42**, 1069 (1971)
- 2) 国村伸祐, 河合 潤: *ぶんせき*, **2010**, 667.
- 3) ENFORCE TXRF ホームページ, ENFORCE TXRF, <https://enforcetxrf.eu/> (2021 年 5 月 23 日, 最終確認).
- 4) TXRF サマースクールホームページ, <http://www.microxraylab.com/en/iss-txrf> (2021 年 5 月 23 日, 最終確認).
- 5) R. Klockenkämper, A. von Bohlen (Eds): “*Total-Reflection X-Ray Fluorescence Analysis and Related Methods*”, 2nd edition (2015), (John Wiley & Sons, Inc.)
- 6) 辻 幸一: “全反射蛍光 X 線分析法”, 中井 泉編, “蛍光 X 線分析の実際”, 第 2 版 (2016), (朝倉書店).
- 7) 辻 幸一, 村松康司 編著: “X 線分光法”, (2018), (講談社).
- 8) I. de la Calle, N. Cabaleiro, V. Romero, I. Lavilla, C. Bendicho: *Spectrochim. Acta B*, **90**, 23 (2013).
- 9) I. de la Calle, V. Romero, I. Lavilla, C. Bendicho: *Spectrochim. Acta B*, **168**, 105843 (2020).
- 10) C. Vázquez, M. F. González Sintas, L. Cerchiatti: *X-Ray Spectrom.*, **49**, 374 (2020).

