総説

蛍光 X 線による多元素同時動画イメージング

桜井健次^{a,b*}, 趙 文洋^{b,a}

Simultaneous Multi-Element Movie Imaging by X-Ray Fluorescence

Kenji SAKURAI^{a,b*} and Wenyang ZHAO^{b,a}

^a National Institute for Materials Science
 1-2-1, Sengen, Tsukuba, Ibaraki 305-0047, Japan
 ^b University of Tsukuba
 1-1-1, Tennodai, Tsukuba, Ibaraki 305-0006, Japan

(Received 8 January 2018, Revised 17 January 2018, Accepted 18 January 2018)

For many years, X-ray fluorescence movie has been believed as a kind of special technology requiring highly sophisticated expensive hardware. The method needs to have sufficient energy resolution to distinguish elements, spatial resolution to identify the positions in the sample, and time resolution to know the change. As this appears technically difficult, X-ray fluorescence movie has not been used in the ordinary industries, hospitals and other workplaces. Summarizing the authors' series of work done since late 1990s, the present paper describes how simultaneous multi-element movie is realized at any places where X-ray fluorescence analysis is currently used.

[Key words] Imaging, Movie, Element distribution, Cooled CCD camera, Cooled CMOS camera, Charge sharing correction

蛍光 X 線の動画イメージングは、これまで特殊なハードウエア、実験装置を必要とする特別な技術である と信じられてきた.元素の識別を行うためのエネルギー分解能に加え、試料の位置の情報を与える空間分解能、 変化の時間に対応するための時間分解能が必要であり、一見、難易度が高そうにも見える.このため、一般 の製造業や医療の現場等で手軽に利用できるものであるとは考えられていないのが実情である.本報告では、 著者らの 1990 年代後半以来今日に至るまでの技術開発を総括しつつ、現在では、蛍光 X 線分析を行うことの できているほとんどの場所で動画も含めた元素別のイメージングが可能な段階であることを示す.

[キーワード] イメージング,動画,元素分布,冷却 CCD カメラ,冷却 CMOS カメラ,電荷分割補正

a 国立研究開発法人物質・材料研究機構 茨城県つくば市千現 1-2-1 〒 305-0047 *連絡著者: sakurai@yuhgiri.nims.go.jp b 筑波大学 茨城県つくば市天王台 1-1-1 〒 305-0006

1. はじめに

種々の化学システムにおける元素の動きを直 接観測することは、研究者にとっての夢の1つ であった. 化学反応は元素の輸送と再配置を 伴っているので、その動きを可視化することが できれば、未解明の現象の理解を助け、あるい は産業、医療などにおける個別の問題を解決す るのに役立つと期待される。 蛍光X線分析法は、 化学組成を非破壊的に定量分析する優れた技術 であることはよく知られている.しかし、この 方法が、多元素同時の元素別動画イメージング に利用可能であるとは、 通常は考えられていな い. 著者らは、21世紀の初頭に世界で初めての 蛍光 X 線動画イメージングを報告したが¹⁻⁷⁾. 大強度の放射光ビームラインを使用したもので あった. また、当時は多元素同時の元素別での 動画イメージングにはなっていなかった. その 後, 国内外で同種もしくは関連技術の開発も多 少行われるようになったが⁸⁻¹²⁾,現在でも特殊 なハードウエア,実験装置を必要とする特別な 技術であると誤解されている. 蛍光 X 線分析が 現に行われているような場所であれば、それほ どの困難なく利用できるものだとは考えられて いない.

本論文では、ごくありふれた実験作業環境の もとで、いかに誰でもどこでも元素同時の元素 別動画イメージングが可能になるか、その方法 と実際の応用例を述べる.

2. 蛍光X線の動画を得る方法

蛍光 X 線分析法は、化学組成を分析する強力 なツールではあるが、測定試料がいつも均一で あるとは限らない、明らかにそうではない試料 の分布自体が関心の対象にもなることも少なく ない. このため、化学組成の分布が一様ではな い試料をも測定できるように,X線の微小ビー ムを作り、その位置を試料上で XY 走査する走 査型蛍光 X 線イメージングが広く用いられるよ うになってきた¹³⁾. X 線用モノキャピラリ,ポ リキャピラリなどを備えた市販装置も現れてお り、20~100 ミクロンの空間分解能が得られる. また、放射光ビームラインでは、最新のミラー やゾーンプレートを用いて、100 ナノメートル もしくはそれ以下の微小領域分析も行われてい る. この場合、シリコン・ドリフト・ディテク タ(SDD)のように、位置分解能は持たないが、 高いエネルギー分解能を持つ検出器を用いるこ とがほとんどである.元素イメージングの有力 手法としてのゆるぎないようにも見える走査型 蛍光 X 線イメージングは、残念ながら、動画へ の適用は難しい. 走査の開始点と終了点では測 定の時刻が異なるし、何よりも走査自体にかな りの時間を要するからである.

