放射光蛍光X線分析

東京理科大学理学部 中井 泉

1. はじめに

あらゆる物質は原子からできている。原子の中で電子は図1に示すように原子核の周りの特定 の軌道を運動している。さて、X線を物質に照射すると、電磁波であるX線は電子と相互作用し、 その結果図2に示すように様々な応答信号が原子から発生する。この応答信号を利用することで、 その物質の属性について色々な情報が得られるので分析に用いることができ、それらの手法を総 称してX線分析という。本講習会では、放射光を励起X線源として用いた時発生する蛍光X線を 使って分析する"放射光蛍光X線分析"について学ぶ。なるべく実例を多くしてわかりやすく紹 介するが、さらに詳しい応用例については巻末にあげた参考資料を参照されたい。

2. 蛍光X線分析の原理

原子の中の電子は、量子化された(とびとびの)エネルギー状態しかとることができず、特定の 軌道を定常状態で運動している。このような原子の電子構造を近似して表したものが図1で、ボ ーアモデルとよばれる。

原子核の周りを運動する電子の軌道は内側から順に K、L、M、N 殻と名付けられ、内側ほどエ ネルギー準位は低(深)く、そのエネルギーは各原子に固有である。マイナスの電荷をもつ軌道 電子とプラスの電荷をもつ原子核はクーロン力によって結び付けられていて、そのエネルギーを 電子の結合エネルギー(記号 Eb で表す)とよぶ。Eb は原子から電子1つを取り除くのに必要な 原子のイオン化エネルギーに等しい。



図1 電子の軌道と蛍光 X 線発生の原理



図2.X線と物質の相互作用

このような原子にX線を照射するとどうなるだろうか。X線のエネルギーはちょうど、電子と 原子核との結合エネルギーEbの領域である。ここで、ある原子のK殻の電子が結合エネルギーE_b^Kで 原子核と結合している時、外からエネルギーEのX線を照射すると、E_b^K < E であるならば、K 殻 の電子は軌道からはじき飛ばされ光電子として系外に放出され、原子はイオン化し励起状態にな る。その後、基底状態にもどる緩和過程で穴のあいたK軌道の空位へ、より高いエネルギー状態 の軌道、たとえば L 殻から電子が落ちてきて安定化し、その結果2つの軌道のエネルギー差 ΔE $(=E_{h}^{K}-E_{h}^{L})$ のエネルギーをもつ電磁波が発生する。このエネルギー差 ΔE は、ちょうど X 線のエネルギー領域なので、この時発生する電磁波はX線で蛍光X線とよぶ。軌道電子のエネル E_{b} ^L等は前述のように各原子に固有であるので、発生する蛍光 X 線のエネルギー ΔE $\neq -E_{h}K$. も元素に固有な値となる。従って、各元素の蛍光X線のエネルギーは既知であり波長表としてあ たえられているので、蛍光X線のエネルギーを測定して表と比較すればどの元素から放出された 蛍光 X 線かが容易にわかる。K 殻に落ちる L 殻の電子状態にはエネルギー状態(量子数)の異な る複数の状態があるので、異なるエネルギーの蛍光X線が発生し、それぞれ図1に示すようにΚαι、 Κα,と名前がついている。同様に、L 殻、M 殻へさらに。上の軌道から電子が遷移するとき発生 する蛍光X線はそれぞれL線、M線とよばれる。

3. 蛍光 X 線スペクトル

試料からその成分元素に応じて、いろいろなエネルギーの蛍光×線が発生する。この蛍光×線 を検出器で測定して、横軸に蛍光×線のエネルギー、縦軸にその強度をプロットした図を蛍光× 線スペクトルという。多種の微量元素を 50ppm 含む標準ガラスの蛍光×線スペクトルを 1 例と して図3に示す。スペクトルのピーク位置のエネルギーを読み、波長表と比較することで定性分 析ができ、ガラスに含まれる多数の元素が図3に示すように同定できる。

