

X線分析の進歩 第44集 (2013) 抜刷  
Advances in X-Ray Chemical Analysis, Japan, 44 (2013)

アグネ技術センター  
ISSN 0911-7806

## 2012年 X線分析関連文献総合報告

江場宏美, 国村伸祐, 篠田弘造, 永谷広久, 中野和彦, 保倉明子,  
松林信行, 森 良弘, 山本 孝

## X-Ray Analysis Literatures 2012

Hiromi EBA, Shinsuke KUNIMURA, Kozo SHINODA, Hirohisa NAGATANI,  
Kazuhiko NAKANO, Akiko HOKURA, Nobuyuki MATSUBAYASHI,  
Yoshihiro MORI and Takashi YAMAMOTO





## 2012年 X線分析関連文献総合報告

江場宏美<sup>\*1</sup>, 国村伸祐<sup>\*2</sup>, 篠田弘造<sup>\*3</sup>,  
永谷広久<sup>\*4</sup>, 中野和彦<sup>\*5</sup>, 保倉明子<sup>\*6</sup>,  
松林信行<sup>\*7</sup>, 森 良弘<sup>\*8</sup>, 山本 孝<sup>\*9</sup>.

### X-Ray Analysis Literatures 2012

Hiromi EBA<sup>\*1</sup>, Shinsuke KUNIMURA<sup>\*2</sup>, Kozo SHINODA<sup>\*3</sup>, Hirohisa NAGATANI<sup>\*4</sup>,  
Kazuhiko NAKANO<sup>\*5</sup>, Akiko HOKURA<sup>\*6</sup>, Nobuyuki MATSUBAYASHI<sup>\*7</sup>,  
Yoshihiro MORI<sup>\*8</sup> and Takashi YAMAMOTO<sup>\*9</sup>.

<sup>\*1</sup> Department of Chemistry and Energy Engineering, Faculty of Engineering, Tokyo City University

<sup>\*2</sup> Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, Tokyo University of Science

<sup>\*3</sup> Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University

<sup>\*4</sup> Faculty of Chemistry, Institute of Science and Engineering, Kanazawa University

<sup>\*5</sup> Japan Synchrotron Radiation Research Institute (JASRI)

<sup>\*6</sup> Department of Green and Sustainable Chemistry, School of Engineering, Tokyo Denki University

<sup>\*7</sup> National Institute of Advanced Industrial and Technology (AIST)

<sup>\*8</sup> Horiba, Ltd.

<sup>\*9</sup> Institute of Socio-Arts and Sciences, The University of Tokushima

1-1 Minamijosanjima-cho, Tokushima 770-8502, Japan

Corresponding author

(Received 29 January 2013, Accepted 29 January 2013)

The selected literatures about advances in X-ray analysis and X-ray analysis-related information published in 2012 were reviewed on the basis of analytical chemistry, physics, techniques, optics, instrumentation and so forth. The 18 kinds of academic journals including web-magazines, Japanese Industrial Standard (JIS), and websites of companies related with X-ray tools and/or X-ray apparatus were researched. The trend of publications related to X-ray analysis for each journal was overviewed, and some of noticeable literatures were commented.

**[Key words]** X-ray analysis, Literatures, 2012

2012年に出版されたX線分析に関連する文献および情報について、X線分析技術の発展に寄与し重要であると編集委員が選抜した文献を総説としてまとめた。調査対象はe-ジャーナル、webマガジンを含む学術誌18誌、制定された規格およびX線関連メーカーの新技術情報である。各雑誌について全体的な傾向および選抜したい

\*1 東京都市大学工学部エネルギー化学科

\*2 東京理科大学工学部工業化学科

\*3 東北大学多元物質科学研究所

\*4 金沢大学理工研究域物質化学系

\*5 公益財団法人高輝度光科学研究センター利用研究促進部門ナノ・フォレンジック・サイエンスグループ

\*6 東京電機大学工学部環境化学科

\*7 独立行政法人産業技術総合研究所計測フロンティア研究部門超分光システム開発研究グループ

\*8 株式会社堀場製作所開発本部アプリケーション開発センター

\*9 徳島大学大学院ソシオ・アーツ・アンド・サイエンス研究部

徳島市南常三島町1-1 〒770-8502

編集執筆幹事

くつかの論文に対して論評を記した。

[ キーワード ] 総合報告, 2012年, X線分析

## 1. はじめに

X線分析関連文献総合報告は,一年間のX線分光分析法や関連技術の進歩について,学術雑誌,e-ジャーナル,JIS規格から編集委員が重要であると選抜した文献を2011年度の総合報告で調査対象とした号以降に出版された文献について総説としてまとめたものである.X線関連メーカーのホームページに掲載されている技術レポートも,ウェブサイトを記し,2012年に更新されたタイトルの一部を紹介した.以下に,DOIについての説明,および本稿で使われる主な略称一覧を示す.

### DOIについて

一部の雑誌の文献リストにはDOI(Digital Object Identifier)名も付した.このDOI名をDOIシステム(<http://www.doi.org/>)に入力する,もしくは,本誌のPDF版ではDOI名をクリックすると,目的とする文献のWEBページにアクセスできる.

### 本稿で使われる主な略称一覧

EDSまたはEDX:エネルギー分散型X線分光,EPMA:電子プローブマイクロアナライザー,ESCA:X線光電子分光,EXAFS:広域X線吸収微細構造,GISAXS:斜入射小角X線散乱GIXS:斜入射X線散乱,NEXAFS:吸収端近傍X線吸収微細構造,PES:光電子分光,PIXE:粒子線励起X線発光分光,RIXS:共鳴非弾性X線散乱,SAXS:小角X線散乱,TXRF:全反射蛍光X線分光,XAFS:X線吸収微細構造,XANES:X線吸収端近傍構造,XAS:X線吸収分光,WAXS:X線広角散乱,XES:X線発光分光,XFEL:X線自由電子レーザー,XMCD:X線磁気円二色性分光,XPS:X線光電子分光,XRD:X線回折,XRF:蛍光X線分光,XRR:X線反射率,WDX:波長分散型X線分光

## 2. 調査結果

日本工業規格(JIS)(担当:山本 孝)

本年度のJISのX線分析に関する特記事項として,文献2)にて,表面化学分析法としてX線光電子スペクトルのバックグラウンド決定手順に関し,2005年に第一版として発行されたISO/TR18392を基として,技術的内容を変更して新規に作成されたものが挙げられる.この中ではサテライトX線ピークを取り除く方法,非弾性散乱電子を取り除く方法,電子スペクトルから非弾性散乱電子の影響を取り除く手順の有効性が簡潔に示され,特に定量分析のときに重要である非弾性散乱電子を取り除く方法に関しては一般的な積分アルゴリズムに基づくもの,電子の非弾性散乱断面積の基づくもの,非弾性散乱及び弾性散乱両方を考慮した3種類の方法を図示しながら解説するとともに,一般的に用いられない手順,表面の励起や光イオン化により生じた内殻空孔の影響,不均一物質のバックグラウンドの決定手法についても解説している.さらに本規格には標準報告書の一部ではないと断った上で,公表に至った経緯や規程項目の内容に関する解説,懸念事項も紹介されている.本規格では61件もの文献を引用し,詳細に一般的な手順およびその利用方法を紹介していることから必見に値する.それ以外に掲載された規格はいずれも日本画像医療システム工業会と日本規格協会が共同で原案を作成したものであり,医用放射線機器の用語及びその定義に関する規定<sup>1)</sup>,医療・診断用のX線装置に関する基礎安全及び基本性能に関する従来のJIS規格の改訂<sup>4,7)</sup>が主になされた.

\* 2012年1月~12月掲載規格

1) JIS Z 4005 医用放射線機器 定義した用語 1987-07-01 制定,012-03-01 改正,日本規格協会,日本画像医療システム工業会 規格概要 医用放射線機器の日本工業規格(JIS)に用いる主な用語及びその定義について規定(一部,医用電気機器を含む).

2) JIS K 0014 表面化学分析 X線光電子分析法 パツ

- クグラウンド決定の手順 制定年月日 2012-03-01, 日本規格協会 .
- 3) JIS Z 4752-2-6 医用画像部門における品質維持の評価及び日常試験方法 第2-6部: 不変性試験 医用X線CT装置 2001-06-01 制定, 2012-09-01 改正, 日本規格協会, 日本画像医療システム工業会 .
- 4) JIS Z 4751-2-44 医用X線CT装置 基礎安全及び基本性能 2004-06-25 制定, 2012-09-01 改正, 日本規格協会, 日本画像医療システム工業会 .
- 5) JIS T 0601-1-3:2012 医用電気機器 第1 - 3部: 基礎安全及び基本性能に関する一般要求事項 副通則: 診断用X線装置における放射線防護 2005-03-25 制定, 2012-09-01 改正, 日本規格協会, 日本画像医療システム工業会 .
- 6) JIS Z 4751-2-54 撮影・透視用X線装置 基礎安全及び基本性能 2012-10-01 制定, 日本規格協会, 日本画像医療システム工業会 .
- 7) JIS Z 4751-2-43 IVR用X線装置 基礎安全及び基本性能 2005-03-25 制定, 2012-10-01 改正, 日本規格協会, 日本画像医療システム工業会 .

日本鉄鋼協会関連雑誌 (担当: 山本 孝)

日本鉄鋼協会に関連する「鉄と鋼」および英文誌「ISIJ. Int.」誌に掲載されたX線分析関連の論文はそれぞれ4, 6報であり, 主な評価手法はXPS<sup>1, 7, 10)</sup>, 軟X線領域のXAFS<sup>2, 4)</sup>, EPMA<sup>2-4, 9)</sup>, SAX<sup>5)</sup>, SEM/EDX<sup>5)</sup>, X-CT<sup>6, 8)</sup> があった. またSEM/EDX, EPMA, XRDを評価手法として利用している報文が多数掲載されていた.

「鉄と鋼」誌に掲載された文献1)では, コークス製造用原料石炭, 実条件近い条件で製造したコークス中に含まれる窒素およびイオウ成分の化学形態分布をXPSにより検討している. 石炭中の窒素は主にピロール型 (30-35 mol%) やピリジン型 (45-61 mol%) で含まれており乾留後には炭素質と強く結合した四級型炭素 (39-61 mol%) に変化すること, イオウ成分は石炭中にはチオフェン型 (60-71 mol%), FeS<sub>2</sub> (9-14 mol%) およびアルキル型 (19-26 mol%) が含まれていたが, 乾留後にはほぼチオフェン型のみ (97-99

mol%) になることが示された. 文献2)では製鋼スラグによる模擬海中での硫化物吸着実験を行い, スラグ表面や溶液内で鉄と硫化物の非晶質化合物及びイオウが生成することをXAFS, EPMA, XRD解析により確認しており, 文献4)にてより詳細な解析を行うとともに, イオウ除去機構について論じている. また文献3)では, 著者らが開発した簡便な手法による浸炭処理を施したステンレス鋼の表面付近の組織変化を光学顕微鏡で, 組成変化をEPMAで観察し, そのメカニズムを議論している.

「ISIJ. Int.」誌に掲載されていたX線分析関連の研究は歪み解析<sup>6, 8)</sup>, 不動態膜<sup>7, 10)</sup> および介在物<sup>5)</sup> に関するものであった. 文献5)では低炭素非鉛快削鋼中の介在物の定量分析を実験室系装置によるSAXおよびシンクロトロン放射光及び二次元検出器を利用した極小角散乱実験により行っている. 短径6.9 μm, アスペクト比3.5-3.8の異方性のある大きい介在物が1.4%, 0.5 μmの球形の小さい介在物が0.2% あることを明らかにし, SEM/EDXの結果より介在物は主に岩塩型構造のMnS組成であることを示している. 文献6)では単色化されたシンクロトロン放射光を利用して炭素鋼の疲労亀裂の三次元構造をX線トモグラフィー法による評価を行った. 入射光のエネルギー, 検出器位置等の最適化により空間分解能1.3 μmを達成するとともに亀裂先端開口変位量測定にも活用し, 4次元観察を行っている. 文献7)ではオーステナイト鋼上に乾湿条件を繰り返したときに生じる不動態膜の成長過程をXPSにて詳細に検討している. 比較対象として相対湿度90%一定条件下で保持した条件, この2パターンに対してNaCl共存有無の合計4条件について実験を行っている. 乾湿繰り返した実験では初期にクロムが選択的に酸化されて不動態膜中のクロム濃度が増加し, 続いて薄い水層により鉄が選択的に溶解, この溶解種は乾燥条件下で水酸化物として表面に析出する結果, 膜中のクロム濃度が徐々に低下する機構を提案した. またNaClが共存する場合には鉄は塩化鉄種として溶出するので不動態膜中のクロム種の濃度が上昇することも提案し, さまざまな条件下での不動態膜の濃

度変化が説明された。

(鉄と鋼)

\* 98巻は2012年1月～12月掲載論文

- 1) 石炭中の窒素と硫黄の化学形態と乾留過程での分配 坪内直人, 望月友貴, 小野洋平, 上坊和弥, **98**, 161-169.
- 2) 製鋼スラグによる閉鎖性海域における硫化物イオンの低減 林 明夫, 渡辺哲哉, 金子諒子, 鷹野 明, 高橋克則, 宮田康人, 松尾章子, 山本民次, 井上 亮, 有山達郎, **98**, 207-214.
- 3) ステンレス鋼に対する簡易浸炭処理法 森園靖浩, 連川貞弘, 山室賢輝, **98**, 476-481.
- 4) 製鋼スラグによる海水中の硫化物イオンの低減機構 林 明夫, 浅岡 聡, 渡辺哲哉, 金子諒子, 高橋克則, 宮田康人, Kyunghoi Kim, 山本民次, 井上 亮, 有山達郎, **98**, 618-625.

(ISIJ Int.)

\* 52巻は2012年1月～12月掲載論文

- 1) Quantitative Analysis of Inclusions in Low Carbon Free Cutting Steel Using Small-angle X-ray and Neutron Scattering—Y. Oba, S. Koppoju, M. Ohnuma, Y. Kinjo, S. Morooka, Y. Tomota, J. Suzuki, D. Yamaguchi, S. Koizumi, M. Sato, T. Shiraga, **52**, 457-463.
- 2) High-resolution Observation of Steel Using X-ray Tomography Technique—H. Toda, F. Tomizato, F. Zeismann, Y. Motoyashiki-Besel, K. Uesugi, A. Takeuchi, Y. Suzuki, M. Kobayashi, A. Brueckner-Foit, **52**, 516-521.
- 3) Growth Process of Passive Films on Austenitic Stainless Steels under Wet-dry Cyclic Condition—R.-H. Jung, H. Tsuchiya, S. Fujimoto, **52**, 1356-1361.
- 4) Numerical Analysis of 3-D Microstructure of Coke Using Micro X-ray CT—K. Hiraki, Y. Yamazaki, T. Kanai, A. Uchida, Y. Saito, Y. Matsushita, H. Aoki, T. Miura, S. Nomura, H. Hayashizaki, **52**, 1966-1972.
- 5) Solubility of Fe in Al Rich Region of Al-Mg-Si System at 973 K—Y. Kamo, M. Ueda, K. Kawamura, T. Maruyama, **52**, 2083-2092.
- 6) Electrochemical Behaviour and Surface Analytical of

Welded Stainless Steel in the Room Temperature Simulated PWR Water—H. Luo, X. Li, C. Dong, Y. Hou, K. Xiao, X. Cheng, **52**, 2266-2272.

分析化学 (担当: 松林信行)

今回の調査対象期間に発行された分析化学2011年 Vol.60(12)から2012年 Vol.61(11)に掲載されたX線分析に関連する論文は5報であった。文献1)は硫化鉱物のバイオリーチング過程の鉱物残渣さのX線光電子分光法およびRaman分光法による中間体の同定と二次鉱物である塩基性硫酸第二鉄の同定, 走査型電子顕微鏡 - エネルギー分散型X線分析法 (SEM-EDX) による二次鉱物の生成順序の推定, および透過電子顕微鏡観察によるナノスケールの非結晶性二次鉱物の同定についての解説である。文献2)は開発した透過X線回折 (XRD) 用高温耐圧セルと, 高エネルギー放射光及び高速半導体ピクセル検出器の組み合わせた水熱反応過程の *in situ* 時分割計測システムの論文であり, 軽量コンクリート材料である結晶性ケイ酸カルシウムの生成過程に適用し, 反応中の構造変化や組成変化の解析を行っている。文献3)は高エネルギーX線と低エネルギーX線のデュアルエネルギー型X線検査装置を用いた覚醒剤 (メタンフェタミン) の自動判定システムについての論文であり, エネルギーの異なるX線の吸収差の違いを利用してメタンフェタミンと有機物, 無機物及び金属を迅速に識別できる可能性が示された。文献4)は, ポリキャピラリーX線レンズによる微小部蛍光X線分析装置により, アユの耳石中の元素マッピング分析及び耳石に含まれるSrの線分析を行った論文である。アユの耳石のSrの分布には回遊履歴が反映されており, 捕獲したアユのうちの人工放流したアユの割合と放流数を元に天然アユの遡上数を推定した。文献5)はエタノールで1wt%に希釈したイオン液体である1-ethyl-3-methylimidazolium acetateを絶縁性試料の走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察における帯電防止剤として用い, 微小領域における元素分析をエネルギー分散型X線分析 (EDX) で行った。絶縁性試料として火山灰を用いて, 従来の炭素薄膜を蒸着する帯

電防止法と同様に  $10\ \mu\text{m}^2$  の微小領域で粒子の元素組成の違いを判別することができたとしている。また、粒子径が  $10\ \mu\text{m}$  では帯電防止処理なしで鮮明な SEM 像が得られたが、 $20\ \mu\text{m}$  以上の粒子では帯電防止処理が必要であったとしている。帯電防止処理として従来の金属や炭素を試料に蒸着する方法に比べて希釈したイオン液体を少量滴下するだけで帯電防止処理ができるので非常に簡便になる。心配される SEM 内部の汚染も希釈イオン液体を微量に使用する限りにおいては問題にはならないとしている。

\* 60巻は2011年12月掲載論文、\* 61巻は2012年1月～11月掲載論文

1) 微生物による硫化鉱物の浸出反応における不動態化層の特性化 笹木圭子, **60**, 911-919.