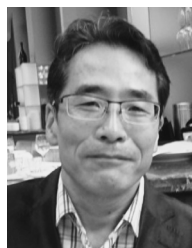
- 11) E. Marguá, M. Hidalgo, A. Migliori, J.J. Leani, I. Queralt, N. Kallithrakas-Kontos, C. Strelí, J. Prost, AG. Karydas : *Spectrochim. Acta B*, **145**, 8 (2018).
- 12) L. L. Wang, H. S. Yu, L. N. Li, XJ. Wei, Y. Y. Huang : *Nucl. Instrum. Meth. B*, **375**, 49 (2016).
- 13) K. Sanyal, B. Kanrar, NL. Misra, M. Czyzycki, A. Migliori, AG. Karydas : *X-Ray Spectrom.*, **46**, 164 (2017).
- 14) A. Maderitsch, S. Smolek, P. Wobrauschek, C. Strelí, P. Takman : *Spectrochim. Acta B*, **99**, 67 (2014).
- 15) K. Buddhadev, K. Sanyal, NL. Misra : *X-Ray Spectrom.*, **46**, 277 (2017).
- 16) J. Prost, P. Wobrauschek, C. Strelí : *Rev. Sci. Instrum.*, **89**, 093108 (2018).
- 17) P. Wobrauschek, J. Prost, D. Ingerle, P. Kregsamer, NL. Misra, C. Strelí : *Rev. Sci. Instrum.*, **86**, 083105 (2015).
- 18) M. Holtkamp, CA. Wehe, F. Blaske, C. Holtschulte, M. Sperling, U. Karst : *J. Anal. At. Spectrom.*, **27**, 1799 (2012).
- 19) S. Imashuku, DP. Tee, J. Kawai : *Spectrochim. Acta B*, **73**, 75 (2012).
- 20) JF. Shao, WB. Jia, XL. Zhang, Y. Liu, XR. Tang, GC. Xiong, Q. Shan : *J. Anal. At. Spectrom.*, **35**, 746 (2020).
- 21) 国村伸祐, 菅原悠吾, 徳岡佳恵, 青野海奈, 杉岡大志郎, 袋井祐佳, 寺田侑一郎 : 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **68**, 325 (2019).
- 22) S. Kunimura, S. Kudo, H. Nagai, Y. Nakajima, H. Ohmori : *Rev. Sci. Instrum.*, **84**, 46108 (2013).
- 23) V. Panchuk, A. Goydenko, A. Grebenyuk, S. Irkaev, A. Legin, D. Kirsanov, V. Semenov : *J. Anal. At. Spectrom.*, **32**, 1224 (2017).
- 24) H. J. Sánchez, R. D. Perez, M. L. Carvalho, M. Rubio : *Nucl. Instrum. Meth. B*, **268**, 3478 (2010).
- 25) Y. Zhu, YB. Wang, TX. Sun, XP. Sun, XY. Zhang, ZG. Liu, YF. Li, FS. Zhang : *Appl. Radiat. Isot.*, **137**, 172 (2018).
- 26) K. Nakano, K. Tanaka, X. Ding, K. Tsuji : *Spectrochim. Acta B*, **61**, 1105 (2006).
- 27) K. Tsuji, M. Kawamata, Y. Nishida, K. Nakano, K. Sasaki : *X-Ray Spectrom.*, **35**, 375 (2006).
- 28) S. Riaño, M. Regadio, K. Binnemans, T. Vander Hoogerstraete : *Spectrochim. Acta B*, **124**, 109 (2016).
- 29) M. Regadio, S. Riaño, K. Binnemans, T. Vander Hoogerstraete : *Anal. Chem.*, **89**, 4595 (2017).
- 30) Y. Tabuchi, K. Tsuji : *X-Ray Spectrom.*, **45**, 197 (2016).
- 31) A. von Bohlen, R. Fernández-Ruiz : *Talanta*, **209**, 120562 (2020).
- 32) R. Fernández-Ruiz, A. von Bohlen, EJ. Friedrich, MJ. Redrejo : *Spectrochim. Acta B*, **145**, 99 (2018).
- 33) C. Horntrich, P. Kregsamer, P. Wobrauschek, C. Strelí : *Spectrochim. Acta B*, **66**, 815 (2011).
- 34) C. Horntrich, S. Smolek, A. Maderitsch, R. Simon, P. Kregsamer, C. Strelí : *Anal. Bioanal. Chem.*, **400**, 2649 (2011).
- 35) ISO 20289:2018 Surface Chemical Analysis —Total Reflection X-ray Fluorescence analysis of water (2018).
- 36) K. Tsuji, N. Yomogita, Y. Konyuba : *Spectrochim. Acta B*, **144**, 68 (2018).
- 37) T. Sugioka, H. Umeda, S. Kunimura : *Anal. Sci.*, **36**, 465 (2020).
- 38) H. Takahara, Y. Mori, A. Shimazaki, Y. Gohshi : *Spectrochim. Acta B*, **65**, 1022 (2010).