これに代わる方法として著者らが有望視して いるのが Fig.1 に示す投影型蛍光 X 線イメージ ングである.走査型とは異なり,すべての試料 上の点からの蛍光 X 線を同時に測定している ため,時間依存性は平等であり,原理的に動画 イメージングになりうる.この手法には3つの 技術要素がある.第一は,微小ビームを使用せ ず,分析視野全体に広く X 線を照射することで ある.第二は,試料上の蛍光 X 線の分布の情報 を画像にするための光学系が必要とすることで ある.さらに第三は,その像を記録するための 2 次元の X 線検出器を使用することである.第 二と第三の点が,一般の蛍光蛍光 X 線分析装置 との相違点になる.

結論として, 試料上の蛍光 X 線の分布の情報 を画像にするための光学系と, その像を記録す



Fig.1 Projection-type X-ray fluorescence imaging.(a) Pinhole camera type. (b) Parallel optics using 2D collimator.

るための2次元のX線検出器の2つの要素を導入すれば、一般の蛍光X線分析の技術を拡張して動画イメージングを行うことができるようになる、その詳細を次節で説明する.

3. 蛍光X線の動画を得るために 必要な機器構成要素の追加と変更

3.1 試料上の蛍光 X 線の分布の情報を 画像にするための光学系の追加

これまで普通の蛍光 X 線分析,もしくは走査 型の蛍光 X 線イメージングしか経験のない多く の読者にとっては,もっとも違和感があるのは この部分であろう.投影型イメージングでは, 試料と検出器の間に必ずなにがしかの光学素子 を使用する.市販の X 線装置では,これまであ まり使用されていなかったというに過ぎず,実 はそれほど高価でも,複雑でもなく,その気に なれば,誰でも容易に導入することができる.

Fig.1 (a) は、古典的によく知られているピン

ホールカメラの原理を用いたものである¹⁴⁾. 試 料-ピンホールおよびピンホール-カメラの距 離の比に対応して縮小・拡大された倒立像が得 られる. 著者らはタングステンなどの重金属の フォイルを購入し、研究室のパルスレーザーを 集光して照射し、さまざまなサイズのピンホー ルを製作している.また、市販品の金属製ピン ホールも同じ目的に利用できる. イメージング の空間分解能は、ピンホールの大きさでほぼ決 まっている.小さなピンホールを使用すると, 光量が著しく減少するので、この光学系の場合 も、 試料とピンホールの距離はそれなりに接近 させることになる. また、入射 X 線強度、目的 元素の濃度などを考慮して、ピンホールの大き さの選択に注意を払う必要がある. ピンホール は、基本、カメラの正面に貼り付けるような簡 単な使用方法になるだろう.

Fig.1 (b) の方法は,著者らの以前の発明^{15,16)} であり,試料とカメラを近接させる配置を採る

と、空間分解能とX線強度の両方に優れた1: 1の正立像が得られる. その原理は、窓にかかっ ているブラインドを2次元に拡張したようなも のと言えばよいであろうか. ある角度範囲内の 方向からは向こう側が見えるが、 そうでなけれ ば見えないようになっている.従って、特定の 地点に着目すると,ある狭い角度発散でしか広 がらず、 試料内の座標と検出器内のピクセルと を1:1に対応させることができる。この方法 の先駆的な研究¹⁷⁾では、マイクロチャンネル プレートが用いられた. これは電極なども取り つけられていて、電子やX線・放射線の検出器 としても使用可能なものであるが、要は、2次 元コリメータのような構造のものであれば何で もよい.著者らは6ミクロン径の石英製のキャ ピラリを束ねた構造をもつ1mm 厚程度のプ レートに金またはロジウムコーティングを施し たものを用いている.この場合、角度発散は6 ミリラジアンである. 蛍光 X 線イメージングの 空間分解能は、この角度発散と試料~検出器の 距離の積で決まっており、例えば2.5 ミリといっ た超近接配置を採ると、15ミクロン程度の空間 分解能が得られる. そのためには、購入したカ メラ(2次元検出器)を一度分解し、2次元コリ メータを撮像素子にほとんど密着できるように, 窓部分を作り変えて交換するなどすると効果的 である.このような2次元コリメータを内蔵さ せたカメラを用いると、蛍光X線の動画イメー ジングだけでなく、XAFS イメージング^{18,19)} や X線回折イメージング^{20,21)}, さらにはそれら を複合したイメージング²²⁾も可能になる.