[DOI: 10.2116/bunsekikagaku.60.911]

2) 水熱反応過程の *in situ* X 線計測技術の開発 菊間淳, 松野信也, **61**, 37-47.

[DOI: 10.2116/bunsekikagaku.61.37]

3) デュアルエネルギー型 X 線検査装置を用いるメタンフェタミン迅速判定の可能性 中野和彦, 水田 完, 山崎 良, 宮下広海, 片田 徹, 中村正巳, 青山繁俊, **61**, 605-611. [DOI: 10.2116/bunsekikagaku.61.605]

4) 微小部蛍光 X 線分析法によるアユの耳石中の Sr 分布解析 中澤 隆, 中野和彦, 恩地啓実, 浪田真由, 矢持 進, 辻 幸一, **61**, 637-642.

[DOI: 10.2116/bunsekikagaku.61.637]

5) 希釈イオン液体による絶縁性試料の SEM-EDX 分析 - 火山灰への応用 澤 龍, 今宿 晋, 河合 潤, 味喜大介, 東野 達, **61**, 947-951.

[DOI: 10.2116/bunsekikagaku.61.947]

#### Anal. Chem. (担当: 永谷広久)

X 線分析関連の報告は、各地の SR 施設を利用した XRF/XAS や XRD を分析手法として用いた研究が掲載されている。近年、多層膜や表面化学修飾された機能性材料などの不均一な深さ方向プロファイルを有する試料の角度分解 XPS による研究が盛んに行われている。放射光を利用した Constant Kinetic Energy (CKE)-

XPS に関する報告<sup>1)</sup>では、固定波長の光源に限定される研究室レベルの角度分解 XPS と比較して、深さ方向分析法としての高い優位性が示されている。CKE-XPS は、白色光源である放射光の特徴を利用し、測定対象元素ごとに異なるエネルギーの X 線を用いることで、試料表面から出てくる光電子の運動エネルギーが一定になるように測定する方法である。高分子薄膜試料では、表面の極近傍 ( $\geq 0.7\ \text{nm}$ ) に存在する複数の元素の化学状態を同じ深さ平面において定量的に測定することに成功しており、単分子層の化学状態分析や表面分子に関する高感度測定への応用が期待される。深さ方向分析では、酸化銅の多層膜試料について、ポリキャピラリーハーフレレンズを組み合わせた共焦点  $\mu$ -XRF 法の蛍光 XAFS への拡張による空間分解測定と試料の吸収による XAFS スペクトルの歪みを補正するアルゴリズムに関する研究が報告されている<sup>2)</sup>。また、銅の腐食過程を XRD で追跡した研究では、高速一次元検出器と CCD による測定結果を比較するとともに、SR 光による試料の放射線分解や発熱の影響についても簡単に議論されている<sup>3)</sup>。研究報告ではないが、遠隔地からインターネット経由のリモート操作で放射光を用いた XRF/XRD 測定や解析が行えるソフトウェアに関する記事も掲載されている<sup>4)</sup>。他にも、レーザー照射によって on/off した作動条件下の CdS フォトレジスタの XPS 解析<sup>5)</sup>、PIXE と PIGE を併用した堆積物中の石英粒の比較分析<sup>6)</sup>、高解像度 XRF による絵画の元素マッピング<sup>7)</sup>、イオン液体を用いた溶媒抽出系の溶存化学種<sup>8)</sup> や海底から引き上げられた考古試料<sup>9)</sup> の XAFS 解析など、様々な試料への応用例が報告されている。2号に掲載された総説では、2010年から2011年にかけて報告された X 線分光法に関する研究論文について、検出器や光学素子、測定法、応用例などが総合的にまとめられており参考になる<sup>10)</sup>。本総説の読者の方々には一読をお薦めする。

\* Vol 84 は 2012 年掲載論文

1) Chemical and Elemental Depth Profiling of Very Thin Organic Layers by Constant Kinetic Energy XPS: A New Synchrotron XPS Analysis Strategy—P.-L. Girard-

- Lauriault, T.Gross, A.Lippitz, W.E.S.Unger, **84**, 5984-5991. [DOI: 10.1021/ac300585q]
- 2) Reconstruction Procedure for 3D Micro X-ray Absorption Fine Structure—L.Lühl, I.Mantouvalou, W.Malzer, I.Schaumann, C.Vogt, O.Hahn, B.Kanngießer, **84**, 1907-1914. [DOI: 10.1021/ac202285d]
- 3) The Use of Synchrotron X-rays To Observe Copper Corrosion in Real Time—M.Dowsett, A.Adriaens, C.Martin, L.Bouchenoire, **84**, 4866-4872. [DOI: 10.1021/ac300457e]
- 4) Remote Internet Access to Advanced Analytical Facilities: A New Approach with Web-Based Services—N.Sherry, J.Qin, M.Suominen Fuller, Y.Xie, O.Mola, M.Bauer, N.S.McIntyre, D.Maxwell, D.Liu, E.Matias, C.Armstrong, **84**, 7283-7291. [DOI: 10.1021/ac301513b]
- 5) XPS Investigation of a CdS-Based Photoresistor under Working Conditions: Operando-XPS—H.Sezen, A.A.Rockett, S.Suzer, **84**, 2990-2994. [DOI: 10.1021/ac300220u]
- 6) Evaluation of Particle-Induced X-ray Emission and Particle-Induced X-ray Emission of Quartz Grains for Forensic Trace Sediment Analysis—M.J.Bailey, R.M.Morgan, P.Comini, S.Calusi, P.A.Bull, **84**, 2260-2267. [DOI: 10.1021/ac2028722]
- 7) High-Definition X-ray Fluorescence Elemental Mapping of Paintings—D.L.Howard, M.D.deJonge, D.Lau, D.Hay, M.Varcoe-Cocks, C.G.Ryan, R.Kirkham, G.Moorhead, D.Paterson, D.Thurrowgood, **84**, 3278-3286. [DOI: 10.1021/ac203462h]
- 8) Specific Cooperative Effect of a Macrocyclic Receptor for Metal Ion Transfer into an Ionic Liquid—H.Okamura, A.Ikeda-Ohno, T.Saito, N.Aoyagi, H.Naganawa, N.Hirayama, S.Umetani, H.Imura, K.Shimojo, **84**, 9332-9339. [DOI: 10.1021/ac302015h]
- 9) Ancient Wood of the Acqualadrono Rostrum: Materials History through Gas Chromatography / Mass Spectrometry and Sulfur X-ray Absorption Spectroscopy—P.Frank, F.Caruso, E.Caponetti, **84**, 4419-4428.

[DOI: 10.1021/ac3001258]

- 10) X-ray Spectrometry—K.Tsuji, K.Nakano, Y.Takahashi, K.Hayashi, C.-U.Ro, **84**, 636-668. [DOI: 10.1021/ac202871b]

#### Anal. Sci. (担当: 森 良弘)

例年 Analytical Sciences 誌はX線に関する論文が少なく、本期間内も5報だけであった。手法別に分類すると、XRDが2報、XASが2報、XRFが1報である。この中で一報取り上げるとすれば文献2)である(厳密にはX線化学分析ではないが)。タンパク質含有溶液と沈殿液、オイルをマイクロチャンネル内で混合して結晶を析出させ、結晶を液滴に保持させた状態でキャピラリーに移し、そのままX線回折像を得るという手法である。結晶の分離や固定といった作業が不要なので、将来的には結晶生成からXRD測定までの全工程を自動化できる可能性がある。

\* 27巻は2011年12月、28巻は2012年1月～12月掲載論文

- 1) Preparation and Evaluation of a Chrysotile Asbestos-containing Standard Material for Validating X-Ray Diffractometric Quantitation—T.Asahi, S.Kobayashi, K.Nakayama, T.Konya, G.Fujinawa, T.Nakamura, **27**, 1217. [DOI: 10.2116/analsci.27.1217]
- 2) X-ray Diffraction of Protein Crystal Grown in a Nano-liter Scale Droplet in a Microchannel and Evaluation of Its Applicability—M.Maeki, S.Yoshizuka, H.Yamaguchi, M.Kawamoto, K.Yamashita, H.Nakamura, M.Miyazaki, H.Maeda, **28**, 65. [DOI: 10.2116/analsci.28.65]
- 3) Methods of Determining Lead Speciation in Fly Ash by X-ray Absorption Fine-Structure Spectroscopy and a Sequential Extraction Procedure—A.Funatsuki, M.Takaoka, K.Oshita, N.Takeda, **28**, 481. [DOI: 10.2116/analsci.28.481]
- 4) Pore Size Dependent Behavior of Hydrated Ag<sup>+</sup> Ions Confined in Mesoporous MCM-41 Materials under Synchrotron X-ray Irradiation—K.Ito, K.Yoshida, S.Kittaka, T.Yamaguchi, **28**, 639. [DOI: 10.2116/analsci.28.639]
- 5) Evaluation on the Stability of Hg in ABS Disk CRM



during Measurements by Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometry—M.Ohata, T.Kidokoro, A. Hioki, **28**, 1105. [DOI: 10.2116/analsci.28.1105]

#### Anal. Chim. Acta (担当: 国村伸祐)

X線分析に関連する論文として原著論文13報, 総説2報の計15報が掲載された。XRFに関する論文としては, シンクロトロン放射光マイクロビームを用いて細胞内のプルトニウムを分析した報告<sup>1)</sup>, EDXRFによるエタノール燃料の分析に関する報告<sup>2)</sup>, ケモメトリックス支援EDXRFおよび散乱X線分析による土壌分析に関する報告<sup>3)</sup>があった。その他のX線分析法としては, 物質の性質を評価するための一つの手段としてXRD<sup>4-9)</sup>, XPS<sup>6,10,11)</sup>, XANES<sup>1,12)</sup>を用いた報告, Density-based spatial clustering of applications with noise (DBSCAN)アルゴリズムを改良し, X線マイクロトモグラフィーに応用した報告<sup>13)</sup>があった。また, 文献14)はドラッグデリバリーシステムの解析評価に関する総説であり, X線分析法についても触れられている。文献15)は原油中の金属や非金属を分析するための試料調製法に関する総説であり, 原油を分析するための手段としてX線分析法も紹介されている。

文献1)は, 放射光マイクロビームを用いてXRFイメージングを行い, <sup>242</sup>Puを曝露させた後のラット細胞内のプルトニウムの分布を調べ, さらにXANES測定を行った報告である。この報告では, プルトニウムは主に細胞質に局在することが示されており, 平均的大きさの細胞内のプルトニウムの検出下限として1.4 fg (1 μm<sup>2</sup>あたり2.9 × 10<sup>-20</sup> mol) が達成された。また, 単一細胞内の異なる場所で測定したXANESスペクトルの結果から, 測定ポイントごとにプルトニウムの物理化学的形態が異なることが示された。今後, 放射光マイクロビームを用いたXRFイメージングやXANESがプルトニウムの生体内での挙動を解明する手段として貢献することが期待される。文献2)は, EDXRFを利用してエタノール燃料中のCu, Fe, Ni, Znを分析した報告である。この報告では, 陽イオン交換クロマトグラフィー用ペーパーを用いた試料の予備濃

縮が行われており, これら四つの金属元素において12 ~ 15 μg/Lの検出下限が達成された。XRFによる液体試料の微量元素分析のためには試料の予備濃縮が非常に有効であり, このような分離濃縮技術とEDXRFを組み合わせることで, 簡便, 高感度な元素分析法が確立されることが期待される。

\* 711-757巻は2012年1月~12月掲載論文

- 1) Submicron hard X-ray fluorescence imaging of synthetic elements—M.P.Jensen, B.P.Aryal, D.Gorman-Lewis, T.Paunesku, B.Lai, S.Vogt, G.E.Woloschak, **722**, 21-28. [DOI: 10.1016/j.aca.2012.01.064]
- 2) Determination of copper, iron, nickel and zinc in ethanol fuel by energy dispersive X-ray fluorescence after pre-concentration on chromatography paper—L.S.G.Teixeira, E.S.Santos, L.S.Nunes, **722**, 29-33. [DOI: 10.1016/j.aca.2012.02.014]
- 3) Direct rapid analysis of trace bioavailable soil macronutrients by chemometrics-assisted energy dispersive X-ray fluorescence and scattering spectrometry—M.I.Kaniu, K.H.Angeyo, A.K.Mwala, M.J.Mangala, **729**, 21-25. [DOI: 10.1016/j.aca.2012.04.007]
- 4) Highly selective solid-phase extraction of trace Pd (II) by murexide functionalized halloysite nanotubes—R.Li, Q.He, Z.Hu, S.Zhang, L.Zhang, X.Chang, **713**, 136-144. [DOI: 10.1016/j.aca.2011.11.047]
- 5) A ratiometric fluorescence sensor for Be<sup>2+</sup> based on Beryllon II/layered double hydroxide ultrathin films—X.Ji, W.Shi, S.Zhang, M.Wei, D.G.Evans, X.Duan, **728**, 77-85. [DOI: 10.1016/j.aca.2012.04.001]
- 6) Parts per billion-level detection of benzene using SnO<sub>2</sub>/graphene nanocomposite composed of sub-6 nm SnO<sub>2</sub> nanoparticles — F.L.Meng, H.H.Li, L.T.Kong, J.Y.Liu, Z.Jin, W.Li, Y.Jia, J.H.Liu, X.J.Huang, **736**, 100-107. [DOI: 10.1016/j.aca.2012.05.044]
- 7) Nanogold-polyaniline-nanogold microspheres-functionalized molecular tags for sensitive electrochemical immunoassay of thyroid-stimulating hormone—Y. Cui, H.Chen, L.Hou, B.Zhang, B.Liu, G.Chen, D.Tang, **738**,

- 76-84. [DOI: 10.1016/j.aca.2012.06.013]
- 8) Zeolite A functionalized with copper nanoparticles and graphene oxide for simultaneous electrochemical determination of dopamine and ascorbic acid—P.He, W. Wang, L.Du, F.Dong, Y.Deng, T.Zhang, **739**, 25-30. [DOI: 10.1016/j.aca.2012.06.004]
- 9) A novel nonenzymatic sensor based on  $\text{LaNi}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_3$  modified electrode for hydrogen peroxide and glucose—Z.Zhang, S.Gu, Y.Ding, J.Jin, **745**, 112-117. [DOI: 10.1016/j.aca.2012.07.039]
- 10) Study on the application of reduced graphene oxide and multiwall carbon nanotubes hybrid materials for simultaneous determination of catechol, hydroquinone, p-cresol and nitrite—F.Hu, S.Chen, C.Wang, R.Yuan, D.Yuan, C.Wang, **724**, 40-46. [DOI: 10.1016/j.aca.2012.02.037]
- 11) Visible light induced photoelectrochemical biosensing based on oxygen-sensitive quantum dots—W.Wang, L. Bao, J.Lei, W.Tu, H.Ju, **744**, 33-38. [DOI: 10.1016/j.aca.2012.07.025]
- 12) Determination of trace elements in lithium niobate crystals by solid sampling and solution-based spectrometry methods—L.Bencs, K.György, M.Kardos, J.Osán, B.Alföldy, I.Varga, Z.Ajtony, N.Szoboszlai, Z.Stefánka, E. Széles, L.Kovács, **726**, 1-8. [DOI: 10.1016/j.aca.2012.03.013]
- 13) A density-based segmentation for 3D images, an application for X-ray micro-tomography—T.N.Tran, T.T. Nguyen, T.A.Willemsz, G.van Kessel, H.W.Frijlink, K. van der Voort Maarschalk, **725**, 14-21. [DOI: 10.1016/j.aca.2012.03.008]
- 14) An overview of the analytical characterization of nanostructured drug delivery systems: Towards green and sustainable pharmaceuticals: A review—C. Domingo, J. Saurina, **744**, 8-22. [DOI: 10.1016/j.aca.2012.07.010]
- 15) Sample preparation methods for subsequent determination of metals and non-metals in crude oil-A review—P.A. Mello, J.S.F.Pereira, M.F.Mesko, J.S.Barin, E.M.M.Flores, **746**, 15-36. [DOI: 10.1016/j.aca.2012.08.009]

**e-J. Surf. Sci. Nanotech.** (担当: 中野和彦)

本誌は、金属材料や半導体・磁性材料を分析対象としているため、分析手法としてはXRD, XPS, EPMA, X線吸収分光法が主である。とりわけ、2012年のe-J. Surf. Sci. Nanotech. 誌は、2012年7月に開催されたXAFS Theory Workshopの特集号が掲載されたことから、例年に比べてX線吸収分光に関する論文が多くなっている。以下で紹介する22報の論文のうち、印象に残った論文を挙げると、12)の論文では、光学・電子デバイス基板である酸化物表面に有機薄膜を固定化し、試料表面の化学状態をXPS及びNEXAFSにより測定している。測定試料として、サファイア単結晶基板をデシルホスホン酸(DPA)のエタノール溶液に浸して有機薄膜を作製し、評価を行った結果、固体のDPA分子とDPA分子膜のP 1s XPSスペクトルでは、その束縛エネルギーがほぼ等しかったこと、また、入射X線の角度を変化させて深さ方向の化学状態を観測し、C 1sのXPSスペクトル強度に変化が見られたことから、DPA分子がリン酸基を介して基板表面とイオン結合を形成し、かつアルキル鎖を上にして位置していると推測している。また論文14)では、電子収量XAFSにおいて、Auger電子の出射角度の違いにより検出深度が異なることを利用して深さ方向の情報を得るいわゆる深さ方向XAFSと、この手法を取り入れた深さ方向XMCD(X線磁気円二色性)を用いて、O/Ni/Cu(111)試料界面の分析を行っている。その結果、Ni層内部では通常の金属Niであったのに対し、Ni表面ではNiO層がわずかに形成されることを明らかにしている。

\* Vol.10は2012年掲載論文

- 1) An Investigation on the Usefulness and Performance of New Hot Working Tool Steel by Nitrocarburizing Process—M.L.Fares, M.Belaid, O.Chahaoui, H.Ghous, Y. Khelifaoui, **10**, 1-11. [DOI: 10.1380/ejsnt.2012.1]
- 2) XANES Analysis of Phthalocyanine Molecular Conductor—K. Takahashi, T. Konishi, T. Fujikawa, N. Hanasaki, N. Kawamura, M. Mizumaki, M. Matsuda, D.E.C. Yu, T. Naito, T. Inabe and H. Tajima, **10**, 92-96.