- 39) H. Takahara, Y. Mori, H. Shibata, A. Shimazaki, MB. Shabani, M. Yamagami, N. Yabumoto, K. Nishihagi, Y. Gohshi : *Spectrochim. Acta B*, **90**, 72 (2013).
- 40) C. M. Sparks, U. E. A. Fittschen, G. J. Havrilla : *Spectrochim. Acta B*, **65**, 805 (2010).
- 41) M. Menzel, O. Scharf, SH. Nowak, M. Radtke, U. Reinholz, P. Hischenhuber, G. Buzanich, A. Meyer, V. Lopez, K. McIntosh, C. Strelí, GJ. Havrilla, UEA. Fittschen : *J. Anal. At. Spectrom.*, **30**, 2184 (2015).
- 42) U. E. A. Fittschen, M. Menzel, O. Scharf, M. Radtke, U. Reinholz, G. Buzanich, V. M. Lopez, K. McIntosh, C. Strelí, G. J. Havrilla : *Spectrochim. Acta B*, **99**, 179 (2014).
- 43) J. Haberl, S. Fromm, M. Schuster : *Spectrochim. Acta B*, **154**, 82 (2019).
- 44) A. R. Zhang, H. Wang, P. F. Zha, M. L. Wang, H. F. Wang, B. Q. Fan, D. H. Ren, Y. X. Han, S. T. Gao : *J. Anal. At. Spectrom.*, **33**, 1910 (2018).
- 45) H. Takahashi, Y. Izumoto, T. Matsuyama, H. Yoshii : *X-Ray Spectrom.*, **48**, 366 (2019).
- 46) K. Sanyal, S. Chappa, J. Bahadur, A. K. Pandey, N. L. Mishra : *J. Anal. At. Spectrom.*, **35**, 2770 (2020).
- 47) V. K. Shukla, S. Dhara, N. L. Mishra : *J. Anal. At. Spectrom.*, **35**, 1632 (2020).
- 48) E. Marguá, GH. Floor, M. Hidalgo, P. Kregsamer, G. Roman-Ross, C. Strelí, I. Queralt : *Anal. Chem.*, **82**, 7744 (2010).
- 49) FR. dos Santos, E. de Almeida, PDD. Kemerich, FL. Melquiades : *X-Ray Spectrom.*, **46**, 512 (2017).
- 50) I. Allegretta, B. Ciasca, MDR. Pizzigallo, VMT. Lattanzio, R. Terzano : *Appl. Clay Sci.*, **180**, 105201 (2019).
- 51) J. Prost, P. Wobrauschek, C. Strelí : *X-Ray Spectrom.*, **46**, 454 (2017).
- 52) J. Prost, A. Zinkl, D. Ingerle, P. Wobrauschek, C. Strelí : *Spectrochim. Acta B*, **147**, 13 (2018).
- 53) L. Borgese, F. Bilo, A. Zacco, S. Federici, AW. Mutahi, E. Bontempi, K. Trzepla, N. Hyslop, S. Yatkin, P. Wobrauschek, J. Prost, D. Ingerle, LE. Depero : *Spectrochim. Acta B*, **167**, 105840 (2020).
- 54) E. Bontempi, A. Zacco, D. Benedetti, L. Borgese, P. Colombi, H. Stosnach, G. Finzi, P. Apostoli, P. Buttini, LE. Depero : *Environ. Sci. Technol.*, **31**, 467 (2010).
- 55) J. Osán, E. Böcsök, O. Czöppöly, C. Dian, V. Groma, L. Stabile, S. Török : *Spectrochim. Acta B*, **167**, 105852 (2020).
- 56) T. Matsuyama, H. Yamaguchi, K. Tsuji : *J. Anal. At. Spectrom.*, **36**, 570 (2021).
- 57) A. Ohbuchi, W. Matsuda, H. Takahara, S. Ikeda, Y. Kataoka, K. Fujii, Y. Koike : *Adv. X-ray Anal.*, **62**, 126 (2018).
- 58) 吉岡達史, 今西由紀子, 辻 幸一, 高部秀樹, 秋岡幸司, 土井教史, 荒井正浩 : X線分析の進歩, **43**, 211 (2012).
- 59) E. Marguá, I. Queralt, M. Hidalgo : *J. Anal. At. Spectrom.*, **28**, 266 (2013).
- 60) R. Dalipi, L. Borgese, K. Tsuji, E. Bontempi, L. E. Depero : *J. Food. Compos. Anal.*, **67**, 128 (2018).
- 61) R. Dalipi, L. Borgese, A. Zacco, K. Tsuji, E. Sangiorgi, R. Piro, E. Bontempi, LE. Depero : *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, **95**, 1208 (2015).
- 62) T. Matsuno, Y. Tabuchi, R. Hosomi, T. Hasegawa, N. Komatani, K. Tsuji : *Adv. X-ray Anal.*, **59**, 112 (2016).