さて、図3のような蛍光X線スペクトルの縦軸の強度は、試料から発生して検出器に飛び込ん できた蛍光X線の光子数(単位カウント)を表す。第一近似として蛍光X線強度はそこに存在す る原子数に比例することから、強度を測定することにより定量分析が可能となる。ただ、蛍光X 線の励起効率は、励起X線のエネルギーによって変化し、Ebより少し大きい時が最も効率がよく、 Ebから離れるほど効率が悪くなる。また、励起X線や発生した蛍光X線の試料による吸収の影響 等もあることから、蛍光X線強度から濃度に直接変換することはできず、何らかの補正計算が必 要となる。



図 3 NIST SRM612 標準ガラス(微量元素を 50ppm 加えて調製)の蛍光 X 線スペクトル

4. 放射光蛍光 X 線分析の特長

では次に、シンクロトロン放射光の特徴と、蛍光 X線分析における利点をまとめてみよう。

1) 高輝度である

蛍光X線分析では、試料にX線を照射してその応答信号である蛍光X線を検出することから、 強いX線を照射するほど蛍光X線強度は強くなるので、放射光を使うとより微量の試料,より微 小な試料の分析が可能である。

2) 波長を自由に選択できる

放射光は連続光であるので、モノクロメータ(分光結晶)を使うと希望のエネルギーのX線を とりだすことができ、以下のように特徴ある分析ができる。

(a)選択励起蛍光X線分析

X線のエネルギーを自由に選択できると、目的とする分析元素の励起効率のもっとも良いエネ ルギーを選択して励起X線として用いることができる。ある元素の蛍光X線が観測されるのは、 その目的元素の吸収端のエネルギーEbより高いエネルギーのX線を照射した場合で、それより低 いエネルギーでは発生しない。そこで、たとえば鉄の中に含まれる微量のチタン,バナジウム, クロム,マンガンを分析したいときは,鉄のK吸収端のエネルギーが7.11keVであるので励起X線のエネルギーを7.11keV以下にすれば鉄が励起できないので、それらの元素より感度よく分析できる。このようにして、測定目的とする微量元素が主成分より原子番号が小さい時、高濃度マトリックス中の微量元素の分析が可能となる。

(b) 蛍光X線による状態分析

照射X線のエネルギーを連続 的に変えながら、試料から発生す る蛍光X線の強度を測定すると, 図4のようなスペクトルが得ら れる。このようなスペクトルを XANES(X線吸収端)スペクトル という。スペクトルが急激にたち あがっているところ(Eo)X線の吸 収端で、そのエネルギーは上述の 結合エネルギーEbに相当する。軌 道電子の結合エネルギーは、一般 にその原子の酸化数が上昇する と、高エネルギー側にケミカルシ



図 4 LiNiO₂のNi K-edge XAFS スペクトル

フトする傾向があることから、価数評価ができる。XANES スペクトルの形状は、吸収原子の電子 構造を反映することから、電子状態についての知見が得られる。測定系を工夫すれば、吸収端近 傍のエネルギーで励起できるすべての元素について、このような状態分析が非破壊で、かつ微小 ビームを使えば2次元分解能をもって可能となる。

3) 発散の少ない, 平行光である。

放射光は発散がすくない平行性の良い光であるので,ほとんどX線ビームはひろがらない。従って高い指向性で分析ができ、たとえばX線をスリットで任意の大きさの微小ビームが作れ、数mの大型試料の特定の微小部だけを蛍光X線分析できる。また,平行性が良いので平滑面ではX線が全反射するので、ミラーによる集光が可能で、1μmレベルのX線マイクロビームを使った微小領域分析が実用レベルで可能となっている。また,指向性の高いビームで非接触で分析できるので、高温高圧下の状態の試料,溶融状態の試料,あるいは反応途中の試料などを in situ で分析できる。