- [DOI: 10.1380/ejssnt.2012.92]
- 3) In Situ Observation of Magnetic Anisotropy Energy of Alternately Layered FeNi Thin Films—M. Sakamaki and K. Amemiya, **10**, 97-99.  
[DOI: 10.1380/ejssnt.2012.97]
- 4) Deposition of TaN Films by RF Sputtering and Their Barrier Properties in Cu/TaN/Dielectrics/Si MIS Structures—H. Tajima, H. Katsumata and S. Uekusa, **10**, 107-113. [DOI: 10.1380/ejssnt.2012.107]
- 5) Direct Imaging of Atomic Arrangement by Photoelectron Holography—H. Daimon, **10**, 169-174.  
[DOI: 10.1380/ejssnt.2012.169]
- 6) Preparation of Anatase-TiO<sub>2</sub> by Elevated-Temperature Deposition and Annealing in Oxygen Ambient—T. Tagawa and K. Nakamura, **10**, 186-189.  
[DOI: 10.1380/ejssnt.2012.186]
- 7) Electrical Properties of RF-Sputtered FeSix Films and Their Relationship to Phase Transition from  $\epsilon$ -FeSi to  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> during Post-Annealing—K. Hiehata, N. Kawabata and K. Nakamura, **10**, 190-193.  
[DOI: 10.1380/ejssnt.2012.190]
- 8) (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S Adsorption Behavior on Pd/Mg Thin Film Surface Studied by NEXAFS—K. Shirai, C. Tsukada, G. Kutluk, H. Namatame, M. Taniguchi and S. Yagi, **10**, 194-197. [DOI: 10.1380/ejssnt.2012.194]
- 9) Ethanol Sensor on Nano-crystalline LaFe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (0 ≤ x ≤ 1) Perovskite Oxides—D. T. A. Thu, H. T. Giang, G. H. Thai, N. N. Toan, **10**, 252-254.  
[DOI: 10.1380/ejssnt.2012.252]
- 10) Plasmon Losses in High-Energy X-Ray Photoemission Studied by Quantum Landau Formula—M. Kazama, H. Shinotsuka, Y. Ohori, T. Fujikawa, **10**, 331-334. [DOI: 10.1380/ejssnt.2012.331]
- 11) In-Situ XPS Measurement of Co Nanoparticles Fabricated by Gas Evaporation Method—T. Mizutani, S. Ogawa, C. Tsukada, K. Nakanishi, T. Ohta, S. Yagi, **10**, 351-354. [DOI: 10.1380/ejssnt.2012.351]
- 12) Immobilization of Alkyl Chain Molecules on Oxide Surface Using Phosphonic Acid as an Anchor—A. Narita, Y. Baba, T. Sekiguchi, I. Shimoyama, N. Hirao, T. Yaita, **10**, 367-373. [DOI: 10.1380/ejssnt.2012.367]
- 13) One-Step Synthesis of Metal-Encapsulated Carbon Nanotubes by Pulsed Arc Discharge in Water—K. Takekoshi, T. Kizu, S. Aikawa, E. Nishikawa, **10**, 414-416. [DOI: 10.1380/ejssnt.2012.414]
- 14) XAFS and XMCD Spectra at the Surface and Interface of Ultrathin Films Observed by the Depth-Resolved XAFS/XMCD Technique—K. Amemiya and M. Sakamaki, **10**, 521-524. [DOI: 10.1380/ejssnt.2012.521]
- 15) Structural Study of CdS Films Annealed in Oxidizing Atmosphere—J. P. Enríquez, G. I. Duharte, J. M. Acosta, J. A. R. Nava, L. A. Hernández, G. Pérez-Hernández, C. Ricardez-Jiménez, X. Mathew, N. R. Mathews, M. A. C. Alvarez and R. C. Valderrama, **10**, 542-548. [DOI: 10.1380/ejssnt.2012.542]
- 16) X-Ray Spectroscopic Studies of A-Site Ordered Perovskite LaMn<sub>3</sub>B<sub>4</sub>O<sub>12</sub> (B=V, Cr)—M. Mizumaki, T. Saito, T. Uozumi and Y. Shimakawa, **10**, 575-577.  
[DOI: 10.1380/ejssnt.2012.575]
- 17) X-Ray Absorption Spectroscopy and X-Ray Magnetic Circular Dichroism Studies of Transition-Metal-Codoped ZnO Nano-Particles—T. Kataoka, Y. Yamazaki, V. R. Singh, Y. Sakamoto, K. Ishigami, V. K. Verma, A. Fujimori, F. -H. Chang, H. -J. Lin, D. J. Huang, C. T. Chen, D. Asakura, T. Koide, A. Tanaka, D. Karmakar, S. K. Mandal, T. K. Nath and I. Dasgupta, **10**, 594-598. [DOI: 10.1380/ejssnt.2012.594]
- 18) What is the Origin for Peaks at the L<sub>3</sub> XANES Spectra of AgCl ?—T. Miyamoto, Y. Kitajima and K. Asakura, **10**, 609-612. [DOI: 10.1380/ejssnt.2012.609]
- 19) Local Structure Analysis of MgB<sub>2</sub> Thin Films by Polarized XAFS—M. Seo, T. Miyanaga, T. Kanno, K. Takeda, D. Hatanaka and M. Yoshizawa, **10**, 633-636.  
[DOI: 10.1380/ejssnt.2012.633]
- 20) Magnetic Properties and X-ray Absorption Fine-Structure Spectra of CoMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles—T.

Miyasaka, A. Kurokawa, H. Takeuchi, S. Yano, T. Yanoh, K. Onuma, T. Kondo, K. Miike and Y. Ichiyani, **10**, 643-646. [DOI: 10.1380/ejssnt.2012.643]

21) Local Structure Analysis of  $\text{Fe}_{83.3}\text{Si}_4\text{B}_8\text{P}_4\text{Cu}_{0.7}$  Nanocrystalline Alloy by XAFS—A. Oono, T. Miyanaga and T. Kubota, **10**, 651-654. [DOI: 10.1380/ejssnt.2012.651]

22) Multiple Scattering Approach to GaN:Gd  $L_3$ -Edge XANES — A. Koide and T. Fujikawa, D. Abe and S. Emura, **10**, 661-665. [DOI: 10.1380/ejssnt.2012.661]

#### IEEE Transactions on Semiconductor Manufacturing (担当: 森 良弘)

対象期間内でX線分析に関する論文は掲載されていなかった。ここ数年この状態が続いており、半導体産業においてX線分析の新アプリケーションが生まれなくなっていることが窺われる。

#### J. Anal. Atomic Spectrom. (担当: 森 良弘)

対象期間内のX線分析関連論文は34報、うち5報は総説なので、通常論文は29報であった。これらを実験手法別に分類すると、XRFが16報(うちTXRFが4報)、XASが10報、XASが8報などとなっている(一論文に複数の手法が用いられている場合はダブルカウントした)。また、29報中9報がマイクロビーム利用である。対象試料別に分類すると、歴史・考古関連が8報、工業が5報、バイオと環境がそれぞれ3報ずつであった。

興味深かった論文としては、まず文献14)が挙げられる。水溶液中のリン酸をモリブデン酸と反応させてモリブドリン酸として分離した後、EDXRFでMoのK線を測定することで原液のリン酸濃度を求めるという手法である。サンプル量1.5 mLの場合の検出下限値として2.8 ng/mLを達成している。重元素含有物質をサンプル中の軽元素と反応させ錯体等を作ってXRF分析することで軽元素の間接定量を行うという手法は、ここ数年のJAAS誌で何報か報告されている。軽元素が苦手というXRFの弱点を補完するこ

ういった前処理手法の更なる展開を期待したい。

また、先述のように歴史・考古関連資料の分析に関する興味深い論文も多かった。ここでは一報ずつは取り上げないが、対象物は、書類のインク<sup>3)</sup>、ステンドグラス<sup>4)</sup>、顔料<sup>6, 33)</sup>、ハーブシコード<sup>17)</sup>、青銅<sup>18)</sup>、ガラス<sup>21)</sup>、絵画<sup>27)</sup>と多岐にわたっている。非破壊で化学情報が得られしかもマイクロビームによりマッピングができるというX線分析の特徴が生かされている。今後もこういったアプリケーションにより、歴史・考古資料の解析や保全手段開発においてX線分析が活躍し続けるであろう。

\* Vol.26は2011年12月掲載論文、\* Vol.27は2012年掲載論文

1) Atomic spectrometry update. Industrial analysis: metals, chemicals and advanced materials —S. Carter, A. S. Fisher, P. S. Goodall, M. W. Hinds, S. Lancaster, S. Shore, **26**, 2319-2372. [DOI: 10.1039/C1JA90047A]

2) Determination of rare earth elements by spectroscopic techniques: a review —B. Zawisza, K. Pytlakowska, B. Feist, M. Polowniak, A. Kita, R. Sitko, **26**, 2373-2390. [DOI: 10.1039/C1JA10140D]

3) Combining XANES, ICP-AES, and SEM/EDS for the study of phytate chelating treatments used on iron gall ink damaged manuscripts —V. Rouchon, E. Pellizzi, M. Duranton, F. Vanmeert, K. Janssens, **26**, 2434-2441. [DOI: 10.1039/C1JA10185D]

4) Evaluation of manganese-bodies removal in historical stained glass windows via SR- $\mu$ -XANES/XRF and SR- $\mu$ -CT —S. Cagno, G. Nuyts, S. Bugani, K. de Vis, O. Schalm, J. Caen, L. Helfen, M. Cotte, P. Reischig, K. Janssens, **26**, 2442-2451. [DOI: 10.1039/C1JA10204D]

5) Parametrization of  $K\beta$ " and  $K\beta_{2,5}$  X-ray contributions in  $K\beta$  spectra of 3d transition metal compounds —S. Fazinia, L. Mandia, M. Kavè, I. Božičević, **26**, 2467-2476. [DOI: 10.1039/C1JA10176E]

6) Modified Naples yellow in Renaissance majolica: study of Pb-Sb-Zn and Pb-Sb-Fe ternary pyroantimonates by X-ray absorption spectroscopy —

- L. Cartechini, F. Rosi, C. Miliani, F. D'Acapito, B. G. Brunetti, A. Sgamellotti, **26**, 2500-2507. [DOI: 10.1039/C1JA10190K]
- 7) XRF-XANES characterization of deep ice core insoluble dust —A. Marcelli, D. Hampai, F. Giannone, M. Sala, V. Maggi, F. Marino, S. Pignotti, G. Cibin, **27**, 33-37. [DOI: 10.1039/C1JA10169B]
- 8) Atomic spectrometry update. Environmental analysis —O. T. Butler, W. R. L. Cairns, J. M. Cook, C. M. Davidson, **27**, 187-221. [DOI: 10.1039/C1JA90057A]
- 9) Theoretical calculations of the influence of resonant Raman scattering on the quantification of XRF spectrochemical analysis —H. J. Sánchez, M. C. Valentinuzzi, J. J. Leani, **27**, 232-238. [DOI: 10.1039/C1JA10219B]
- 10) A synchrotron radiation micro-X-ray absorption near edge structure study of sulfur speciation in human brain tumors—a methodological approach —M. Szczerbowska-Boruchowska, Z. Stegowski, M. Lankosz, M. Szpak, D. Adamek, **27**, 239-247. [DOI: 10.1039/C2JA10211K]
- 11) Reference-free quantification of particle-like surface contaminations by grazing incidence X-ray fluorescence analysis —F. Reinhardt, J. Osán, S. Török, A. E. Pap, M. Kolbe, B. Beckhoff, **27**, 248-255. [DOI: 10.1039/C2JA10286B]
- 12) Influence of the excitation energy on absorption effects in Total Reflection X-ray Fluorescence analysis —C. Hortrich, P. Kregsamer, S. Smolek, A. Maderitsch, P. Wobrauschek, R. Simon, A. Nutsch, M. Knoerr, C. Strel, **27**, 340-345. [DOI: 10.1039/C1JA10146C]
- 13) In-depth multi-technique characterization of chromium-silicon mixed oxides produced by reactive ion beam mixing of the Cr/Si interface —R. E. Galindo, N. Benito, D. Duday, G. G. Fuentes, N. Valle, P. Herrero, L. Vergara, V. Joco, O. Sanchez, A. Arranz, C. Palacio, **27**, 390-400. [DOI: 10.1039/C2JA10296J]
- 14) Directly suspended droplet microextraction combined with energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry to determine nano levels of phosphate in surface water —K. Pytlakowska, R. Sitko, **27**, 460-465. [DOI: 10.1039/C2JA10313C]
- 15) Atomic spectrometry update. Clinical and biological materials, foods and beverages —A. Taylor, M. P. Day, J. Marshall, M. Patriarca, M. White, **27**, 537-576. [DOI: 10.1039/C2JA90005J]
- 16) An interlaboratory comparison of bone lead measurements via K-shell X-ray fluorescence spectrometry: validation against inductively coupled plasma mass spectrometry —D. J. Bellis, A. C. Todd, P. J. Parsons, **27**, 595-603. [DOI: 10.1039/C2JA10369A]
- 17) Multianalytical approach for the authenticity of an eighteenth-century Pascal Taskin harpsichord —A. Le Gac, R. Estrompa, J. C. Frade, S. Pessanha, T. I. Madeira, A. Cardoso, L. Piorro, L. Dias, J. Mirão, A. Candeias, M. L. Carvalho, **27**, 626-643. [DOI: 10.1039/C2JA10226A]
- 18) Brass before bronze? Early copper-alloy metallurgy in China —X. Fan, G. Harbottle, Q. Gao, W. Zhou, Q. Gong, H. Wang, X. Yu, C. Wang, **27**, 821-826. [DOI: 10.1039/C2JA10257A]
- 19) Surface topography reconstruction by stereo-PIXE —E. G. Hatam, P. Pelicon, M. Lamehi-Rachti, P. Vavpetič, O. Kakuee, N. Grlj, M. Čekada, V. Fathollahi, **27**, 834-840. [DOI: 10.1039/C2JA10373G]
- 20) Selecting reference compounds for determining chemical speciation by X-ray absorption spectroscopy —C. Da Silva-Cadoux, L. Zanella, J.-F. Gaillard, **27**, 957-965. [DOI: 10.1039/C2JA10318D]
- 21) Synchrotron micro-XRF with Compound Refractive Lenses (CRLs) for tracing key elements on Portuguese glazed ceramics —A. Guilherme, G. Buzanich, M. Radtke, U. Reinholz, J. Coroado, J. M. F. Dos Santos, M. L. Carvalho, **27**, 966-974. [DOI: 10.1039/C2JA30030C]
- 22) Atomic spectrometry update. Elemental speciation —R. Clough, L. R. Drennan-Harris, C. F. Harrington, S.