- 63) UB. de Araújo, ACM. da Costa, DF. de Oliveira, EFO. de Jesus, MJ. Anjos, ET. Mársico, CD. Carneiro, RDR. Ribeiro, RT. Lopes : *Radiat. Phys. Chem.*, **156**, 216 (2019).
- 64) R. D. R. Ribeiro, E. T. Mársico, E. F. D. Jesus, C. D. S. Carneiro, C. A. C. Júnior, E. D. Almeida, V. F. D. Filho : *J. Food Sci.*, **79**, T738 (2014).
- 65) 国村伸祐, 横山達哉 : X線分析の進歩, **46**, 261 (2015).
- 66) DV. Danilov, PY. Sharanov, NV. Alov : *J. Anal. Chem.*, **75**, 764 (2020).
- 67) 高原晃里, 松田 涉, 日下部寧, 池田 智, 森山孝男, 西脇芳典 : X線分析の進歩, **50**, 349 (2019).
- 68) R. Dalipi, L. Borgese, A. Casaroli, M. Boniardi, U. Fittschen, K. Tsuji, LE. Depero : *J. Food Eng.*, **173**, 85 (2016).
- 69) 永井宏樹, 椎野 博, 中嶋佳秀 : X線分析の進歩, **45**, 197 (2014).
- 70) 川又誠也, 今西由紀子, 中野和彦, 辻 幸一 : X線分析の進歩, **41**, 185 (2010).
- 71) JA. Abraham, HJ. Sánchez, MC. Valentinuzzi, MS. Grenón : *X-Ray Spectrom.*, **39**, 372 (2010).
- 72) JA. Abraham, HJ. Sánchez, MS. Grenón, CA. Pérez : *Xray Spectrom*, **43**, 193 (2014).
- 73) U. Majewska, P. Łyzwa, A. Kubala-Kukus, D. Banaś, J. Wudarczyk-Močko, I. Stabrawa, S. Góźdź : *Spectrochim. Acta B*, **147**, 121 (2018).
- 74) E. Marguí, J. Jablan, M. Gerić, S. Inić, AM. Domijan, R. Janušić, B. Šarčević, I. Queralt, V. Garaj-Vrhovac : *Anal. Bioanal. Chem.*, **411**, 1659 (2019).
- 75) DS. Almeida, MM. Brigido, MJ. Anjos, ST. Ferreira, AS. Souza, RT. Lopes : *X-Ray Spectrom.*, **48**, 452 (2019).
- 76) S. Kunimura, Y. Tokuoka, U. Aono : *Anal. Sci*, **34**, 1401 (2018).
- 77) M. Rauwolf, C. Vanhoof, K. Tirez, E. Maes, D. Ingerle, P. Wobrauschek, C. Strelí : *Spectrochim. Acta B*, **101**, 118 (2014).
- 78) M. Holtkamp, T. Elseberg, CA. Wehe, M. Sperling, U. Karst : *J. Anal. At. Spectrom.*, **28**, 719 (2013).
- 79) MCR. Castro, V. Andreano, G. Custo, C. Vázquez : *Microchem. J.*, **110**, 402 (2013).
- 80) PM. Wróbel, S. Bala, M. Czyzcki, M. Golasik, T. Librowski, B. Ostachowicz, W. Piekoszewski, A. Surówka, M. Lankosz : *Talanta*, **162**, 654 (2017).
- 81) L. Telgmann, M. Holtkamp, J. Künemeyer, C. Gelhard, M. Hartmann, A. Klose, M. Sperling, U. Karst : *Metallomics*, **3**, 1035 (2011).
- 82) M. Evertz, C. Lürenbaum, B. Vortmann, M. Winter, S. Nowak : *Spectrochim. Acta B*, **112**, 34 (2015).
- 83) M. Evertz, TN. Kröger, M. Winter, S. Nowak : *Spectrochim. Acta B*, **149**, 118 (2018).
- 84) K. Sanyal, S. Dhara, NL. Misra : *Anal. Chem.*, **90**, 11070 (2018).
- 85) K. Sanyal, S. Chappa, N. Pathak, AK. Pandey, NL. Misra : *Spectrochim. Acta B*, **150**, 18 (2018).
- 86) T. Matsuyama, Y. Izumoto, K. Ishii, Y. Sakai, H. Yoshii : *Spectrochim. Acta B*, **149**, 35 (2018).
- 87) H. Yoshii, Y. Izumoto, T. Matsuyama, K. Ishii, Y. Sakai : *Spectrochim. Acta B*, **148**, 183 (2018).
- 88) T. Matsuyama, Y. Izumoto, K. Ishii, Y. Sakai, H. Yoshii : *Front. Chem.*, **7**:52, (2019).
- 89) 吉井 裕 : X線分析の進歩, **51**, 11 (2020).
- 90) 高田由美, 伊豆本幸恵, 高村晃大, 松山嗣史, 酒井康弘, 吉井 裕 : X線分析の進歩, **51**, 169 (2020).
- 91) A. Wastl, B. Bogner, P. Kregsamer, P. Wobrauschek, C. Strelí : *Adv. X-ray Anal.*, **55**, 299 (2011).
- 92) J. Osán, F. Meirer, V. Groma, S. Török, D. Ingerle, C. Strelí : *Spectrochim. Acta B*, **65**, 1008 (2010).
- 93) K. Sanyal, A. Khooha, G. Das, MK. Tiwari, NL. Misra : *Anal. Chem.*, **89**, 871 (2017).
- 94) NN. Novikova, SN. Yakunin, MV. Koval'chuk, EA. Yur'eva, ND. Stepina, AV. Rogachev, MA. Kremennaya, GE. Yalovega, OV. Kosmachevskaya, AF. Topunov : *Crystallogr. Rep.*, **64**, 952 (2019).
- 95) T. Kawamura, H. Omi : *J. Phys. Condens. Matter*, **22**, 474009 (2010).
- 96) J. Kawai : *J. Electron Spectrosc.*, **178**, 268 (2010).
- 97) S. Ueda : *Appl. Phys. Express*, **11**, 105701, (2018).
- 98) 辻 幸一 : “斜入射蛍光 X線分析”, 中井 泉編 “蛍光 X線分析の実際”, 第2版, p. 202 (2016), (朝倉書店).
- 99) J. Baumann, Y. Kayser, B. Kanngießer : *Phys Status Solidi B Basic Res*, **258**, 2000471, (2020).
- 100) T. Ashida, K. Tsuji : *Spectrochim. Acta B*, **101**, 200 (2014).
- 101) RS. Santos, DF. Oliveira, JT. Assis, MJ. Anjos : *Radiat. Phys. Chem.*, **167**, (2020).
- 102) Y. Kayser, J. Szlachetko, J. Sà : *Rev. Sci. Instrum.*, **84**, 123102 (2013).
- 103) Y. Kayser, D. Banaś, W. Cao, JC. Dousse, J. Hozzowska, P. Jagodziński, M. Kavčič, A. Kubala-Kukuś, S. Nowak, M. Pajek, J. Szlachetko : *Spectrochim. Acta B*, **65**, 445 (2010).
- 104) Y. Kayser, J. Szlachetko, D. Banaś, W. Cao, JC. Dousse, J. Hozzowska, A. Kubala-Kukuś, M. Pajek : *Spectrochim. Acta B*, **88**, 136 (2013).
- 105) Y. Kayser, P. Hönicke, D. Banaś, JC. Dousse, J. Hozzowska, P. Jagodziński, A. Kubala-Kukuś, SH. Nowak, M. Pajek : *J. Anal. At. Spectrom.*, **30**, 1086 (2015).
- 106) P. Hönicke, Y. Kayser, B. Beckhoff, M. Müller, JC. Dousse, J. Hozzowska, SH. Nowak : *J. Anal. At. Spectrom.*, **27**, 1432 (2012).
- 107) Y. Kayser, J. Sà, J. Szlachetko : *Nanoscale*, **7**, 9320 (2015).