著者らは実際に実験をしたことがないので、 Fig.1 には描かなかったが、非球面ミラー等を 用いた結像光学系の採用は、現時点はともかく として、将来は有望と考えられている^{23,24)}.

3.2 位置情報と元素情報(蛍光 X 線のエネルギー) を同時に記録可能な検出器への変更

エネルギー分散型の蛍光 X 線分析では、現在 は SDD が多く用いられている.動画イメージ ングを行う際には、SDD は使用せず、代わり に2次元X線検出器を使用する、現在、わが国 も含め、各国で高性能の2次元X線検出器の 開発が行われている^{8,25)}.著者らもその動向に はたいへん関心を持って注目しているが、本稿 では、その蛍光 X 線動画イメージングへの応 用の魅力にはあえて触れない. その代りに、は るかに安価で, 誰もが手軽に購入することがで き、すぐにでも利用できるものがあり、実際に 蛍光X線の動画イメージングができることを 示そう、最近、著者らは、光学顕微鏡等に取り 付けて使用される可視光用の冷却 CCD カメラ、 冷却 CMOS カメラ(いずれもモノクロ) で蛍光 X線スペクトル分析やイメージングができるこ とを見出した^{26,27)}. Table 1 に著者らが研究室 で最近頻度多く使用しているカメラ2式の主な 仕様を示す.いずれも広く市場に流通しており, 誰でも容易に購入することができる.Fig.2には, Table 1の Type II にあたるセンサーを搭載した 市販 CMOS カメラ (PCO 社製 PCO Edge 5.5) を どのようにして変更して X線用途に使えるよう にするかを示した. 市販のカメラは可視光用途 を念頭に置かれているので、ガラス窓があり、 その外側にレンズをとりつけるマウントがある が、こうした部品を外し、代わりにベリリウム 箔をはりつける. 最近の CMOS センサーのな かには素子上にポリマーレンズが実装されてい るものもある. X線の測定上,吸収の損失があ るが、著者らの経験では、数 keV 以上のほとん どの蛍光 X 線の測定にはたいした影響はない.

CCD カメラについては、わが国の常深、林田

	Туре І	Туре II
Sensor	CCD47-10 (e2V) CCD	CIS2521 (Fairchild Imaging) Scientific CMOS
Resolution	1024×1024 pixels	2560×2160 pixels
Pixel size	13 μm×13 μm	6.5 μm×6.5 μm
Active area	~ 170 mm ²	$\sim 230 \text{ mm}^2$
Effective thickness	$\sim 10 \ \mu m$??
Camera	C4880-50 (Hamamatsu)	pco edge 5.5 (PCO AG)
A/D conversion	16 bits	16 bits
Electronic cooling	-30°C	5℃
	With water cooling	With air cooling
Frame rate (slow scan for high- quality imaging)	0.25 fps (slow mode).	33.6 fps.
Energy resolution for X-rays (@ Mn Kα 5.9 keV)	150 eV	220 eV

 Table 1
 Summary of main specifications of two types of commercially available cameras used for X-ray fluorescence movie applications in the authors' lab.



Before

After (model)

Fig.2 How to modify the ordinary visible light camera for X-ray fluorescence imaging.

らの先駆的研究^{28,29)} があり,非常に短い時間 で撮像したとき(シングルフォトンカウンティ ングモード)の画像の画素の明るさ(電荷量)が X線のエネルギー情報を与える点に着眼すると (Fig.3 (a),方法の詳細は後述),位置分解能と エネルギー分解能を両立させたX線天文計測が 可能になる.X線イメージングでも,青木らの 研究が知られている³⁰⁾. Table 1 に示したよう に,著者らの使用している CCD カメラでも Mn Kα線に対して150 eVのエネルギー分解能で蛍 光 X 線スペクトルが取得されている²⁷⁾.他方, 現在ではピクセルサイズが小さいカメラが主流 の時代になっており、高い空間分解能を得やす くなる条件が広がった半面, X線光子によって 生じる電荷が複数ピクセルに分散するために (電荷分割, Fig.4), X線のエネルギー情報の判 定が難しくなる問題が起きている. さらに、特 に CMOS カメラでは素子のすぐ下に配線がな されており、そのような配線の影響も受ける. 可視光用に設計,開発,使用されているカメラ, 特に CMOS カメラをエネルギー分散型の2次 元 X 線検出器として使用するのが容易ではなさ そうだと信じられてきたのには、そのような理 由があった²⁶⁾. 実際, 著者らも, 初期の研究では, やむなく Fig.3 (b) の方法により、シンクロトロ ン放射光のエネルギー可変性を用い、吸収端を 利用した元素識別を行っていた. この方法では、





(a) Use of the single photon counting mode. If the image is taken in very short time, the measured intensity (collected charge amount) gives the information on the energy of the X-ray photon. Then the detector can distinguish the difference of elements in the same way as other X-ray energy-dispersive detectors.