- J. Hill, J. F. Tyson, **27**, 1185-1224.  
[DOI: 10.1039/C2JA90037H]
- 23) Characterization of ultra-shallow aluminum implants in silicon by grazing incidence and grazing emission X-ray fluorescence spectroscopy—P. Hönicke, Y. Kayser, B. Beckhoff, M. Müller, J.-Cl. Dousse, J. Hoszowska, S. H. Nowak, **27**, 1432-1438.  
[DOI: 10.1039/C2JA10385K]
- 24) Atomic spectrometry update—X-ray fluorescence spectrometry—M. West, A. T. Ellis, P. J. Potts, C. Strelis, C. Vanhoof, D. Wegrzynek, P. Wobrauschek, **27**, 1603-1644. [DOI: 10.1039/C2JA90045A]
- 25) Quantitative Zn speciation in zinc-containing steel-making wastes by X-ray absorption spectroscopy—L. Wang, X. Lu, X. Wei, Z. Jiang, S. Gu, Q. Gao, Y. Huang, **27**, 1667-1673. [DOI: 10.1039/C2JA30094J]
- 26) Determination of selenium by X-ray fluorescence spectrometry using dispersive solid-phase microextraction with multiwalled carbon nanotubes as solid sorbent—R. Skorek, E. Turek, B. Zawisza, E. Margui, I. Queralt, M. Stempin, P. Kucharski, R. Sitko, **27**, 1688-1693. [DOI: 10.1039/C2JA30179B]
- 27) Depth profiling reveals multiple paint layers of Louvre Renaissance paintings using non-invasive compact confocal micro-X-ray fluorescence—I. Reiche, K. Müller, M. Eveno, E. Itié, M. Menu, **27**, 1715-1724. [DOI: 10.1039/C2JA30157A]
- 28) Iron oxidation state in garnet from a subduction setting: a micro-XANES and electron microprobe (“flank method”) comparative study—E. Borfecchia, L. Mino, D. Gianolio, C. Groppo, N. Malaspina, G. Martinez-Criado, J. A. Sans, S. Poli, D. Castelli, C. Lamberti, **27**, 1725-1733. [DOI: 10.1039/C2JA30149K]
- 29) Nitrogen purged TXRF for the quantification of silver and palladium—M. Holtkamp, C. A. Wehe, F. Blaske, C. Holtschulte, M. Sperling, U. Karst, **27**, 1799-1802. [DOI: 10.1039/C2JA30117B]
- 30) Micro-X-ray absorption spectroscopy with compound refractive lenses—G. Buzanich, M. Radtke, U. Reinholz, H. Riesemeier, C. Strelis, **27**, 1803-1808.  
[DOI: 10.1039/C2JA30130J]
- 31) Impurities in multicrystalline silicon wafers for solar cells detected by synchrotron micro-beam X-ray fluorescence analysis—G. Buzanich, M. Radtke, U. Reinholz, H. Riesemeier, A. F. Thünemann, C. Strelis, **27**, 1875-1881. [DOI: 10.1039/C2JA30188A]
- 32) Cu K $\beta_{2,5}$  X-ray emission spectroscopy as a tool for characterization of monovalent copper compounds—J. R. Vegelius, K. O. Kvashnina, M. Klintenber, I. L. Soroka, S. M. Butorin, **27**, 1882-1888. [DOI: 10.1039/C2JA30095H]
- 33) Discoloration of the smalt pigment: experimental studies and ab initio calculations—I. Cianchetta, I. Colantoni, F. Talarico, F. d’Acapito, A. Trapananti, C. Maurizio, S. Fantacci, I. Davoli, **27**, 1941-1948.  
[DOI: 10.1039/C2JA30132F]
- 34) Precise measurement of low (<100 ppm) chlorine concentrations in submarine basaltic glass by electron microprobe—F. M. van der Zwan, J. Fietzke, C. W. Devey, **27**, 1966-1974. [DOI: 10.1039/C2JA30173C]
- J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.** (担当：保倉明子)  
X線に関連する文献は、XPSを中心に、XAS、XES、XAFSを合わせると、全体のほぼ8割となる。Vol. 185, Issue 8-9は、2012年9月14～15日に開催された“High Resolution Spectroscopies of Isolated Species: present and future directions” – HRSIS 2012(12th International Conference on Electron Spectroscopy and Structure, ICESS-12のサテライトミーティング)のプロシーディングス号であり、電子分光の分野で著名な T. Darrah Thomas 教授の80歳を祝う記念特集号である。本号は、この分野における幅広く種々のトピックスをカバーしており、若い研究者による次世代の電子分光研究も掲載されている。Vol. 185, Issue 10は、光電子顕微鏡(PEEM)、時間分解、ポンプ・プローブをキーワードにした特集号で、PEEMに関する総説および原著論文16報が掲載されている。

文献1) Be ~ Biにわたる42元素固体のオージェパラメータが掲載されている。これらの値は、オージェ電子の運動エネルギーと光電子結合エネルギーから算出されたもので、以前報告されていた光電子の結合エネルギー値に対して0.03 ~ 0.05 eV程度の修正を加えたものである。この際、結合エネルギーの「ものさし」として、Cu, Ag, Auの校正線から新たに求めたエネルギー基準を用いた。XPSでの化学状態分析において、この新しく推奨されるオージェパラメータの値は有効で、またコンパクトにまとまっているため、これらの元素を対象とする方には便利であると思われる。

文献2) 遷移金属酸化物は、構成元素を選択的に置換することによって、その特性を調整することができる重要な物質である。とくに酸化数の異なる元素で置換すると、酸素欠陥や配位数の変化を引き起こす。配位数の変化は、第一遷移金属のK吸収端XANESスペクトルにおけるプリエッジピークの強度変化を引き起こすが、同様にメインの吸収端においても大きな変化を及ぼす。 $\text{Ca}_2\text{Fe}_{2-x}\text{Ga}_x\text{O}_5$ ,  $\text{SrFe}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_{3-\delta}$ ,  $(\text{ZrO}_2)_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$  についての知見を示した。

文献3) 軟X線吸収スペクトル(NEXAFS)は有機薄膜のようなソフトマテリアルの組成分析に有効である。ALSのビームライン5.3.2.2では、直径240  $\mu\text{m}$ (最外輪帯幅25 nm)のゾーンプレートを集光素子に用い、サンプルを透過した光を光電子増倍管で検出する走査型透過X線顕微鏡システムを構築しており、NEXAFSにこの走査型透過X線顕微鏡と組み合わせることで、サブミクロンスケールの形態に対応させて組成分布を得ることができ、多くの物質系においてその特性化に成功している。一方で、いくつかの要因により生じる体系的なエラーが組成分析結果に不確かさをもたらしているが、それは通常無視されている。著者らはその誤差が小さくない(10%以上)であることを示し、それらを補正するシンプルな手法を実証した。この手法により、薄膜試料において、わずか数分、サブミクロンの空間分解能で、サブ%の精度で組成分析が行われた。さらにNEXAFS測定は、分子配向の異方性に感度が良いことで知られている。そこ

でリファレンスと比較して優先的な分子配向を抽出するための戦略を示した。この方法では、顕微鏡のゾーンプレート集光素子の点広がり関数により、空間分解能は100 nm以下へ向上した。

文献4) 中国元時代の景德鎮窯で創始された染付(青花)は磁器の加飾技法の1つで、白地に青(藍色)で文様を表したものである。この中国磁器の染付に使われていたコバルトブルー顔料の組成は、14世紀から17世紀の間に変化したことが知られている。このため主要な化学組成や微量元素組成は、磁器が製造された時代を確定するためのガイドラインとなる。最近、リスボン旧市街の調査で発見された染付の磁器片について、顔料に含まれるコバルトイオンの化学的な特性化を目的に研究を行なった。非破壊分析が可能な実験室の波長分散型の蛍光X線分析と放射光施設でのX線吸収分光法(XAS)と組み合わせることで、顔料の組成ならびにコバルトの形式的な価数・配位環境を明確にした。以前のEXAFS研究によれば、釉薬中の2価のコバルトイオンの配位数は、わずかに4以上であるとされるので、古代中国磁器片の染付の釉薬中のコバルトの1s吸収端の吸収端近傍の詳細な解析を行った。

プリエッジの特徴と吸収端の詳細について、結晶構造がよく知られている $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Co}_2\text{SiO}_4$ , コバルトベースの青顔料であるセルリアン(スズ酸コバルト)などのモデル化合物のXANESスペクトルと比較して議論された。その結果、得られた化学組成のデータは、美術史家によって中国磁器の様式から推定されていた製造年代(16世紀後期と17世紀中期、明時代)と一致した。また、スペクトル解析の結果、顔料の $\text{Co}^{2+}$ イオンの配位環境は四面体に近く、釉薬中での青の発色元素であることが示された。この四面体のコバルトイオンは、ケイ素リッチなガラス質マトリクスの中では、少ないながらもネットワークを構築する役目を持っている。一方で、平均の配位数が4以上になる要因としては、発色に寄与しない高配位数の偽八面体 $\text{Co}^{2+}$ イオンが、ケイ酸ネットワークの修飾部となって存在していると考えられる。

文献5)ドイツの計量標準研究機関であるPhysikalisch-Technische Bundesanstalt (PTB・物理工学研究所)は、ヘルムホルツセンターベルリン研究所(HZB,元はBESSY)と協力して630 MeVの電子蓄積リングMetrology Light Source (MLS)を構築した。この電子蓄積リングは、2008年4月から通常のユーザーによる操作で稼動しており、放射光を基盤にした計量学と技術開発を専用とする。スペクトル領域は、遠赤外線/テラヘルツ光、赤外線、紫外線、真空紫外線、極紫外線にわたる。

PTBにとって特に重要なのは、近赤外線から軟X線領域にわたる第一の放射線源標準としてのMLSの運転である。さらに、テラヘルツ光源を提供するため、MLSでは短いバンチ長で稼動する特別なモードを有する。このモードでは、コヒーレント放射が生じるため、遠赤外線/テラヘルツ光スペクトル領域において、ノーマルモードの運転と比較して高強度な光を提供することができる。現在までに、いくつかのビームラインが稼動しており、またアンジュレータービームライン1つ、放射光と検出器の校正用の偏向電磁石のビームライン、極紫外線の計測用ビームライン、いくつかの赤外線/テラヘルツ光ビームラインが構築中である。

\* Vol.184(11-12) ~ Vol.185(11)は2012年掲載論文

- 1) Recommended Auger parameters for 42 elemental solids C. J. Powell, **185**, 1-3.
- 2) Investigation of coordination changes in substituted transition-metal oxides by K-edge XANES: Beyond the pre-edge Michael W. Gaultois, John E. Greedan, Andrew P. Grosvenor, **184**, 192-195.
- 3) Quantitative compositional analysis of organic thin films using transmission NEXAFS spectroscopy in an X-ray microscope Brian A. Collins, Harald Ade, **185**, 119-128.
- 4) Status of the metrology light source R. Klein, R. Thornagel, G. Ulm, J. Feikes, G. Wüstefeld, **184**, 331-334.
- 5) A XANES study of cobalt speciation state in blue-

and-white glazes from 16th to 17th century Chinese porcelains M.O. Figueiredo, T.P. Silva, J.P. Veiga, **185**, 97-102.

#### J. Synchrotron Rad. (担当:江場宏美)

本雑誌はそのタイトルどおり、シンクロトロン放射光に関するテーマ全般を取り扱うが、X線分析関係以外の報告はほとんど目立たない。2012年に刊行されたVol.19(No.1~6)では、IR, UVと、メスバウアー法の分析に関する論文が数本あり、また分析以外のものとして生体試料の放射線治療に関する論文なども見つけることはできたが、X線分析のソサエティが圧倒的勢力を確立している論文誌である。Part 6(November 2012)には、2011年の12月にPhoton Factoryにおいて開催されたInternational Workshop on Improving Data Quality and Quantity for XAFS Experiments(Q2XAFS2011)の論文が10本掲載されている。その内訳は、測定法やデータ収集法に関するものが半分と、ビームライン・施設紹介的な内容が半分である。

本誌には1年間で合計120本程度の論文が掲載され、その5分の1は特定のビームラインの宣伝のごとく、それぞれの光学系やさまざまなX線分析用の測定システムの導入などに関する報告であった。ここではビームラインを限定せず汎用性を期待できる報告のみに注目し、興味深いものをピックアップする。新しい測定法や測定システムに関する報告は各種なされているが、まずはイメージングから。文献1)は考古学試料のXRFイメージングにおいて、2つの検出器を対称配置に設置して、表面形状の効果をキャンセルしたというもの。文献2)も2つの検出器を用いているのだが、直列に配置して投影画像(レントゲン写真)を撮像する。従来、画像を強調するために異なるエネルギーのX線で撮像した画像の差分をとる手法があるが、この実験では単色X線に高調波成分が入り込むことを逆手にとり、1回の露光で2つのエネルギーにおける像を得たというものである。今後、動的なイメージングへの拡張も期待できる。文献3)は動的なXRD



測定であり、機械的変形を加えながら、ナノフォーカスビームを照射してそのエネルギーをスキャンすることで、試料を動かすことなく逆空間マップの変化を観察したというものである。そのほか動的観察については、その場観察用の各種セルの作製や、セルに対応した分析装置の開発に関する報告が寄せられており、電気分解や化学反応による変化のXRD、XASや、表面のX線反射率測定に関する論文が掲載されている。また動的な熱分析、電気的測定や顕微法などの物理分析法をX線分析と複合させた装置の開発も各種報告されている。文献4)は作動距離が短く立体角の小さいミニチュア分光器を開発し、ダイヤモンドアンビル内で加圧された試料からの硬X線のXES測定に供した。文献5)もその場観察についてのものであるが、ここでの測定の目的はX線照射の影響を調べることであり、表面/界面にX線照射しながらケルビンプローブで電位をモニタする装置が導入された。X線照射に応じた非常に明瞭な電位変化が得られており、今後実際に表面/界面からのX線データと比較することで、面白い結果が得られるのではないかと期待できる。放射光による照射ダメージに対する問題意識は高く、ほかにも6本の論文が掲載されていた。文献6)は水熱ダイヤモンドアンビルセルを用いて、高温水溶液中のFeイオン種がX線照射効果により酸化還元する過程を、ED(エネルギー分散)XASによる吸収端シフトにより動的に観察した。文献7)は硬X線による有機物系材料へのダメージを、ラジカル吸収剤としてのフラーレンC<sub>60</sub>の添加により低減できるという報告である。

ここまでXAFSの論文を取り上げなかったが、特定の試料の分析にXAFS(QXAFS含む)を用いた結果の報告はとても多い。装置開発のものとして、文献8)は透過XAFS測定用の溶液セルに関する研究で、ミニチュアステップモーターを用いて厚さがサブマイクロン~の可変な液層を作ることによって、高いクオリティのスペクトルが得られたという。上述のとおりPart.6にはXAFSのデータ収集や解析に関する報告が寄せられているが、本誌全体の傾向としては、データ収集・解

析法や、理論的解釈についての論文は1年間で数本と少ない。9)は数種類のCd成分が混合した試料について、Cd L<sub>3</sub> 吸収端XANESをPLS(partial least-square)回帰分析により各成分に分けたというものである。以上に分類した論文以外には、ビームラインの挿入光源や、単色化・集光のための光学系に関する報告、また新しい検出器の開発や計数率・分解能の向上など、装置要素技術に関する報告が20件ほど寄せられていた。なお、分析結果の報告に主眼を置く論文は、ナノ物質、機能材料、生体系など様々な試料を対象とし、20件超掲載されていた。

- 1) Dual-detector X-ray fluorescence imaging of ancient artifacts with surface relief—D.-M.Smilgies, J.A. Powers, D.H.Bilderback, R.E.Thorne, **19**, 547-550.  
[DOI: 10.1107/S0909049512021164]
- 2) Single-exposure dual-energy-subtraction X-ray imaging using a synchrotron source—R.P.Carnibella, A.Fouras, M.J.Kitchen, **19**, 954-959.  
[DOI:10.1107/S0909049512033900]
- 3) In situ three-dimensional reciprocal-space mapping during mechanical deformation—T.W.Cornelius, A.Davydok, V.L.R. Jacques, R.Grifone, T.Schüllli, M.-I.Richard, G.Beutier, M.Verdier, T.H.Metzger, U.Pietsch, O.Thomas, **19**, 688-694.  
[DOI:10.1107/S0909049512023758]
- 4) A miniature X-ray emission spectrometer (miniXES) for high-pressure studies in a diamond anvil cell—J.I.Pacold, J. A.Bradley, B.A.Mattern, M.J.Lipp, G.T.Seidler, P.Chow, Y.Xiao, E.Rod, B.Rusthoven, J.Quintana, **19**, 245-251.  
[DOI:10.1107/S0909049511056081]
- 5) A scanning Kelvin probe for synchrotron investigations: the in situ detection of radiation-induced potential changes—B.Salgin, D.Vogel, D.Pontoni, H.Schröder, B.Schönberger, M.Stratmann, H.Reichert and M.Rohwerder, **19**, 48-53.  
[DOI:10.1107/S0909049511047066]
- 6) Monitoring synchrotron X-ray-induced radiolysis

effects on metal (Fe, W) ions in high-temperature aqueous fluids—R.A.Mayanovic, A.J.Anderson, H.A. N.Dharmagunawardhane, S.Pascarelli, G.Aquilanti, **19**, 797-805. [DOI:10.1107/S0909049512029093]

7) Hybrid materials with an increased resistance to hard X-rays using fullerenes as radical sponges—A.Pinna, L.Malfatti, M.Piccinini, P.Falcaro, P.Innocenzi, **19**, 586-590. [DOI:10.1107/S0909049512012848]

8) A variable ultra-short-pathlength solution cell for XAFS transmission spectroscopy of light elements—J. L.Fulton, M.Balasubramanian, V.-T.Pham, G.S. Deverman, **19**, 949-953. [DOI:10.1107/S090904951203806X]

9) Solid-phase cadmium speciation in soil using  $L_3$ -edge XANES spectroscopy with partial least-squares regression—N. Siebers, J. Kruse, K.-U. Eckhardt, Y. Hu, P. Leinweber, **19**, 579-585. [DOI:10.1107/S0909049512021371]

#### Phys. Rev. B (担当：篠田弘造)

2011年12月(Vol.84, Issue 21)から2012年11月(Vol.86, Issue 20)までの1年間, Physical Review BにはX線に関係する論文は407報あった。そのうち, X線回折(XRD)を扱ったものは224報と最も多く, 全体の半数以上となっている。論文数でX線回折に次いで多いのはX線吸収分光(XAS)関連(142報), 続いて光電子分光(XPS)関連(67報), X線散乱関連(弾性・非弾性含め49報)となっている。

XRDを扱う論文224報のうち156報あるX線回折主体の論文では, 半導体材料あるいはその素材を対象とするものがほとんどで, 温度あるいは圧力の関数としての結晶相変化や結晶構造パラメータ変化を調べるものが圧倒的に多い。利用X線源別でみると実験室系99報, 放射光92報となっており, 双方を利用したものは12報と少ない。放射光利用XRDを単独で適用された場合は, 92報中60報が他の分析手法の併用がなく単独での利用となっており, 放射光利用XRDをあえてSXRD(Synchrotron X-Ray Diffraction)と呼んで

いる場合もある<sup>1-3)</sup>。適用目的は高輝度の特長を活かした温度依存性(低温, 高温)や高圧環境下および圧力依存性の調査が多いが, 材料に対する力学的評価に適用する例も何件が見られた。たとえば, 基板上に作製した $\text{In}_2\text{O}_3$ 配向薄膜のin-planeおよびout-of-plane方向に対する結晶面間隔の精密測定からPoisson比を求めるもの<sup>4)</sup>, ナノ結晶からなるコバルトおよびニッケル金属の応力歪みを*in situ* 2次元透過デバイリング測定により求めたもの<sup>5)</sup>などである。論文5)においてはさらに, 引っ張り試験前後のgrain size分布変化を超小角X線散乱(USAXS, Ultra-Small Angle X-ray Scattering)を用いて測定し, 力学特性との関連についても考察している。一方, 実験室系XRDを単独で分析・解析に利用する研究に関する論文は極めて少なく, 他のX線をはじめ中性子線や電子線等の分析手法を適用するための準備段階での使用が多い。放射光利用XRDに限らず他の分析手法と組み合わせ用いられる実験室系XRDは, 試料の結晶相純度の確認等予備実験・補助実験的な使用がほとんどである。なお, X線回折という手法自体が他の分析手法と比べてあまりに一般化しているからか, 実験条件や解析条件の詳細を省略している論文も目立った。