4) 非破壊非接触の分析が可能

X線を励起源としているので非破壊分析が可能である。重元素は大気中で測定できるので、生物試料を生きたまま分析したり,貴重な文化財を破壊することなく分析できる。

5) 偏光した光である

蛍光X線分析で検出感度をあげるためには,励起光の散乱X線の中から,いかに高感度に微弱 な蛍光X線信号をとりだすことができるかが重要である。水平偏光した放射光では、入射X線に 対して 90 度の角度で偏光面内に検出器をおいて計測することにより散乱X線を著しく低減でき る。また、偏光を利用して、単結晶試料では分子の配向を調べる分析も可能である。

6) 高エネルギーX 線の利用

第三世代の放射光である SPring-8 の特徴は、300keV という高エネルギーX 線をルーチン的に 利用できる。 蛍光 X 線分析で 116keV の高エネルギーX 線を利用できると、 Uまでのすべての元 素をK線で分析できる。

このような放射光の特徴をいかした分析のいくつかの実例を、6章で紹介した。

5.放射光蛍光 X 線分析システム

蛍光 X 線スペクトルを得るには、分 光することが必要である。図5 に示すよう に X 線の計測と分光を同時に行える高い エネルギー分解能をもつ半導体検出器な どを用いる方法をエネルギー分散という。 一方、分光結晶を使って分光する方法を波 長分散方式とよび、測定システムの例を図 6(a)に示す。放射光蛍光 X 線分析の装 置構成は,連続 X 線を単色化するモノクロ メータ部, X 線ビームを適当な大きさに整 形するスリット部(マイクロビームを使う



図 5 エネルギー分散型蛍光 X 線分析システム概念図

場合は集光素子をスリットの前に置く),試料室,X線検出器,信号処理部,データ処理,蓄積 および測定制御のためのパソコンからなる。また,試料は任意の位置を分析できるように XY ス テージに載せ、ビデオカメラなどで観察する。X線検出器にはエネルギー分散方式では半導体検 出器とマルチチャンネルアナライザの組み合わせが用いられる。図6(b)は、高分解能蛍光X線ス



図 6 放射光波長分散全反射蛍光 X 線分析 (a) 結晶分光器を利用した分析装置 (b) 0.1µlのNi(1ng/g)溶液のスペクトル

ペクトルを測定するための、波長分散の検出器で、蛍光X線は小型結晶分光器によって分光され、 検出器に入射して得られるデータの特徴については、第6章で実例によって紹介する。

6.放射光を用いるとどのような特徴ある分析ができるか

1) 超微量元素分析の極限

超微量成分の微弱な信号(S)を検出するには、Sをできるだけ大きくするか、ノイズ(N)をでき るだけ小さくして、S/N 比を大きくする必要がある。前者の信号強度 S を大きくすることは、シ ンクロトロン放射光のように極めて輝度の高い X 線を励起に使うことが有効である。蛍光 X 線の 検出で試料からの励起 X 線の散乱によるノイズ N を下げるもっとも有効な方法は、励起 X 線を全 反射させて散乱光を検出器に入らないようにする方法で、このような分析法を放射光全反射蛍光 X 線分析といい、蛍光 X 線分析の中でももっとも高感度な分析が可能である。