松山嗣史 (Tsugufumi MATSUYAMA)

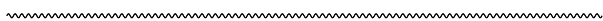
大阪市立大学大学院工学研究科 (〒558-8585 大阪市住吉区杉本 3-3-138)。東邦大学大学院理学研究科物理学専攻博士後期課程修了。博士(理学)。《現在の研究テーマ》全反射蛍光 X線分析法による微量元素分析及び蛍光 X線イメージング。
E-mail : t-matsuyama@osaka-cu.ac.jp



辻 幸一 (Kouichi TSUJI)

大阪市立大学大学院工学研究科 (〒558-8585 大阪市住吉区杉本 3-3-138)。東北大学大学院工学研究科博士後期課程修了。博士(工学)。《現在の研究テーマ》X線表面元素分析法と蛍光 X線元素イメージング法の開発と応用。《主な著書》辻 幸一, 村松康司編著, “X線分光法”, (講談社), (2018)。
E-mail : tsuji@a-chem.eng.osaka-cu.ac.jp

- 108) A. Kubala-Kukuś, D. Banaś, M. Pajek, J. Szlachetko, P. Jagodziński, J. Susini, M. Salomé : *Radiat. Phys. Chem.*, **93**, 117 (2013).
- 109) J. Baumann, C. Herzog, M. Spanier, D. Grötzsch, L. Lühl, K. Witte, A. Jonas, S. Günther, F. Förste, R. Hartmann, M. Huth, D. Kaok, D. Steigenhöfer, M. Krämer, T. Holz, R. Dietsch, L. Strüder, B. Kanngießler, I. Mantouvalou : *Anal. Chem.*, **89**, 1965 (2017).
- 110) J. Baumann, A. Jonas, R. Reusch, V. Szwedowski-Rammert, M. Spanier, D. Grötzsch, K. Bethke, B. Pollakowski-Herrmann, M. Krämer, T. Holz, R. Dietsch, I. Mantouvalou, B. Kanngießler : *Rev. Sci. Instrum.*, **91**, 016102 (2020).
- 111) Y. Kayser, J. Sä, J. Szlachetko : *Anal. Chem.*, **87**, 10815 (2015).
- 112) H. Golmojeh, MA. Zanjanchi, S. Sohrabnejad, J. Mazloom, P. Hojati-Talemi : *X-Ray Spectrom.*, **43**, 180 (2014).



『ぶんせき』再録集 vol. 1 出版のお知らせ

ぶんせき誌の過去記事の有効利用の一環として、『ぶんせき』再録集 vol. 1 が出版されました。2011 年から 2020 年まで、10 年間分の〈ミニファイル〉の記事が詰まっています。

下記 10 章からなり、それぞれ 12 から 14 の話題が集められています。

1. 実験器具に用いられる素材の特徴
2. 分析がかかわる資格
3. 顕微鏡と画像データ処理
4. 最新の web 文献検索データベース
5. ポータブル型分析装置
6. 分析化学と材料物性
7. 分析化学者のための多変量解析入門
8. 土壌分析
9. サンプルング
10. 前処理に必要な器具や装置の正しい使用法

本書はアマゾンオンデマンド出版サービスを利用して出版した書籍ですので、書店には並びません。アマゾンサイトからのネット注文のみとなりますので、ご注意ください。詳しくは「ぶんせき」誌ホームページをご確認ください。