XAS関連ではすべて放射光利用となっているが, XPS関連では軟X線源を用いる場合にはAl  $K\alpha$  やMg  $K\alpha$  を線源とする実験室系の適用は比較的多い。ただし, 軟X線を用いる場合でも, 照射X線のエネルギー依存性の情報を求める場合には複数の異なるエネルギーの軟X線源が必要となることから, 必ず放射光が利用されている。試料表面から比較的深部にわたる情報が必要な硬X線利用XPSにおいては, すべて放射光利用であった。XPSとしては珍しい適用例に*in situ* XPS測定を扱ったものが1報あった<sup>6)</sup>。ここでは, 単層カーボンナノチューブを作製する際に用いられる,  $\text{SiO}_2$ 基板上のCo触媒膜を真空加熱したときの状態変化を追跡するために利用している。

分野別にみると, 磁性材料を扱う論文は93報あったが, XAS(特にXANES)およびXMCD, XMLDを適用するケースが多く, XMCD, XMLD関連としては

全論文数49報のうち32報と3分の2が磁性材料関係の研究で用いられたものであり、磁性関連全体としても3分の1を占める重要な分析手法となっている。構造・相変態を扱う論文(85報)では、XRDを用いたものが大部分を占めている。一方、この分野における分光適用の大部分はXASであるが、単独で用いられることはほとんどない。電子状態分析関連(83報)ではXRDの適用例は少なく、XAS(XANES)の適用が47報、XPSの適用が18報となっている。RIXSをはじめとするscattering関連の適用は全49報のうち20報であり、すべて非弾性散乱を利用したものである。XESとその他emission関連の適用は7報と少ないが、全体(15報)の半数近くを占めている。表面関連の論文(72報)のうち表面物理関連は48報、半導体物質の表面関連は24報となっていた。特徴としては、斜入射X線回折(GIXD)を含むXRD、XASおよびXPSを組み合わせて適用するケースが多かった。XPS関連論文44報のうち半数の23報が表面分析を主体とする研究で扱われたものである。XRRの適用例は、この分野に対しては意外に少なく7報であるが、全19報に対する比率としては多いといえる。

最後に、特徴ある研究例をいくつか挙げる。XASとXESを組み合わせて電子状態分析を行う研究はいくつか見られたが、興味深い研究対象としてH<sub>2</sub>OおよびD<sub>2</sub>O中の水素結合を選び、OK吸収端における蛍光収量XASとXESを組み合わせて議論した報告例があった<sup>7)</sup>。純粋なH<sub>2</sub>O、D<sub>2</sub>Oとその希薄アセトニトリル溶液について、その液体マイクロジェットを測定試料として、OK端XASおよび異なる励起エネルギーに対するOK端XES測定を実施し、その違いを示す詳細なスペクトルデータを提供した。それらのデータに対する理論的な議論のきっかけになって欲しいと著者は述べている。H<sub>2</sub>Oに関連する研究例としてもうひとつ、XASスペクトルおよび非共鳴非弾性X線散乱(NRIXS, NonResonant Inelastic X-ray Scattering)スペクトルの理論計算に関するものを挙げる<sup>8)</sup>。水は最も基本的な物質のひとつであるが、未だにX線分析手法の研究対象となりうるという点において非常に

興味深い。

\* Vol.84は2011年12月、Vol.85, 86は2012年掲載論文

- 1) Temperature-dependent competing deformation mechanisms in nanocrystalline metals—Y. M. Wang, R. T. Ott, M. F. Besser, A. V. Hamza, **85**, 144122. [DOI: 10.1103/PhysRevB.85.144122]
- 2) Structural coherence and ferroelectric order in nanosized multiferroic YMnO<sub>3</sub>—S. Tripathi, V. Petkov, S. M. Selbach, K. Bergum, M.-A. Einarsrud, T. Grande, Y. Ren, **86**, 94101. [DOI: 10.1103/PhysRevB.86.094101]
- 3) Antiferrodistortive phase transition in pseudorhombohedral (Pb<sub>0.94</sub>Sr<sub>0.06</sub>)(Zr<sub>0.550</sub>Ti<sub>0.450</sub>)O<sub>3</sub>: A combined synchrotron x-ray and neutron powder diffraction study—R.S. Solanki, S.K.Mishra, A.Senyshyn, I.Ishii, C.Moriyoshi, T. Suzuki, Y.Kuroiwa, D.Pandey, **86**, 174117. [DOI: 10.1103/PhysRevB.86.174117]
- 4) Determination of the Poisson ratio of (001) and (111) oriented thin films of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by synchrotron-based x-ray diffraction—K.H.Zhang, A.Regoutz, R.G.Palgrave, D.J. Payne, R.G.Egdell, A.Walsh, S.P.Collins, D.Wermeille, R.A.Cowley, **84**, 233301. [DOI: 10.1103/PhysRevB.84.233301]
- 5) Controlling factors in tensile deformation of nanocrystalline cobalt and nickel—Y. M. Wang, R. T. Ott, T. van Buuren, T.M.Willey, M.M.Biener, A.V.Hamza, **85**, 14101. [DOI: 10.1103/PhysRevB.85.014101]
- 6) Highly chiral-selective growth of single-walled carbon nanotubes with a simple monometallic Co catalyst—M. Fouquet, B.C.Bayer, S.Esconjauregui, R.Blume, J.H. Warner, S.Hofmann, R. Schlögl, C.Thomsen, J.Robertson, **85**, 235411. [DOI: 10.1103/PhysRevB.85.235411]
- 7) X-ray emission from pure and dilute H<sub>2</sub>O and D<sub>2</sub>O in a liquid microjet: Hydrogen bonds and nuclear dynamics—K.M.Lange, M.Soldatov, R.Golnak, M.Gotz, N.Engel, R. Könnicke, J.-E.Rubensson, E.F.Aziz, **85**, 155104. [DOI: 10.1103/PhysRevB.85.155104]
- 8) Theoretical optical and x-ray spectra of liquid and solid

H<sub>2</sub>O—J.Vinson, J.J.Kas, F.D.Vila, J.J.Rehr, E.L.Shirley, **85**, 45101. [DOI: 10.1103/PhysRevB.85.045101]

**Phys. Rev. Lett.** (担当: 江場宏美)

本誌にはX線分析に関係のある論文がこの一年間で150報程度掲載された。そのうち100報以上が結晶構造や磁気構造、電子状態、相転移など、物性研究のためにX線分析手法を用いた結果の報告であった。うち半分以上がXRDとX線散乱を手法とするもので(共鳴効果を利用するものも多い)、そのほかにXMCDやXPS (PES: Photoemission spectroscopy), XAS, そして今年にはX線光子相関法(X-ray Photon Correlation Spectroscopy: XPCS)の報告も数件見られた。XRFやXESの利用は非常に少なかった。これらの論文はいわゆる物性物理の側面であるが本誌は物理学全般の基礎的な研究を対象としており、X線物理としての光源系や物質との相互作用についての理論的立場の研究も多く掲載されていて、新しい分析手法や装置に発展する可能性を期待できる。特にここにきてXFELが現実のものとなったことで、新しいサイエンスが開かれつつある。XFELの光源関連の論文が10本程度報告されたほか、超高輝度光と物質との強い相互作用による現象を報告した論文が目立った。文献5)はXFELを用いて、低分子について2光子による光電子分光を行い、二重内殻励起状態について調べた。文献8)は、XFELの照射によりAlのK吸収端より低エネルギーの励起でK $\alpha$ 線を発生するというもの。これは同一原子の多光子連続吸収により複数のL殻ホールを生成させ、その後K殻電子をこのホールに共鳴的に励起することでK $\alpha$ 線の発生につながるという。一方、高輝度により試料自体が変化してしまう例も多く、その動的過程を積極的に観察するという報告もいくつかあった。たとえば7)はXFELからのパルスX線をグラフィイトに照射して加熱し、相変化を起こさせると同時にXRDと散漫散乱を観測して、超高速(数十fs)での変化を観察したというものであった。動的観察についてはいろいろな工夫が報告されており、1)では、テーブルトップレーザーを用いて試料のレーザー加熱とホ

ルミウムターゲットからのX線発生を同時に行い、このX線によるXANESスペクトルの時分割測定によりドラステックな変化を観察した。文献4)は、ポンプローブ分光において、ノイズを活用することで、パルス幅よりも短い時間の動的観測を可能にしたという。ほかに、分析法の開発についての報告として、3)は格子型干渉計を用いたイメージングについてのもので、従来は実空間のイメージングに使う方法であるが、“超”小角X線散乱の分布を取得する方法を提案し、実空間と逆空間のイメージを同時に得られるようにした。最後に、理論的な色合いの濃い報告として、文献2)はCeFe<sub>2</sub>のCe L<sub>3</sub> XASの起源について、共鳴X線散乱により内殻空孔効果を調べ、このスペクトルが4f軌道の混合原子価を起源とするものであり、5dバンド構造によるものではないことを示した。6)は、エタンを塩素置換したクロロエタンについてXPSを測定し、Clの結合したCとCH<sub>3</sub>のCについてのC1s強度の比をとって励起エネルギーに対してプロットすると、EXAFSに類似した振動が現れるというもの。この現象は脱出電子の多重散乱として解釈された。論文に掲載されたデータを見ると、この振動の振幅(C<sub>Cl</sub>/C<sub>H</sub>比の1からのずれ)はかなり大きく、XPSを用いて定量分析をする際に考慮が必要であることを示している。同時に、新しい分析手法が開ける可能性を感じさせる興味深い報告である。

\* Vol.107は2011年12月掲載論文、\* Vol.108, 109は2012年掲載論文

1) Unraveling the solid-liquid-vapor phase transition dynamics at the atomic level with ultrafast X-ray absorption near-edge spectroscopy—F.Dorchies, A.Lévy, C.Goyon, P.Combis, D.Descamps, C.Fourment, M.Harmand, S.Hulin, P.M.Leguay, S.Petit, O.Peyrusse, J.J.Santos, **107**, 245006.

[DOI:10.1103/PhysRevLett.107.245006]

2) Single impurity anderson model versus density functional theory for describing Ce L<sub>3</sub> X-ray absorption spectra of CeFe<sub>2</sub>: Resolution of a recent controversy—A.Kotani, K.O.Kvashnina, P.Glatzel, J.C.Parlebas, G.Schmerber,

108, 036403. [DOI: 10.1103/PhysRevLett.108.036403]  
 3) Imaging the ultrasmall-angle X-ray scattering distribution with grating interferometry—P.Modregger, F.Scattarella, B.R.Pinzer, C.David, R.Bellotti, M.Stampanoni, **108**, 048101.

[DOI: 10.1103/PhysRevLett.108.048101]

4) Noisy optical pulses enhance the temporal resolution of pump-probe spectroscopy—K.Meyer, C.Ott, P.Raith, A.Kaldun, Y.Jiang, A.Senftleben, M.Kurka, R.Moshhammer, J.Ullrich, T.Pfeifer, **108**, 098302.

[DOI: 10.1103/PhysRevLett.108.098302]

5) Experimental verification of the chemical sensitivity of two-site double core-hole states formed by an X-ray free-electron laser—P.Salén, P.van der Meulen, H.T.Schmidt, R.D.Thomas, M.Larsson, R.Feifel, M.N.Piancastelli, L.Fang, B.Murphy, T.Osipov, N.Berrah, E.Kukk, K.Ueda, J.D.Bozek, C.Bostedt, S.Wada, R.Richter, V.Feyer, K.C.Prince, **108**, 153003.

[DOI: 10.1103/PhysRevLett.108.153003]

6) Nonstoichiometric intensities in core photoelectron spectroscopy—J.Söderström, N.Mårtensson, O.Travnikova, M.Patanen, C.Miron, L.J.Sæthre, K.J.Børve, J.J.Rehr, J.J.Kas, F.D.Vila, T.D.Thomas, S.Svensson, **108**, 193005.

[DOI: 10.1103/PhysRevLett.108.193005]

7) Ultrafast transitions from solid to liquid and plasma states of graphite induced by X-ray free-electron laser pulses—S.P.Hau-Riege, A.Graf, T.Döppner, R.A.London, J.Krzywinski, C.Fortmann, S.H.Glenzer, M.Frank, K.Sokolowski-Tinten, M.Messerschmidt, C.Bostedt, S.Schorb, J.A.Bradley, A.Lutman, D.Rolles, A.Rudenko, B.Rudek, **108**, 217402.

[DOI: 10.1103/PhysRevLett.108.217402]

8) Resonant  $K\alpha$  spectroscopy of solid-density aluminum plasmas—B.I.Cho, K.Engelhorn, S.M.Vinko, H.-K.Chung, O.Circosta, D.S.Rackstraw, R.W.Falcone, C.R.D.Brown, T.Burian, J.Chalupský, C.Graves, V.Hájková, A.Higginbotham, L.Juha, J.Krzywinski, H.J.Lee,

M.Messersmidt, C.Murphy, Y.Ping, N.Rohringer, A.Scherz, W.Schlotter, S.Toleikis, J.J.Turner, L.Vysin, T.Wang, B.Wu, U.Zastrau, D.Zhu, R.W.Lee, B.Nagler, J.S.Wark, P.A.Heimann, **109**, 245003.

[DOI:10.1103/PhysRevLett.109.245003]

#### Powder Diffraction (担当: 松林信行)

2010年より調査対象雑誌に加わった Powder Diffraction は The International Centre for Diffraction Data(ICDD)が1986年3月に創刊した粉末X線回折を使った材料のキャラクタリゼーションにフォーカスした雑誌で、2012年から Cambridge University Press が発行者となったが、編集は引き続き ICDD が行い、これまでと同様に、基本的に年4冊季刊で3月6月9月12月に発行されている。例年どおり6月号は前年の第60回デンバーX線会議(蛍光X線およびX線回折についての国際会議)の特集号になっている。オンラインは Cambridge Journals Online (CJO), に移行され、このため DOI が変更された。2012年末にはバックナンバーが創刊号から入手できるようになるとのことである。投稿に関しても ScholarOnet (<http://mc.manuscriptcentral.com/pdj>) によるオンライン投稿になった。

2011年 Vol.26(4) から 2012年 Vol.27(4) まで5冊と特別号として1冊が発行され、原著論文は総数55報で内訳は TECHNICAL ARTICLES 36報と NEW DIFFRACTION DATA 15報, Powder Diffraction Software 4報であった。他に International Report として国際会議の報告その他の論文が16報, 報告されている。長年 ICDD に貢献してきた Messick<sup>1)</sup>がまとめた1930年代からの ICDD についての歴史論文は、X線回折の歴史を知る上で一読の価値はある。

手法別にみるとソフトウェア, 5件, Powder Diffraction 関連が45件, 中性子回折, 1件, XAFS, 2件, XRF, 5件であった(重複あり)。このうち, ソフトウェア, 5件, リートベルト解析を行ったもの, 19件, 放射光を利用したもの, 6件であった。これらのうち, 粉末X線回折の新規データの取得としてだけでなく, 測

定装置 ,データ解析の手法などで興味深いと思われるもの9報を独断でセレクトした .

粉末X線回折の論文のうち ,リートベルト解析により原子座標を含めた構造決定まで行った論文の割合が増えているように思われる . Altomare ら<sup>2)</sup>が紹介しているEXPO2011のようなソフトウェアの進歩によりほぼ自動で解析可能になったことが大きいであろう . Urushihara ら<sup>3)</sup>は  $\text{Ca}_{1-x/2}\text{AlSi}(\text{N}_{3-x}\text{O}_x):\text{Eu}^{2+}$  ( $x\sim 0.11$ )の構造と電子密度分布について粉末X線回折とTEMに装備したEDX (energy dispersive X-ray analyzer)とEELS (electron energy loss spectrometer)を用いて , 詳細に解析した . リートベルト解析によって得られた構造と最大エントロピー法に基づくパターンフィッティング (Maximum-entropy methods-based pattern fitting)によって得られた電子分布と比較して ,得られた構造の信頼性を確認している .

Ohmori ら<sup>4)</sup>はポリキャピラリーとX線CCDと2次元分散デバイスを用いた波長分散型分光器を用いた投影型元素マッピングシステムを提案した . 現状は , 分解能が低く 鉄とクロムなど隣接元素の分離は難しいようであるが , CCDに代えてエネルギー分散型の2次元検出器を用いることにより分解能の向上を図る予定とのことである . 蛍光X線分析を用いたマッピングはマイクロフォーカスしたX線を試料上でスキャンすることにより得られていたが , 投影型で全体を一度に測定できるようになれば測定時間の短縮だけでなく応用分野も広がるであろう .

Schmeling ら<sup>5)</sup>は National Aeronautics and Space Administration (NASA)の Genesis 計画において宇宙空間で854日間太陽風に曝された捕集器 (シリコン , サファイアの清浄基盤)に回収時のアクシデントにより付着した表面汚染物質除去のための洗浄法による表面残渣の違いを全反射蛍光X線分析により評価した . 塩酸およびフッ酸による酸処理と炭酸ガススノーによる洗浄を比較して 表面汚染をマイルドに除去するためには炭酸ガススノーの方が効果的であるとしている . Haugh ら<sup>6)</sup>は National Institute of Standards and Technology (NIST)の標準にトレーサブルな放射線源とド

イツの放射光施設のPhysikalische Technische Bundestalt (PTB)のビームラインを使用して校正したフォトダイオードにより校正した安定な高エネルギー X線源と中分解能X線源を用いて , X線カメラに使用されるイメージングセンサーの0.5-115 keVの広いエネルギー範囲にわたる強度校正法を開発した . Charge Coupled Device (CCD)と Charge Injection Device (CID)で強度測定に精度に影響する量子効率などの特性が異なるという結果を示した .