試料はシリコンウエハーのような光学的に平滑な平板試料もしくは、そのような平滑な試料板 の上に溶液試料を痕跡量滴下して乾燥させた試料を用いる。試料板に 0.1 度程度の浅い角度で励 起X線を入射させると、励起X線は試料を励起したあと、試料板で全反射される検出器に入らな いようにすることができるので蛍光 X 線を効率よく検出できる。物質・材料研究機構の桜井健次 らのグループは、この手法と SPring-8 の超高輝度光と図6(a) に示す独自に開発した小型結晶分 光器を組み合わせることにより、0.1ulという極微量の液滴試料をシリコン基板に滴下し、濃度換 算では 3.1ppt、絶対量では 0.31fg (1fg=10⁻¹⁵g)の Niの検出に成功した¹⁾。この時のスペクトルを 図 6 (b)に示す。これは蛍光 X 線による痕跡分析 (トレースアナリシス)の世界記録である。通常 の全反射蛍光 X 線分析では、Si(Li)半導体検出器を検出器に用いるが、半導体検出器はエネルギー 分解能が低くかつ単位時間に処理できる信号量が少ないので検出器に入るX線が強いと飽和して しまうのが欠点である。そこで、桜井らは小型の結晶分光器を作り、波長分散方式とすることに より、図6(b)に示すような高エネルギー分解能のスペクトルを得ることができた。通常の半導体 検出器でMnのKα線を測定すると、得られる蛍光X線スペクトルの半値幅は百数+eVであるが、 波長分散では10を以下とシャープなピークが測定できるので、共存元素どうしのピークの重な りを防げるので、複雑な組成の微量成分の分析が可能となる。波長分散では、分光結晶を介する ことで蛍光X線強度のロスが起こるため、PFの放射光実験ではあまり盛んではなかったが、 SPring-8のような高輝度のX線を用いれば強度低下の問題を補えるので、放射光 X線分析の新た な領域を開いている。

2) マイクロビーム蛍光X線分析

X線の物質に対する屈折率は1に近いので、X線を集光する有効なレンズはない。ただ、放射 光の平行性を利用すると、全反射ミラーやゾーンプレートを利用することによって、集光するこ とが可能である。X線を集光してマイクロビームをつくり、X線分析のプローブとして用いれば、 様々なX線分析に空間分解能を付与することが可能である。SPring-8の鈴木芳夫らはSPring-8の 放射光を図7(a)に示すようにフレネルゾーンプレートを用いて集光し、図7(b)に示す 0.1µm(=100nm)レベルのX線マイクロビームを得ることに成功している²⁾。これは世界最高レベ ルのマイクロビームであり、蛍光X線分析、µ-XAFS、走査型X線顕微鏡などへの応用に十分な 強度(10⁹⁻¹⁰ photons/s)が得られていることから、X線の無浸襲性を活かして、今後様々な応用の展 開が期待されている。







- 図8 鉛を蓄積する植物ハカラシナの細胞のマイクロビーム蛍光 X線イメージング
- 左: Pb,Ca,Zn,Ti の分布 右:試料(茎断面) ビームサイズ 0.7μmx1.2μm 右図白枠(白線が20μm)の範囲を分析した結果が左に示されている。

マイクロビームX線分析の実例として、BL37XU で測定した植物細胞に含まれる、金属元素の2 次元分析の結果を図8に示す。最近重金属で汚染した土壌に、重金属を濃集する植物を植えて、 植物に重金属を吸収させて環境を浄化する方法が注目され、ファイトレメディエーションとよばれてい るが、その研究の一環として得られた成果である。1ミクロンのビームで分析することにより細胞レ ベルで元素分布がえられ、多元素同時分析であることから、元素間の相関もみることができる。

3) 蛍光 XAFS によるナノマテリアルの状態分析

X線吸収微細構造(XAFS)法は、X線吸収スペ クトルのX線吸収端に現れる微細構造(XANES という)やその高エネルギー側に現れる振動構造 (EXAFS という)を利用する分析法である。前者 では吸収原子の酸化状態や電子構造が、後者では 吸収原子の周りの局所構造(吸収原子からその配 位原子への距離や配位数)がわかる。試料は結晶 である必要がないことから、非晶質物質や溶存物 質の構造解析に広く用いられているが、吸収スペ クトルを測定するには適当な厚みの試料が必要で あり、絶対量の少ないナノマテリアルの分析は困難 である。ところが吸収と蛍光X線の発生は相補的 であり、吸収のかわりに蛍光X線を検出しても吸 収スペクトルと等価な情報が得られる。この方法 を蛍光 XAFS とよび、蛍光 X 線分析の仲間にいれ ることができる。