Cadieu ら<sup>7)</sup>はタンタル酸化物とハフニウム酸化物のナノ薄膜の厚さをX線反射率法 , XRF , 斜入射X線吸収を一つの装置により測定して決定した . 3000万円以下の比較的安価な装置1台で数ナノから数百ナノの薄膜の厚さの測定ができるとしている .

Rodriguez ら<sup>8)</sup>はポリキャピラリーと2台のSDD (silicon-drift detectors)検出器を用いたマイクロ蛍光X線イメージングによるスペクトルを多変量統計解析によりマッピング解析し , 粉末X線回折のリートベルト解析と組み合わせて地質試料の微量相の検出に役立つことを示した .

Coker ら<sup>9)</sup>は  $\text{CO}_2$  と  $\text{H}_2\text{O}$  の還元に対して熱化学的に2段階でサイクリックに酸化還元する物質として有望なイットリウム安定化ジルコニア担持鉄酸化物の1500 °Cでの鉄酸化物の還元反応および1100 °Cでの  $\text{CO}_2$  のCOへの還元反応における高温 in situでのXRD測定を行い , 反応過程の鉄酸化物の状態について解析した .

Suescun ら<sup>10)</sup>は  $[\{\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6\}\{\text{CaGd}(\text{oxydiacetate})_3\}_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ の構造解析を単結晶X線回折と放射光による高分解能X線回折の3つのデータ処理モード (通常 , 2度範囲選択 , Dose zero 外挿) , 市販の粉末X線回折装置の5つのデータセットによる構造モデルの比較を行った . 放射光ではX線照射による試料の劣化に対応するために2度おきに並べられた12個のSi(111)結晶解析検出器により同時にスキャンする . データセットの取り扱いに3つのモードがあり , 通常モードでは12の検出器によって得られたデータセットを20ごとに平均する . 重なる部分の積算回数は増えるが , スキャ

ンの両端の積算は少なくなる。経時変化がある場合にはその影響も平均化される。2度範囲選択モードでは、2度の範囲ではスキャンによる時間差が生じるが、特定角度のピークの時間変化と特定時間の異なる角度のピークの比較が可能になる。Dose zero 外挿では、各ピークの測定開始時のピーク強度を外挿により推定するモードである。当然、単結晶X線回折の結果がもっとも信頼できるが、5つの測定、処理法を比較することにより、本試料に関するリートベルト法による構造決定の精度を評価する試みである。放射光データに対して行った2度範囲選択とDose zero 外挿の2つの特殊なデータ処理は有意に単結晶のデータに近づいており、放射光を用いた粉末X線回折データからの結晶構造の決定に使用する価値があることを示している。  
\* 26巻は2011年12月掲載論文と特別号(S1)、\* 27巻は2012年1月～12月掲載論文

- 1) The history of the International Centre for Diffraction Data—J.Messick, **27(1)**, 36-44. [DOI: 10.1017/S0885715612000085]
- 2) EXPO2011: A new package for powder crystallography—A.Altomare, C.Cuocci, C.Giacovazzo, A.Moliterni, R.Rizzi, **26(S1)**, S2-S12. [DOI: 10.1154/1.3660382]
- 3) Electron density distribution and crystal structure of  $\text{Ca}_{1-x/2}\text{AlSi}(\text{N}_{3-x}\text{O}_x):\text{Eu}^{2+}$  ( $x\sim 0.11$ )—D.Urushihara, T.Asaka, T.Takeda, N.Hirosaki, K.Fukuda, **26(S1)**, S38-S43. [DOI: 10.1154/1.3660323]
- 4) Development of X-ray 2D dispersive device for WD-XRF imaging spectrometer—T.Ohmori, M.Hatayama, T.Ohchi, H.Ito, H.Takenaka, K.Tsuji, **27(2)**, 71-74. [DOI: 10.1017/S0885715612000358]
- 5) Steps toward accurate large-area analyses of Genesis solar wind samples: evaluation of surface cleaning methods using total reflection X-ray fluorescence spectrometry—M.Schmeling, D.S.Burnett, A.J.G.Jurewicz, I.V.Veryovkin, **27(2)**, 75-78. [DOI: 10.1017/S0885715612000346]
- 6) Calibration of X-ray imaging devices for accurate intensity measurement—M.J.Haugh, M.R.Charest, P.W.Ross, J.J.Lee, M.B.Schneider, N.E.Palmer, A.T.Teruya,

- 27(2)**, 79-86. [DOI: 10.1017/S0885715612000413]
- 7) X-ray measurements of nanometer-thick tantalum oxide and hafnium oxide films on silicon substrates for thickness and composition determination—F.J.Cadieu, I.Vander, Y.Rong, R.W.Zuneska, **27(2)**, 87-91. [DOI: 10.1017/S0885715612000425]
- 8) Multivariate statistical analysis of micro-X-ray fluorescence spectral images—M.A.Rodriguez, P.G.Kotula, J.J.M.Griego, J.E.Heath, S.J.Bauer, D.E.Wesolowski, **27(2)**, 108-113. [DOI: 10.1017/S0885715612000243]
- 9) Using in-situ techniques to probe high-temperature reactions: thermochemical cycles for the production of synthetic fuels from  $\text{CO}_2$  and water—E.N.Coker, M.A.Rodriguez, A.Ambrosini, J.E.Miller, E.B.Stechel, **27(2)**, 117-125. [DOI: 10.1017/S0885715612000255]
- 10) The structure of cubic MOF [ $\{\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6\}\{\text{CaGd}(\text{oxydiacetate})_3\}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . A comparison between structural models obtained from Rietveld refinement of conventional and synchrotron X-ray powder diffraction data and standard refinement of single-crystal X-ray diffraction data—L.Suescun, J.Wang, R.Faccio, G.Peinado, J.Torres, C.Kremer, R.A.Burrow, **27(4)**, 232-242. [DOI: 10.1017/S0885715612000681]

#### Spectrochim. Acta, Part B: Atomic Spectrosc. (担当: 国村伸祐)

X線分析に関連する論文は17報あり、その内訳としてはXRF<sup>1-9)</sup>、TXRF<sup>10-12)</sup>を用いて分析を行った研究に関する報告、反射型ゾーンプレートアレイを用いた軟X線測定のための分光器の開発に関する報告<sup>13)</sup>、ファンダメンタルパラメータ法に基づいた共焦点型微小部XRFにおける定量法に関する報告<sup>14)</sup>、EDXRFのシミュレーションのためのモンテカルロコードに関する報告<sup>15)</sup>、彩飾写本の研究に活用されている分光分析法としてXRF、TXRF、SEM-EDX、PIXE、XRDを紹介した報告<sup>16)</sup>、数種の界面におけるX線定在波の分析に関する報告<sup>17)</sup>があった。なお、文献5)、6)、11)、16)、17)が掲載されたVol.71-72は、2011年8

月28日から9月2日の期間にブラジルで開催された Colloquium Spectroscopicum Internationale XXXVII (CSI XXXVII)のプロシーディングスとして発行されたものである。

XRFの中でEDXRFを用いた分析に関する報告としては、固相抽出法による水試料の予備濃縮<sup>1)</sup>、薄膜拡散勾配法を用いた試料の予備濃縮<sup>5)</sup>、ローマ硬貨の現場分析<sup>7)</sup>、分散液マイクロ抽出による試料の予備濃縮<sup>8)</sup>、EDXRFとレーザー誘起ブレイクダウン分光法(LIBS)を用いたローマ銀貨の分析<sup>9)</sup>に関するものがあった。WDXRFを用いた研究としては、チャット(麻薬植物)の分析<sup>2)</sup>、土壌試料中Fの分析<sup>3)</sup>、Cu/Ni/Mn合金の分析<sup>4)</sup>に関する報告があった。その他、貴金属合金の分析におけるLIBSとXRFの比較に関する報告<sup>6)</sup>もあった。TXRFを用いた分析に関する報告としては、高強度超音波を用いた生物組織の試料前処理<sup>10)</sup>、シンクロトロン放射光を用いたサシガメの血リンパおよび尿の分析<sup>11)</sup>、試料と検出器間にN<sub>2</sub>ガスを流すベクトル中のAr K線強度を低減させることによるCd L線の検出感度の向上<sup>12)</sup>に関する報告があった。

文献1)は固相抽出ディスクの利用が、EDXRFによる水試料の微量元素分析に有効であることを示した報告である。この報告では、固相抽出ディスクを用いて水試料の予備濃縮を行うことで、Ni、Cu、Zn、Pb、Cdにおいて据置型装置を使用する条件では0.1~0.6 μg/L、ハンディー装置を用いる条件では1~7 μg/Lの検出下限が達成されている。また、据置型装置、卓上型装置、およびハンディー装置を利用し固相抽出ディスクで予備濃縮した下水中のNi、Cu、Zn、Pb、Cdを定量した結果は、ICP-MSによる結果と大体一致しており、検出感度のみならず定量値の信頼性も比較的高いことが示されている。この予備濃縮法では、水試料を固相抽出ディスクに流すという簡単な操作で目的元素を濃縮できるため、ポータブルXRF装置を用いた水試料の高感度現場分析を可能にすると結論づけられており、この試料調製法とXRFの組み合わせの様々な応用が期待される。文献10)は生物組織のTXRFを行うための試料前処理として、二種類の超音波を用いる試料調

製法(超音波支援抽出法と超音波スラリーサンプリング)を検討した報告である。この報告では、超音波支援抽出法はマイクロ波分解法と比較して、簡単、迅速、かつ試料の汚染のリスクが低減すると述べられており、TXRFにおける新たな生物試料調製法として確立されることが期待される。

- 1) Analytical capabilities of laboratory, benchtop and handheld X-ray fluorescence systems for detection of metals in aqueous samples pre-concentrated with solid-phase extraction disks — E. Marguí, M. Hidalgo, I. Queralt, K. Van Meel, C. Fontàs, **67**, 17-23. [DOI: 10.1016/j.sab.2011.12.004]
- 2) Wavelength dispersive X-ray fluorescence analysis using fundamental parameter approach of *Catha edulis* and other related plant samples — A. A. Shaltout, M. A. Moharram, N. Y. Mostafa, **67**, 74-78. [DOI: 10.1016/j.sab.2012.01.004]
- 3) Application of the wavelength dispersive X-ray fluorescence technique to determine soil fluorine with consideration of iron content in the matrix — J. An, K. H. Kim, H. O. Yoon, J. Seo, **69**, 38-43. [DOI: 10.1016/j.sab.2012.02.006]
- 4) Analysis of alloy composition by X-ray fluorescence spectrometry using liquid and thin layer techniques with an internal standard — Z. Mzyk, J. Anyszkiewicz, H. Matusiak, **69**, 44-49. [DOI: 10.1016/j.sab.2012.03.004]
- 5) Paper-based diffusive gradients in thin films technique coupled to energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry for the determination of labile Mn, Co, Ni, Cu, Zn and Pb in river water — E. de Almeida, V. F. do Nascimento, A. A. Menegario, **71-72**, 70-74. [DOI: 10.1016/j.sab.2012.05.006]
- 6) Laser-induced breakdown spectroscopy application to control of the process of precious metal recovery and recycling — S. Legnaioli, G. Lorenzetti, L. Pardini, V. Palleschi, D. M. Diaz Pace, F. Anabitarte Garcia, R. Grassi, F. Sorrentino, G. Carelli, M. Francesconi, F. Francesconi, R. Borgogni, **71-72**, 123-126.



- [DOI: 10.1016/j.sab.2012.05.004]
- 7) In situ investigation of the surface silvering of late Roman coins by combined use of high energy broad-beam and low energy micro-beam X-ray fluorescence techniques — F. P. Romano, S. Garraffo, L. Pappalardo, F. Rizzo, **73**, 13-19. [DOI: 10.1016/j.sab.2012.05.012]
- 8) Dispersive liquid-liquid microextraction using diethyldithiocarbamate as a chelating agent and the dried-spot technique for the determination of Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Se and Pb by energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry — K. Kocot, B. Zawisza, R. Sitko, **73**, 79-83. [DOI: 10.1016/j.sab.2012.05.003]
- 9) X-Ray Fluorescence and Laser-Induced Breakdown Spectroscopy analysis of Roman silver denarii — L. Pardini, A. El Hassan, M. Ferretti, A. Foresta, S. Legnaioli, G. Lorenzetti, E. Nebbia, F. Catalli, M. A. Harith, D. Diaz Pace, F. Anabitarte Garcia, M. Scuto, V. Palleschi, **74-75**, 156-161. [DOI: 10.1016/j.sab.2012.06.016]
- 10) Use of high-intensity sonication for pre-treatment of biological tissues prior to multielemental analysis by total reflection X-ray fluorescence spectrometry — I. De La Calle, M. Costas, N. Cabaleiro, I. Lavilla, C. Bendicho, **67**, 43-49. [DOI: 10.1016/j.sab.2011.12.007]
- 11) Elemental changes in hemolymph and urine of *Rhodnius prolixus* induced by in-vivo exposure to mercury: A study using synchrotron radiation total reflection X-ray fluorescence — A. Mantuano, A. Pickier, R. C. Barroso, A. P. de Almeida, D. Braz, S. C. Cardoso, M. S. Gonzalez, M. B. Figueiredo, E. S. Garcia, P. Azambuja, **71-72**, 127-130. [DOI: 10.1016/j.sab.2012.05.009]
- 12) Improvement of total reflection X-ray fluorescence spectrometer sensitivity by flowing nitrogen gas — S. Imashuku, D. P. Tee, J. Kawai, **73**, 75-78. [DOI: 10.1016/j.sab.2012.06.025]
- 13) Novel parallel vacuum ultra-violet/X-ray fluorescence spectrometer — A. Erko, A. Firsov, F. Senf, **67**, 57-63. [DOI: 10.1016/j.sab.2012.01.001]
- 14) Fundamental parameter based quantification algorithm for confocal nano-X-ray fluorescence analysis — T. Schoonjans, G. Silversmit, B. Vekemans, S. Schmitz, M. Burghammer, C. Riekel, F. E. Brenker, L. Vincze, **67**, 32-42. [DOI: 10.1016/j.sab.2011.12.006]
- 15) A general Monte Carlo simulation of energy dispersive X-ray fluorescence spectrometers - Part 5 Polarized radiation, stratified samples, cascade effects, M-lines — T. Schoonjans, L. Vincze, V. A. Solé, M. S. del Rio, P. Brondeel, G. Silversmit, K. Appel, C. Ferrero, **70**, 10-23. [DOI: 10.1016/j.sab.2012.03.011]
- 16) Application of spectroscopic techniques to the study of illuminated manuscripts: A survey — S. Pessanha, M. Manso, M. L. Carvalho, **71-72**, 54-61. [DOI: 10.1016/j.sab.2012.05.014]
- 17) The distribution of the contrast of X-ray standing waves fields in different media — M. Brücher, A. von Bohlen, R. Hergenroder, **71-72**, 62-69. [DOI: 10.1016/j.sab.2012.05.001]

#### Surf. Interface Anal. (担当: 永谷広久)

2012年6号は8th International Symposium on Atomic Level Characterization for New Materials and Devices (ALC 2011) のプロシーディングスが収録されており、部分電子収量 (PEY) 法を用いた XAS 測定において、スペクトル形状に影響を与える蛍光 X 線の影響を排除できる検出器が測定例とともに報告されている<sup>1)</sup>。この検出器は、マイクロチャンネルプレート (MCP) やステンレスグリッドなどの配置を工夫したもので、試料から発生する蛍光 X 線から MCP を遮蔽することで、精度の高い PEY 測定を可能としている。また、アルゴンイオンエッチングによる窒化ガリウム表面の損傷と発光特性の関係<sup>2)</sup> やアニールによる PTFE 薄膜中の分子配向変化<sup>3)</sup> を XANES スペクトルから検討した報告も掲載されている。8号の European Applications of Surface and Interface Analysis (ECASIA'11) の特集号には、XPS や XAS を用いた

様々な試料の表面分析や解析法に関する研究が多数報告されている<sup>4-8)</sup>。市販装置を改良して窒素雰囲気下(0.3 mbar以上)における銀箔のXPS測定を行った報告<sup>9)</sup>では,SR光を用いずに研究室レベルの装置で準大気圧XPSを実現している。また,角度分解XPS測定における材料表面の粗さや周期的構造による影響を評価した研究<sup>10, 11)</sup>や試料表面における光電子の弾性散乱を考慮したモデルを用いて表面近傍のXPSスペクトルを考察した研究<sup>12)</sup>などが報告されている。他にも,電子の減衰長を物質の元素組成と生成熱から簡単に評価できる式が提案されている<sup>13)</sup>。求められた減衰長は,他の方法で見積もられた値と広いエネルギー範囲(0.1 ~ 30 keV)でよく一致しており,薄膜試料のXPS解析などで参考となる。さらに,導電性高分子の被覆膜とITO電極界面の硬X線光電子分光(HAXPES)による研究<sup>14)</sup>,各国の計量標準に関する研究機関でXPS測定した同一薄膜試料に対する分析結果を比較検討した研究<sup>15)</sup>,XPSやAESなどを用いる表面化学分析に関する国際標準化の技術委員会:ISO/TC 201によるISO 18115-1:2010(用語)<sup>16)</sup>,ISO 14187:2011(ナノ材料評価)<sup>17)</sup>とISO 14701:2011(シリコンウェハー表面の酸化膜測定)<sup>18)</sup>の要約なども掲載されている。

- 1) Improvement of the detection system in the soft X-ray absorption spectroscopy—K.Nakanishi, T.Ohta, **44**, 784-788. [DOI: 10.1002/sia.3870]
- 2) Characterization of Ar ion etching induced damage for GaN—K.Kataoka, Y.Kimoto, K.Horibuchi, T.Nonaka, N.Takahashi, T.Narita, M.Kanechika, K.Dohmae, **44**, 709-712. [DOI: 10.1002/sia.3876]
- 3) Effects of annealing on the molecular orientation in polytetrafluoroethylene thin films—E.Kobayashi, K.K.Okudaira, T.Okajima, **44**, 740-743. [DOI: 10.1002/sia.4895]
- 4) Stoichiometric vanadium oxides studied by XPS—E.Hryha, E.Rutqvist, L.Nyborg, **44**, 1022-1025. [DOI: 10.1002/sia.3844]
- 5) Analytical methodologies for the investigation of soil-

induced degradation of Cu-based archaeological artefacts—A.Mezzi, T.deCaro, C.Riccucci, E.I.Parisi, F.Faraldi, P.Vassiliou, S.Grassini, **44**, 953-957.

[DOI: 10.1002/sia.4803]

- 6) Effects of electric field in band alignment measurements using photoelectron spectroscopy—S.Y.Chiam, Z.Q.Liu, J.S.Pan, K.K.Manippady, L.M.Wong, W.K.Chim, **44**, 1091-1095. [DOI: 10.1002/sia.3851]
- 7) Software package to calculate the effects of the core hole and surface excitations on XPS and AES—S.Tougaard, F.Yubero, **44**, 1114-1118. [DOI: 10.1002/sia.4855]
- 8) Synchrotron investigation of the multilayer nanoperiodical Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>...Si structure formation—S.Y.Turishchev, V.A.Terekhov, D.A.Koyuda, K.N.Pankov, E.P.Domashevskaya, A.V.Ershov, I.A.Chugrov, A.I.Mashin, **44**, 1182-1186. [DOI: 10.1002/sia.4868]
- 9) Near ambient pressure XPS with a conventional X-ray source—A.Jürgensen, N.Esser, R.Hergenröder, **44**, 1100-1103. [DOI: 10.1002/sia.4826]
- 10) Surface roughness, waviness, and shape induced effects in angle-resolved XPS—D.Bianchi, L.Katona, J.Brenner, G.Vorlaufer, A.Vernes, W.S.M.Werner, G.Betz, **44**, 1096-1099. [DOI: 10.1002/sia.3858]
- 11) Effect of surface roughness on angle-resolved XPS—L.Katona, D.Bianchi, J.Brenner, G.Vorlaufer, A.Vernes, G.Betz, W.S.M.Werner, **44**, 1119-1123. [DOI: 10.1002/sia.4886]
- 12) Improved ARXPS data interpretation using near-surface measuring angles—S.Oswald, F.Oswald, **44**, 1124-1129. [DOI: 10.1002/sia.4863]
- 13) Simple universal curve for the energy-dependent electron attenuation length for all materials—M.P.Seah, **44**, 1353-1359. [DOI: 10.1002/sia.5033]
- 14) HAXPES of protected ITO surfaces at the buried P3HT/ITO interface—M.T.Brumbach, J.C.Woicik, **44**, 1379-1384. [DOI: 10.1002/sia.5072]

- 15) Inter-laboratory comparison: Quantitative surface analysis of thin Fe-Ni alloy films—K.J.Kim, W.E.S.Unger, J.W.Kim, D.W.Moon, T.Gross, V.D.Hodoroaba, D.Schmidt, T.Wirth, W.Jordaan, M.vanStaden, S.Prins, L.Zhang, T.Fujimoto, X.P.Song, H.Wang, **44**, 192-199. [DOI: 10.1002/sia.3795]
- 16) Summary of ISO/TC 201 Standard: ISO 18115-1:2010 -surface chemical analysis-vocabulary -general terms and terms used in spectroscopy—M.P.Seah, **44**, 618-620. [DOI: 10.1002/sia.4877]
- 17) Application of surface analysis methods to nanomaterials: summary of ISO/TC 201 technical report: ISO 14187:2011 -surface chemical analysis-characterization of nanomaterials—D.R.Baer, **44**, 1305-1308. [DOI: 10.1002/sia.4938]
- 18) Summary of ISO/TC 201 Standard: ISO 14701:2011 -Surface chemical analysis-X-ray photoelectron spectroscopy-measurement of silicon oxide thickness—M.P.Seah, **44**, 876-878. [DOI: 10.1002/sia.4879]

#### XAS Res. Rev. (担当: 保倉明子)

本誌はXAFSに関する研究論文、総説、研究動向、会議報告が掲載されているwebマガジンであり、International X-ray Absorption Society (IXAS)のホームページ内に公開されている (<http://www.ixasportal.net/ixas/>)。IXASに登録すると会費不要で閲覧可能である。2012年には、研究論文が4報<sup>1-4)</sup>報告された。また2011 3rd issueでは、International Workshop on Improving Data Quality and Quantity for XAFS Experiments (Q2XAFS 2011)の会議報告が掲載された。

文献1) FEFFの最新版, FEFF9を紹介している。第一原理計算の内殻準位分光ソフトであるFEFFの最新リリース版は、様々な新しい特徴をもつが、特にユーザーフレンドリーを意識して開発されている。JAVAを用いるグラフィカルなユーザーインターフェースのJFEFFは、ノートパソコンや高性能コンピュータやクラウドコンピュータなど、様々なプラットフォームに対応しており、X線や他のスペクトルの計算を簡単に

実行することができる。

文献2) 英国オックスフォードシャー州のHarwell Science and Innovation Campusに建設されたDiamond Light Sourceは第三世代の放射光施設であり、2007年1月には7本のビームラインが稼動し、2012年10月までにはさらに15本が建設される。2017年末までには合計で32本のビームラインが設置される予定である。

ビームラインI18はアンジュレーター光2-20 keVまでのエネルギー範囲で、マイクロメートルサイズのX線を利用した $\mu$ -XRFマッピング、 $\mu$ -XAS、 $\mu$ -XRDが可能である。ビームラインB18は偏向電磁石のラインで汎用EXAFS解析用となっている。2-34 keVのエネルギー範囲で、秒単位のQXAFSも可能である。I20は野心的なビームラインで、2つの独立したブランチをもつ。1つ目のブランチでは、エネルギー走査型EXAFSビームラインで、4段のモノクロメーターを用いる非常に単色性の高い入射光と、モノリスタイプの64素子ゲルマニウム半導体検出器を有している。また1 m ローランド円上のX線発光分光器も使用できる。一方、2つ目のブランチでは、エネルギー分散型X線吸収分光法による時分割XAFS法ができ、マイクロ秒のタイムスケールでスペクトルを収集できる。このように特徴のあるビームラインを相補的に用いることで、総合的な放射光研究を展開している。

文献3) 南極の氷床コアは過去の粉塵(鉱物の微粒子)を内包したタイムカプセルである。本研究では、国際的なTALOSドーム氷床プロジェクトの試料を対象とし、過去80万年にわたる古環境における気候変動を読み取り、粉塵の起源解析による大気循環の解明を目的としている。氷床コア試料中の粉塵をフィルター上に捕集し、放射光TXRFによる組成分析と、Fe、Ti、CaのK吸収端XANESによる化学状態分析を複合的に用いた。組成分析の結果、氷床コアの粉塵はオーストラリアの鉱物ではなく、南アメリカの鉱物に由来するとわかった。大気循環を理解するために重要な情報となる。また鉄含有量における $\text{Fe}_2\text{O}_3$ の割合は、氷期・間氷期で変化しており、当時の環境を知る上で有用である。これらはDiamond Light SourceとStanford

Synchrotron Radiation Lightsource (SSRL) を利用した研究である。

文献4) EXAFSにより、希薄磁性半導体  $Ga_{1-x}Mn_xAs$  で磁性  $Mn^{2+}$  イオンの周囲の局所的な結晶構造を調べることを目的とした。その結果、この物質の中で Mn ナノクラスターの生成を制御することの重要性を示した。  
\* 2011 3rd Issue は2012年5月, 2011 4th Issue は2012年8月掲載

- 1) New Developments in FEFF: FEFF9 and JFEFF—K. Jorissen, J.J. Rehr, J. Kas, F. D. Vila, **2011-3**, March 8.
- 2) X-Ray Absorption Spectroscopy at Diamond Light Source: three complementary beamlines to deliver a comprehensive service—Sofia Diaz-Moreno, M. Amboage, R. Boada-Romero, L. Brinza, G. Cibin, A. Dent, A. Freeman T. Geraki, S. Hayama, F. Mosselmans, S. Parry, P. Quinn and S. Ramos, **2011-3**, March 8.
- 3) Mineralogical Characterization of the Inorganic Component from Deep Ice Core Samples: A Challenging XANES Investigation —A. Marcelli, G. Cibin, D. Hampai, V. Maggi **2011-4**, May 8.
- 4) Can we control the formation of the magnetic nano-clusters in the semiconductors? - X-ray absorption studies —Krystyna Lawniczak-Jablonska, **2011-4**, May 8.

#### X-Ray Spectrom. (担当: 中野和彦)

2012年にX-Ray Spectrom. 誌に掲載された論文数は64報(内, Review 5報)である。本誌は、その雑誌名が示すとおり全てX線に関連した論文であるが、ここでは分析化学の観点から全論文の約半数にあたる34報の論文について紹介する。2012年のX-Ray Spectrom. 誌の内容は、昨年と同様、市販もしくは自作した小型蛍光X線分析装置, SR-XRF等により実試料を分析した報告例が多く、分析対象としては、考古試料<sup>1-9)</sup>、生体・植物試料<sup>10-16)</sup>、大気粒子<sup>17, 18)</sup>、土壌・底質<sup>19, 20)</sup>、プラスチック<sup>21, 22)</sup>等多岐に及んでいる。また、土壌や岩石、セラミック試料等をホウ酸リチウム融剤と共に加熱・融解して均質化を図る、いわゆるガラスビード法における試料調製法の報告が4報

(文献25-28)掲載されたので紹介する。ガラスビード法は、蛍光X線分析において一般的な試料調製法であるが、文献25)では、考古試料の採取量を11mgと極めて少量にしたガラスビードを作製し、一般的な方法で調製したガラスビード(試料採取量0.4g)との定量性を比較している。その結果、試料量を11mgに抑えても、主成分元素に関しては良好な定量性があることを確認している。文献27), 28)では、ガラスビードのビード径を通常の35mm径から6mm径<sup>27)</sup>及び12.5mm径<sup>28)</sup>に小型化することで、試料量を抑えたガラスビードの作製を試みている。このほか、X線分析用の標準物質に関する論文が2報掲載されたのでここで紹介したい。文献33)では、ポリマー樹脂中にZn, Cuを5%含有させた多層膜標準物質を作製し、共焦点3次元蛍光X線分析装置により深さ分析の評価を行っている。文献34)はNIST(National Institute of Standards and Technology)がPbの含有量を保証した、蛍光X線分析用ペイント標準物質(NIST SRM 2569)に関する報告である。この標準物質は、Pbを含有させた薄膜状標準物質(膜厚24, 40  $\mu\text{m}$ )であり、3水準のPb含有量(0, 85, 314 mg/kg)が認証値として保証されている。ただし、蛍光X線分析を行う場合の注意点として、1  $\text{mm}^2$ 以上のX線ビーム径で分析することを推奨しているため、マイクロXRF用の標準物質としては不向きである。なお、この標準物質は既に市販されており、以下のURLから認証書の入手が可能である([https://www-s.nist.gov/srmors/view\\_cert.cfm?srn=2569](https://www-s.nist.gov/srmors/view_cert.cfm?srn=2569))。

\* 41巻は2012年1月~12月掲載論文。

- 1) In situ energy dispersive X-ray fluorescence analysis of rock art pigments from the ‘Abrigo dos Gaivões’ and ‘Igreja dos Mouros’ caves (Portugal) — M. J. Nuevo, A. Martín Sánchez, C. Oliveira, J. de Oliveira, **41**, 1-5. [DOI: 10.1002/xrs.1373]
- 2) PXRF and multivariate statistics analysis of pre-colonial pottery from northeast of Brazil — R. A. Ikeoka, C. R. Appoloni, P. S. Parreira, F. Lopesa and A. M. Bandeira, **41**, 12-15. [DOI 10.1002/xrs.1378]

- 3) X-ray compositional microanalysis and diffraction studies of Haltern 70 amphorae sherds — B. F. O. Costa, A. J. M. Silva, A. Ramalho, G. Pereira and M. Ramos Silva, **41**, 69-74. [DOI 10.1002/xrs.1379]
- 4) Energy dispersive X-ray fluorescence analysis of archeological metal artifacts from the Final Bronze Age — C. E. Bottaini, A. L. M. Silva, D. S. Covita, L. M. Moutinho and J. F. C. A. Veloso, **41**, 144-149. [DOI 10.1002/xrs. 2368]
- 5) Nondestructive method for the calculation of bulk material composition by X-ray fluorescence, using surface analysis on corroded bronze objects — G. Niculescu, M. Georgescu and I. Sârghie, **41**, 150-155. [DOI 10.1002/xrs. 2373]
- 6) Indigenous silver jewellery of Northern Patagonia (19th century): a first analytical approach to composite objects — M. F. Guerra and P. Núñez-Regueirob, **41**, 342-349. [DOI 10.1002/xrs. 2409]
- 7) Study of an archeological opaque red glass bead from China by XRD, XRF, and XANES — J. Zhu, Y. Yang, W. Xu, D. Chen, J. Dong, L. Wang and M. D. Glascock, **41**, 363-366. [DOI 10.1002/xrs. 2411]
- 8) Analysis of the Hoard of Beçin using X-ray-based techniques— M. Rodrigues, M. Schreiner, M. Melcher, M. Guerra, J. Salomon, M. Radtke, M. Alrame, and N. Schindel, **41**, 416-424. [DOI 10.1002/xrs. 2415]
- 9) Loose-powder technique for X-ray fluorescence analysis of ancient pottery using a small (100 mg) powdered sample — S. Ichikawa, K. Nakayama and T. Nakamura, **41**, 288-297. [DOI 10.1002/xrs. 2394]
- 10) Bone-nanohydroxyapatite spheres interface evaluation by synchrotron radiation X-ray microfluorescence — F. M. Gasperini, M. D. Calasans-Maia, R. F. B. Resende, J. M. Granjeiro, A. M. Rossi, R. T. Lopes and I. Lima, **41**, 6-11. [DOI 10.1002/xrs.1376]
- 11) Inter-elemental correlations in liver and lung tissue of rats with alimentary adiposity (SRXRF) — V. A. Trunova, V. V. Zvereva and B. V. Churinb, **41**, 55-63. [DOI 10.1002/xrs.2359]
- 12) Lead concentration in feces and urine of exposed rats by x-ray fluorescence and electrothermal atomic absorption spectrometry — D. Guimarães, M. L. Carvalho, M. Becker, A. von Bohlen, V. Geraldes, I. Rocha and J. P. Santos, **41**, 80-86. [DOI 10.1002/xrs. 2361]
- 13) Sample thickness considerations for quantitative X-ray fluorescence analysis of the soft and skeletal tissues of the human body – theoretical evaluation and experimental validation — M. Szczerbowska-Boruchowska, **41**, 328-337. [DOI 10.1002/xrs. 2407]
- 14) Classification and discrimination of some cosmetic face powders using XRF spectrometry with chemometric data analysis — E. Kulikov, K. Latham and M. J. Adams, **41**, 410-415. [DOI 10.1002/xrs. 2422]
- 15) Determining the elemental composition of Calotropis procera using X-ray Analytical Microscopy — A. G. Attaelmanan and M. A. Kawam, **41**, 284-287. [DOI 10.1002/xrs. 2393]
- 16) XRF spectrometer calibration for copper determination in wood — T. Zielenkiewicz, J. Zawadzki and A. Radomski, **41**, 371-373. [DOI 10.1002/xrs. 2416]
- 17) Dimensional characterization of selected elements in airborne PM10 samples using  $\mu$ -SRXRF—F. Cozzi, G. Gržinić, S. Cozzutto, P. Barbieri, M. Bovenzi and G. Adami, **41**, 34-41. [DOI 10.1002/xrs.1377]
- 18) Levels and sources of heavy metal contamination in road dust in selected major highways of Accra, Ghana — S. M. Atiemo, F. G. Ofori, I. J. K. Aboh, O. C. Oppon, **41**, 105-110. [DOI 10.1002/xrs. 2374]
- 19) Determination of Pb, As, Cd and trace elements in polluted soils near a lead-zinc mine using polarized X-ray fluorescence spectrometry and the characteristics of the elemental distribution in the area — L. Luo, B. Chu, Y. Li, T. Xu, X. Wang, J. Yuan, J. Sun, Y. Liu, Y. Bo, X. Zhan, S. Wang, L. Tang, **41**, 133-143. [DOI 10.1002/xrs. 2364]
- 20) Correction for the effect of soil moisture on in situ