ナノマテリアルに対して、最近大きな注目が集ま っているが、物質量がすくないため放射光をつか っても分析は難しい。ところが、上述の全反射蛍 光X線分析と組み合わせると、ナノマテリアルの状 態分析ができることをナノシートの測定例を通し て紹介する。層状構造の結晶から、2次元的な層



図 9. ナノシート単層膜と加熱後の試料およ びアナターゼの Ti K-XANES スペクトル

1つを取り出した物質をナノシートとよぶ。著者らはナノシートの構造解析に、全反射蛍光 XAFS を応用し、その有用性を明らかにした。TiO6 八面体が1層だけ存在するチタニアナノシートをガ ラス基板に付着させ、X線を基板すれすれに入射して全反射させることで、十分な信号強度の蛍 光 XAFS スペクトルが測定できることがわかった。図9は、チタニアナノシートの加熱変化を追跡 した蛍光 XANES スペクトルの例である³⁾。バルクの状態の酸化チタンを加熱すると500 程度で アナターゼが結晶化する。ところが、図中の4966、4984eVの点線で示したエネルギーに付近のス ペクトルの微細構造に着目すると、ナノシート状態では、加熱によっても600 までナノシート構造 が保持され、900 という高温でアナターゼの単一相に変化することがわかった。また、加熱熱処 理により、工業的に重要なアナターゼのナノシート薄膜が得られる事も明らかになった。励起 X 線の全反射により散乱をおさえる効果と、試料が薄膜であるため、たとえ1層でも試料の広い面 積から発生する蛍光 X 線を検出できることから、ナノマテリアルの XAFS 測定が可能となっている。 なお、本法は薄膜の分析に広く応用可能な方法である。

4) 高エネルギー蛍光 X 線分析

a) トレースアナリシスと物質史

分析技術の進歩とともに、その検出限界は日進月歩で向上している。このような極微量の物 質を分析するトレースアナリシスの究極は、原子1個の分析ということになるだろう。ただ、もしそ れが可能になったとしても果たしてどのような実用的意味があるのだろうか。分析法の検出限界 をいくら下げても、そのニーズがなければ意味がない。そこで、ここではトレースアナリシスの意義 を考えてみたい。まず我々が前提にすべきことは、世の中に純粋な物質はないということである。 世の中で最も高純度な物質で半導体として用いられるイレブンナインのシリコンには、1×10⁻⁹%し か不純物が含まれていない。濃度では、0.01ppb である。ただ、見方をかえれば1Mのシリコンに は、6x10¹² 個もの不純物を含むことになる。原子1個の分析をめざすような究極の分析の議論か らみれば、きわめて不純な物質である。超高純度な物質でもこの程度であることから、世の中に ある物質はすべて不純であり、真に純粋な物質はないということを我々は再認識すべきであろう。 そこで、トレースアナリシスの1つの重要な目的として、このようにあらゆる物質に普遍的に 存在する微量元素を計測し、その物質における微量元素の役割を解明することをあげることがで

以下では、物質を分析して得られる不純物の情報を利用すると、その物質の過去を知ることが できることを紹介しよう。これは考古遺物の分析を考えると理解しやすい。遺物はすべて、過去 のある時、ある場所で採取された原料を用いて、その時代の技術水準を反映して製品がつくられ、 それが現在まで残存して遺跡から発掘される。したがってたとえば出土した彩文土器に描かれた 文様から、原料や装飾技術についての知見が得られる。また、土器の含有鉱物(結晶質)や、土 器の色のもととなる鉄の酸化還元状態は、焼成温度、焼成雰囲気(酸化か還元か)を反映してい る。このように、あらゆる物質は、過去のある時点で誕生した歴史的存在であり、その物質が誕 生した時の状況や現在にいたるまでの履歴などの歴史がある。著者はこれを"物質史"とよんで いる⁴⁾。そして物質の中に、その物質が生成し、現在にいたるまでの間に獲得、蓄積されたその 物質のもつ起源、履歴についての情報が潜在しているのである。すなわちその物質を分析するこ とにより、物質から物質史情報を引き出すことができる。物質史情報は単なる元素組成だけでな く、元素の分布、化学形、集合組織、同位体組成など多次元の情報として物質に潜在している。 放射光は非破壊で高感度な分析ができることから、物質に含まれる痕跡量の物質史情報をひきだ すのに適した光源である。以下に、具体例を通して説明する。