- XRF analysis using low-energy background — R. O. Bastos, F. L. Melquiades, G. E. V. Biasi, **41**, 304-307. [DOI 10.1002/xrs. 2397]
- 21) Application of energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry for the characterization of plastic materials in synthetic polymer conservation work—M. Nečemer, P. Kump, M. Žvanut, **41**, 87-92. [DOI 10.1002/xrs. 2369]
- 22) Three-dimensional density measurements of ultra low density materials by X-ray scatter using confocal micro X-ray fluorescence spectroscopy — B. M. Patterson, K. A. D. Obrey, C. E. Hamilton, G. J. Havrilla, **41**, 253-258. [DOI 10.1002/xrs. 2389]
- 23) Direct observation of fractional change of niobium ionic species in a solution by means of X-ray absorption fine structure spectroscopy—Y. Kubouchi, S. Hayakawa, H. Namatame, T. Hirokawa, **41**, 259-263. [DOI 10.1002/xrs. 2390]
- 24) XAFS investigations of copper(II) complexes with tetradentate Schiff base ligands — A. Gaur, B. D. Shrivastava, K. Srivastava, J. Prasad, S. K. Singh, **41**, 384-392. [DOI 10.1002/xrs. 2418]
- 25) Glass bead with minimized amount (11 mg) of sample for X-ray fluorescence determination of archaeological ceramics — K. Nakayama, S. Ichikawa, T. Nakamura, **41**, 16-21. [DOI 10.1002/xrs. 1371]
- 26) Glass-bead/X-ray fluorescence analysis of earthenware body – sampling from heterogeneous earthenware — S. Ichikawa, K. Nakayama, T. Nakamura, **41**, 22-33. [DOI 10.1002/xrs. 1372]
- 27) Chemical analysis of very small-sized samples by wavelength-dispersive X-ray fluorescence—M.F. Gazulla, S. Vicente, M. Orduña, M.J. Ventura, **41**, 176-185. [DOI 10.1002/xrs. 2381]
- 28) Undersized (12.5 mm diameter) glass beads with minimal amount (11 mg) of geochemical and archeological silicic samples for X-ray fluorescence determination of major oxides—K. Nakayama, T. Nakamura, **41**, 225-234. [DOI 10.1002/xrs. 2382]
- 29) A total reflection X-ray fluorescence method for the determination of chlorine at trace levels in nuclear materials without sample dissolution—S. Dhara, N. L. Misra, U. K. Thakur, D. Shah, R. M. Sawant, K. L. Ramakumar, S. K. Aggarwal, **41**, 316-320. [DOI 10.1002/xrs. 2400]
- 30) Principal component analysis-assisted energy dispersive X-ray fluorescence spectroscopy for non-invasive quality assurance characterization of complex matrix materials—K. H. Angeyo, S. Gari, J. M. Mangala, A. O. Mustapha, **41**, 321-327. [DOI 10.1002/xrs. 2405]
- 31) Limits of detection in XRF spectroscopy—A. N. Kadachia, M. A. Al-Eshaikh, **41**, 350-354. [DOI 10.1002/xrs. 2412]
- 32) Utilization of standardless analysis algorithms using WDXRF and XRD for Egyptian iron ore identification—A. A. Shaltout, M. M. Gomma, M. W. Ali-Bik, **41**, 355-362. [DOI 10.1002/xrs. 2410]
- 33) The perspective of new multi-layer reference materials for confocal 3D micro X-ray fluorescence spectroscopy — M. Czyzycki, P. Wrobel, M. Szczerbowska-Boruchowska, B. Ostachowicz, D. Wegrzynek, M. Lankosz, **41**, 273-278. [DOI 10.1002/xrs. 2395]
- 34) Certification of NIST SRM 2569 Lead Paint Films for Children's Products—J. L. Molloy, J. R. Sieber, K. E. Murphy, S. E. Long, S. D. Leigh, **41**, 374-383. [DOI 10.1002/xrs. 2417]
- X線関連メーカー各社のURLと技術情報紹介(担当: 山本 孝)(50音順)
- 1) 株式会社アナリティクイエナ ジャパン  
汎用型から軽元素, 塩素, カドミウム, 放射性セシウムなど特定の用途に特化して開発されたエネルギー分散型蛍光X線装置が紹介されている。  
[http://www.analytik-jena.co.jp/jp/Analysemesstechnik\\_2/](http://www.analytik-jena.co.jp/jp/Analysemesstechnik_2/)
- 2) アメテック株式会社(スペクトロ)  
据え置き型からハンドヘルド型までのエネルギー分散型蛍光X線分析装置について, 製品および検査対象が紹介されている。ハンドヘルド型蛍光X線分析に関する動画あり。

<http://spectro.jp/>

### 3) アルバック・ファイ株式会社

アプリケーションのサイトよりESCAおよびAES製品を用いた機能, 分析例などの技術情報が, ユーザー登録することにより無料で閲覧可能である.

<http://ulvac-phi.com/>

### 4) アワーズテック株式会社

エネルギー分散型蛍光X線分析装置専門メーカー. 蛍光X線分析に関する原理, 定性定量分析, 特徴およびメリット, 実際のエネルギー分散型蛍光X線装置を用いた分析例が分野別にスペクトルとともに紹介されている.

分析事例, 技術情報の新タイトル紹介

- ・廃油中の硫黄・塩素分析例
- ・化学溶液中金属元素のインライン濃度管理分析例
- ・ヨウ化セシウム(CsI)化合物中のヨウ素(I), セシウム(Cs)同時分析<http://www.ourstex.co.jp/index.html>

### 5) 株式会社アントンパール・ジャパン

X線小角散乱システムおよびその周辺機器, X線回折装置用のアタッチメント製品の応用例が分野ごとにまとめて紹介されている. 豊富なアプリケーションレポートは, 個々についてダウンロード要請をweb上で行うことにより閲覧可能となる. またSAXSおよびGI-SAXSの原理も紹介されている.

[http://www.anton-paar.com/1\\_Japan\\_ja](http://www.anton-paar.com/1_Japan_ja)

### 6) 株式会社 エックスレイ プレシジョン

各種X透視線分析装置, 乾電池で駆動可能な超小型X線源, X線カメラ, 簡易X線スペクトル測定表示ソフトウェアなどが紹介されている.

<http://www.x-ray.co.jp/index.html>

### 7) 応用光研工業株式会社

放射線測定機器のメーカー. サーベイメーターからシンチレーションモジュール, モニタリングポストに関する技術情報, シンチレータの様々な特性に関する情報も紹介されている.

[http://www.oken.co.jp/web\\_oken/indexjp.htm](http://www.oken.co.jp/web_oken/indexjp.htm)

8) オックスフォード・インストゥルメンツ株式会社  
ハンドヘルド, 卓上から据え置き型までのXRF装置, X線管および蛍光X線関連部品から, さまざまな分野への応用に関する技術が紹介されている. リンク先の本国のサイトには蛍光X線の原理, 利点が紹介されている(英語).

<http://www.oijapan.com/oikk/index.php>

9) オミクロン ナノテクノロジー ジャパン株式会社  
ナノ評価技術関連装置のメーカー. リンク先のドイツ本社のサイト内でXPSシステム, ナノESCA, X線源などのX線関連部品から分光装置, 技術情報を紹介.

<http://www.omicon.jp/website/index.html>

### 10) 株式会社島津製作所

XRD, XPS, XRF装置から, X線検査装置(CT, 透視), 医療用X線TVシステムなどの装置, および自社装置を用いて評価可能な分野, 測定データなどを紹介している. 会員制の「Solution Navigator」に登録するとアプリケーションニュース, 機種別測定データ等が閲覧可能.

新タイトル紹介

- ・EDXによるPM2.5(微粒子状物質)の分析
- ・EDXによるマグネシウム合金ダイカストの管理分析
- ・EDXによる健康補助食品中のヒ素と鉛の定量分析
- ・EDXによる海産物(海藻・魚肉)の定性定量分析
- ・EDXによる樹脂中アンチモン(Sb)の定量分析
- ・“水道異物検索システム”による異物分析の効率アップ

<http://www.shimadzu.co.jp/jindex.html>

\*技術誌:「島津評論」.

新タイトル紹介

- ・食品中放射能の高速スクリーニング検査装置FOODSEYEの開発
- ・マイクロフォーカスX線CTシステム inspeXio SMX-100CTによる食品と包装材料の観察
- ・FTIRとEDXによる食品中の異物分析

- ・散乱X線の理論強度を用いるSnめっき中Pbの蛍光X線分析 EDXによるRoHS指令元素の蛍光X線分析  
[http://www.shimadzu.co.jp/products/tec\\_news/index.html](http://www.shimadzu.co.jp/products/tec_news/index.html)
- 11) スペクトリス株式会社 PANalytical 事業部  
 豊富なXRF, XRD装置, X線管球, およびそのシステムコンポーネント等のX線関連製品について, 用途別, 製品グループ別のアプリケーション, 分光法の原理および装置の概要から, 新技術ホットニュース, 雑誌/学会誌寄稿記事, アプリケーションノートが紹介されている. X線分析ニュースのメールマガジンあり.  
アプリケーションノートにおける新タイトル紹介  
 ・高速半導体検出器PIXcel3Dを用いた残留オーステナイトの定量  
<http://www.panalytical.jp/index.html>
- 12) セイコー・イーザードジー株式会社  
 放射線検出器, 測定モジュール, 放射線防護機器の製品情報およびそのアプリケーションが紹介されている. 技術情報にはγ線スペクトロメトリーに関する論文が掲載されている.  
<http://www.sii.co.jp/segg/index.html>
- 13) 株式会社テクノエクス  
 元素範囲, 目的など用途別に開発された種々の蛍光X線分析装置の製品紹介から, X線, 分光分析装置, 信号処理に関する技術情報, 研究例, 学術誌への掲載論文が豊富に紹介されている. ダウンロード可能な特性X線エネルギー, 結合エネルギーの一覧表あり. トピックス欄に発表した学会等で発表された技術情報あり.  
新技術情報  
 ・米中のカドミウム用高感度蛍光X線分析装置の性能向上に関わる基礎研究  
 ・食品中の放射性物質の試験法について・  
 ・放射能測定の信頼性の確保  
 ・放射線計測装置の今後の展望と開発について  
 ・高精度な卓上型EDXの食品分析-米中のカドミウム分析  
<http://techno-x.co.jp/web/>
- 14) 日本電子株式会社  
 卓上およびハンドヘルド型XRF, XPS, EPMA装置および技術情報が豊富に紹介されている. 年4回アナリティカルニュースおよび年一度の日本電子Newsが刊行され, 会員登録することで閲覧可能である.  
アナリティカルニュースの新タイトル紹介  
 ・WDS・EDSの基礎 WDS, EDS分析のための基礎知識...その3(技術情報)  
日本電子News(JEOL News: 英語)の新タイトル紹介  
 ・新WDS装置を用いた軟X線蛍光分光による価電子状態分析(A New WDS Spectrometer for Valence Electron Spectroscopy Based on Electron Microscopy)  
 ・ウイルソン病の動物モデルであるLECラット肝組織の微小領域元素分析(Electron Microscopic Study and X-ray Probe Microanalysis of the Liver of LEC Rat, an Animal Model of Wilson Disease)  
 ・考古鉱物学: 低真空走査型電子顕微鏡(LV-SEM)による玉器の分析とその成果(Electron Microprobe Study of Otolith: Migratory Behavior and Habitat of Three Major Temperate Species of Eels)  
 ・新しい波長分散形軟X線蛍光分光器を搭載した電子プローブマイクロアナライザによる元素分析および元素の状態分析  
<http://www.jeol.co.jp/index.htm>
- 15) 浜松ホトニクス株式会社  
 多種にわたるX線カメラ, X線イメージプレート, X線結像・集光素子, マイクロフォーカスX線源等の製品が紹介されている.  
<http://jp.hamamatsu.com/index.html>
- 16) 日立ハイテクサイエンス  
 蛍光X線分析装置, X線検出器の原理, 応用例, コラム, 環境規制の概要から環境規制対応装置の紹介, 参考文献リスト, X線スクール開催案内などの総合情報がまとめられている. 前年度まではエスエスアイ・ナノテクノロジー株式会社であり, 株式会社日立ハイテクノロジーズの子会社となったことで



現在の社名となった。

#### 技術情報の新タイトル紹介

・コメ中のカドミウム濃度分析における検出下限・定量下限

- ・化合物系薄膜太陽電池材料の測定例(1)
- ・ITO膜の膜厚測定
- ・化粧品中の微小異物に対する高速マッピング分析

<http://www.hitachi-hitec-science.com/>

#### 17) VG シエンタ株式会社

X線光電子光装置,電子アナライザー,光電子アナライザー製品が紹介されている。

<http://www.vgscienta.jp/index.htm>

#### 18) 株式会社フィッシャー・インストルメンツ

種々の膜厚測定,材料分析用のエネルギー分散型蛍光X線装置を紹介。ダウンロードサイトの「FISCHER NEWSLETTER」に技術情報紹介。

#### 技術情報のタイトル紹介

- ・宝飾品やアクセサリ用材料の微量元素分析
- ・高信頼性領域での蛍光X線分析のための新しいSnPb キャリブレーションスタンダード

<http://www.helmut-fischer.com/indexCountry.asp?CountryID=43&LanguageID=14>

#### 19) ブルカー・エイエックスエス株式会社

多様なX線回折,単結晶X線構造解析,WDX,EDXおよびハンドヘルド蛍光X線分析装置の製品紹介,材料分野ごと分析目的に適した推奨装置の紹介,テクニカルレポートが豊富に紹介されている。

<http://www.bruker.jp/axs/xray/index.html>

#### 20) ポニー工業株式会社

ハンドヘルド型,デスクトップ型からスクラップ選別用までの多岐にわたる蛍光X線分析計,マイクロフォーカスX線検査装置,ガンマ線モニタから放射線測定装置が,豊富な測定例とともに紹介されている。

<http://www.ponyindustry.co.jp/>

#### 21) 株式会社堀場製作所

様々な仕様の蛍光X線分析装置,X線分析顕微鏡,EPMA,X線検出器など様々な蛍光X線分光分析装

置製品の利用技術が紹介されている。ユーザー登録することにより閲覧可能となる技術情報誌「Readout」のバックナンバーには,X線分析,装置,開発の歴史および現状に関する豊富な記事が掲載されている。

#### 新着技術情報

・ナノ構造を有するシンチレータ材料の開発(堀場雅夫賞論文)

・エキゾチック原子核の構造解析用検出器(オークリッジ・ラトガス式円筒型検出器:ORRUBA)の開発(堀場雅夫賞論文)

・High Performances Diffraction Gratings for Scientific Applications

<http://www.horiba.com/jp/publications/readout/>

#### 22) 松定プレジジョン株式会社

さまざまな管電圧のX線非破壊検査装置,蛍光X線分析装置,X線管に関する製品,分析目的に応じた装置を紹介している。

<http://www.matsusada.co.jp/>

#### 23) 三菱化学アナリテック

二種類の蛍光X線硫黄分析装置を紹介している。蛍光X線装置による特定有害重金属の定性,半定量分析について,化学分析法と比較した長所と短所がまとめられている。

<http://www.mccat.co.jp/index.html>

#### 24) 株式会社リガク

X線回折,蛍光X線分析,X線応力測定,X線CT,X線非破壊検査装置,X線画像検査装置,小角散乱から工業用ポータブルX線装置まで幅広いX線を利用した製品,測定・解析例等,非常に多くの情報が紹介されている。X線に関する一般的な基礎知識やX線装置設置の届出等に関する情報が掲載され,会員登録することにより技術情報,リガクジャーナル,セミナー・講演会資料,オンラインセミナー動画が閲覧可能となる。

#### リガクジャーナル新タイトル紹介

- ・オンラインX線計測装置について
- ・単結晶X線構造解析 基礎講座 第4回 データ

## 測定と処理

・WDX小型蛍光X線分析装置 Supermini による酸化物粉末のガラスビード法分析

・SiC パワーデバイスにおける X 線・熱分析 ( パワーデバイス特集 )

・全反射蛍光 X 線分析によるパワー半導体デバイスのウェーハ汚染評価 ( パワーデバイス特集 )

・SiC ウェーハの結晶欠陥と新型 X 線トポグラフ装置 ( パワーデバイス特集 )

・単結晶 X 線構造解析 基礎講座 第5回 構造解析の要点

・元素分析アタッチメントを活用した新しい重原子探索法と多波長システムを用いた in house MAD 法  
<http://www.rigaku.co.jp/index.html>

## 3. おわりに

以上、一年間の X 線分析の進歩に関する情報をまとめた。その他の X 線分析技術に関する情報として、検査・評価・診断・寿命予測の専門誌「検査技術」誌上に2号連続して組まれた特集「最新の非破壊検査に活用される X 線技術」について紹介する。本特集は「非破壊検査」と銘打っていることもあり、大型構造物の保守や製造現場での品質検査などを X 線透視像により評価することをいずれも主目的としており、そのために出力数百 kV もの印可電圧の高い X 線管<sup>2)</sup>、X 線源<sup>3,9)</sup>、X 線発生システム<sup>4,5,6)</sup>、検出器および計測システム<sup>7,8,11,12)</sup> の開発に関する技術および実際の透視像が紹介されており、そのタイトルを以下に示す。未掲

載の X 線分析に関する情報、次年度から調査を希望する学術誌、編集方針など、ご意見頂戴できたら幸いです。

- 1) X 線透過試験の標準化の現状と今後の動向 藤岡和俊, 17(1), 35-39.
- 2) 乾電池駆動可搬型 X 線源 鈴木良一, 17(1), 40-43.
- 3) MIRRORCLE-CV4 超微小焦点高エネルギー X 線源 山田廣成, 山田貴典, 長谷川大祐, 林太一, 山田真実, 17(1), 44-47.
- 4) 高出力ポータブル型汎用 X 線発生装置 鈴木啓之, 17(1), 52-55.
- 5) “高性能ポータブル型汎用 X 線装置”, の開発 美濃部光正, 17(1), 56-57.
- 6) 現場向け可搬型汎用 X 線源 小玉祐一, 17(1), 59-60.
- 7) 非破壊検査装置向け X 線カメラ 斎藤浩, 17(1), 61-65.
- 8) 橋梁・プラント配管の非破壊検査用小型可搬型 X バンドライナックの開発 藤原健, 上坂充, 田辺英二, 木村嘉富, 服部行也, 17(2), 33-36.
- 9) X 線非破壊検査のための MIC 電子加速器 長谷川大祐, 山田廣成, 山田貴典, 林太一, 17(2), 37-41.
- 10) 産業用高エネルギー X 線源の活用事例 田北雅彦, 17(2), 42-45.
- 11) 最新のフラットパネルディテクタ技 鈴木啓之, 17(2), 56-59.
- 12) X 線デジタル画像と画像処理 山根誉久, 17(2), 60-65.