b) 鑑識科学への応用

科学捜査では犯罪現場に残された物質の物質史情報を利用している。いわゆる裁判化学への応用 である。和歌山毒カレー事件で、筆者らが鑑定をおこなった時、亜ヒ酸に含まれる微量の不純物 を SPring-8 の放射光を使った蛍光 X 線分析で分析し、得られた蛍光 X 線スペクトルの不純物組成 のパターンから、犯罪に関係した亜ヒ酸の異同識別をおこなった。従来、微量の重元素の蛍光 X

線分析はそのL線を用いておこなわれ ていたので、軽元素のK線とスペクト ル上で重なるため、微量の重元素の検 出は困難であった。著者らは、SPring-8 のBL-08Wにおいて116keVの高エネル ギー放射光を蛍光 X 線分析の励起光と して初めて用いることにより、すべて の重元素をL線の妨害をうけない、K 線で感度よく分析できることを実証し た⁵⁾。図10には、SPring-8の放射光 を用いて測定した、2つの異なる産地の 亜ヒ酸の高エネルギー蛍光 X 線スペク トルを示す。両者を比較すると中国産 の亜ヒ酸は重元素として、錫、アンチモ ン、ビスマスを含んでいるが、メキシコ 産は錫を含まず、アンチモンを多量に 含み、相対的にビスマスが少ないとい う差異がみてとれよう。このように ppm レベルで含まれる、錫、アンチモン、



図 10 産地の異なる亜ヒ酸の高エネルギー放射光 蛍光 X 線スペクトル

ビスマスという不純物の組成が亜ヒ酸の産地によって異なることがわかる。最終製品の化学組成は、 どこで採取した原料を、どのような製造、精製工程を経ていつ頃製造されたかによって、変化す ることから、事件に関与する複数の亜ヒ酸が同一の起源をもつことを立証した。和歌山毒カレー 事件の鑑定が契機となって著者らによって開発された高エネルギー蛍光×線分析による重元素分 析法は、すでに鑑識試料や考古試料の優れた分析法として広く利用され始めている。それは、あ る試料の不純物微量重元素の組成は、その産地の特徴をよく反映するためで、科学捜査や考古学 の産地推定に有用な物資史情報を提供するからである。なお、本法の重元素分析の高感度さを示 す一例として、地質標準試料JG1(花崗岩)のスペクトルを図11に示す。タングステンが1.7ppm 含まれている試料で、検出限界を計算すると0.1ppmで、絶対量では10pg(ピコグラム, 1pg=10⁻¹²g)であることがわかった。

c) 考古学への応用 九谷古陶磁の産地推定

我が国の陶磁器史上、いわゆる古九谷伝世品の産地の決定は最大の問題のひとつであるといわれている。そこで、九谷焼と有田焼の産地を胎土の高エネルギー放射光蛍光X線分析で識別できるかどうかを試みた⁶⁾。分析を行った資料は、九谷、肥前(有田)、福山姫谷の古窯出土磁器片を用いた。

実験は SPring-8 で行い、用いた測定装置の模式図を図5に示した。この装置はX線検出器や試料ステージなどを組あわせてつくったもので、空間的自由度が大きく、大皿なども容易に分析できる。放射光X線を、Si(400)モノクロメータで116keVのエネルギーのX線に単色化してステージ上の試料に照射する。試料から発生した蛍光X線は半導体検出器で検出し、蛍光X線スペクトルは

コンピュータに蓄えられる。実験に使用したX線のビームサイズは1~2 mm で、1スペクトルの 計測時間は600~2000秒である。磁器片試料はアルミニウム製試料ホルダーにセロテープで固定し、 そ(図14 Ba/Ce-Nd/Ce プロットによる、古窯出土磁器片の特性化。



有田(赤) 九谷(青) 姫谷(紫)のクラスタリングが認められる。

図 13 " 伝世古九谷 "を BL-08W で分析中の風景





測定で得られたスペクトルの一例として九谷一号窯出土試料の結果を、図12に示す。希土類元素のLa(ランタン)、Ce(セリウム)、Nd(ネオジム)をはじめハフニウム、タングステンなどの重元素がはっきりと検出されている。図13は貴重な伝世品を分析している写真で、非破壊で分析できる利点は大きい。得られた各資料の分析結果から、統計的手法により、産地推定に有効な元素の組み合わせを探索したところ、Ce/Ba-Nd/Baをパラメータに用いると有効であることがわかった。図14にその結果を散布図としてプロットした。九谷、有田、姫谷出土遺物の分析結果がそれぞれ独立の領域としてクラスターを形成していることがわかる。もちろん境界領域はあるが、おおむね有効な指標となるであろう。この図を使えば、たとえば博物館にある伝世品を本法で分析し、分析結果をこの図にプロットすれば、その伝世品がどこの原料をつかって焼いた物かが明らかになる。詳細は文献に記したので、興味のある方はごらんいただきたい。図13は分析風景である。

7. おわりに

放射光はバイオサイエンスやナノサイエンスなど、21世紀の先端領域の分析に利用できるとと もに、環境科学、地球化学、裁判化学、考古学など様々な応用分野でも活用が可能な素晴らしい 光である。本稿を読まれて放射光が有効と思われた方は、ぜひチャレンジしていただきたい。

引用文献

1)K. Sakurai, H. Eba, K. Inoue, N. Yagi, Anal. Chem., 74, 4532 (2002)

2) A. Takeuchi, Y. Suzuki. H. Takano, J. Sync. Rad., 9, 115 (2002)

3)K. Fukuda, K.T. Sasaki, M. Watanabe, I. Nakai, K. Inaba, K.Omote, *Crystal Growth & Design*, 3, 281 (2003).

4) 中井泉、化学と工業、2001, 54, 1267

5) I. Nakai, Y. Terada, M. Ito, Y. Sakurai, Synchrotron Rad., 8, 360 (2001).

6) 三浦 裕、大和聖子、中井 泉、寺田靖子、山名一男、寺井直則,考古学と自然科学、46、33-54(2004)

参考資料

- 1) 中井 泉, 放射光をプローブとする地球惑星物質のX線分析, 鉱物学雑誌, 28, 123-129 (1999).
- 2) 寺田靖子, 中井 泉, 高エネルギー蛍光 X 線分析, 岩石鉱物科学, 30, 88-89 (2001)
- 3) 中井 泉, 大型加速器利用法, 季刊「考古学」, 77, 83-86(2001)
- 4) 中井 泉, 放射光の考古学への応用, 放射光学会誌, 15(4), 234-244(2002)
- 5) 中井 泉, 放射光 X 線分析の黎明から 20年, ぶんせき 50周年記念誌, 128-130(2002)
- 6) 中井 泉, 犯罪と分析化学, ぶんせき,591-594 (2002)
- 7) 中井 泉, はかってなんぼ 社会編 日本分析化学会近畿支部編, 第5章 犯罪をはかる, 49-62, 丸善(2004)

8) 中井 泉, 先端化学シリーズ VI 界面・コロイド・ナノテクノロジー・分子エレクトロニクス・ ナノ分析, シンクロトロン放射光 X 線分析の最先端, 273-281, 丸善(2004)

9) K. Tsuji, J. Injuk, R.V. Griken, I. Nakai, X-ray Spectrometry: Recent Technological Advances Ed. By 5.5 "High Energy X-ray Fluorescence", John Wiley& Sons, Ltd. p.355-372 (2004).