(b) Use of the tunable monochromatic X-rays across the absorption edges. This uses selective excitation of specific elements by tuning the primary X-ray energy at lower and higher energy sides of the absorption edge.



Fig.4 Charge sharing event.

Charges created by a single X-ray photon are splitted into several pixels.

動画イメージングはせいぜい単一元素について しか行えない.また,実験室系やモバイルのX 線源では,そもそも入射X線のエネルギーを連 続的に変化させたり,自由に選んだりすること はできない.

結論から言えば,現在では,可視光用の冷却 CCD カメラ,冷却 CMOS カメラのいずれの場 合も、素子サイズの小さなものも含め、電荷分 割の補正をきちんと行いさえすれば、位置分解 能(試料上の位置の識別)とエネルギー分解能 (元素識別)を両立させたイメージングが実現 可能である³¹⁾.利用の立場で言えば,一切追 加のハードウエアは必要ではなく、続々と得ら れる画像に対して定型的な処理を行うのみで, 上述の問題を解決することができる. その根幹 部分を簡単に説明すると、シングルフォトンカ ウンティングモードで得られる X 線像の電荷分 割の状況は、一光子によって発生した電荷が1 つのピクセルにほぼおさまるイベントと、複数 のピクセルに分割して広がるイベントに大別さ れる. そこで, 著者らは採用するカメラのタイ プの違いなどにより2つの方式を使い分けてい る. 第一は, 一光子によって発生した電荷が1 つのピクセルにほぼおさまるイベントがある程 度生じている場合,他を捨てて,そのようなイ ベントのみを採用してカウントするというもの である.簡単そうに聞こえるが,実はこれだけ ではうまくゆかない.それは,わずかではあっ ても隣のピクセルに電荷が散逸する場合がある からである.これをうまく処理するため,いっ たん見つけた孤立ピクセルの周囲の全ピクセル に対して,別途厳格な閾値を設けてスクリーニ ングを行う.第二は,もはやほぼ全部のイベン トにおいて電荷分割が起きている場合,その総 和を求めることで,情報の復元をはかるが,そ の際に電荷分割のタイプを判別し,特定の場合 にしか採用しない,というある種のフィルタリ ングを行うものである^{26,27,31)}.

以上の補正方法は著者らが研究室で使用して いるカメラに対して見出したものであるが,一 般性をもち,今では誰でも簡単に X 線検出位置 とエネルギーの両方を決定することができる.

元素別の画像群を動画として取得するスキー ムは、次のようになる.非常に短い撮像時間で 続々と画像を収集する作業がまず常に行われる ことになる.リアルタイムのライブ画像計測で あるが、この際に得られているX線像はノイズ にしか見えないようなきわめて暗い画像ばかり である.元素の情報は、蛍光X線のエネルギー、

すなわち,その画像のなかに見え る画素の明るさと対応しているの で,そのような暗い画像の全部の ピクセルを探査して,特定の明る さのものがあるかどうかを判定す る必要がある.元素ごとに(蛍光 X 線エネルギーごとに),あらかじめ 画像カウンタのようなものを用意 しておき,最初は全ピクセルが0 であるが,上記の探査の結果,該 当するものがあれば、そのピクセルに1を加え るといった操作を続々と取得される全画像につ いて行うのである.

ここまでの説明で明らかであると思うが,か なり短い撮像時間を単位として大量の画像を取得 し,それを再構成することにより,元素別の画像 を得ており,その際の動画としての時間スケール は,積分範囲の変更次第で,かなり自由にとれる. 言い換えると,撮像後に異なる時間スケールの 複数の動画セットを作りだすことができる.も ちろん,撮像時間よりも短い時間分解能は不可 能である.これは、シングルフォトンカウンティ ングの条件次第、すなわち,入射X線の強度, 試料の濃度などによって選択,判断することに なる.X線の強度に余裕がある場合は、カメラ の読み出し速度が最終的な限界になるだろう.

4. 撮像例

それでは、実際の測定結果を示そう.まず、 用いたセットアップは Fig.5 のようなものであ る.通常の 1.5 kW の X 線回折用の Cu 管球を X 線源に使用している.著者らはモノクロメー タを使用したが(試料に入射する Cu Kα 線の強 度は 10⁸cps 台である)、使用しない使い方も考



Fig.5 Schematic view of experimental setup for simultaneous multielement movie imaging.



Fig.6 Example of X-ray fluorescence analysis using CMOS camera ²⁶. Photos and spectra are obtained by the same CMOS camera, before and after modification, respectively. Cobalt is detected in the inner side of plate (left), whereas it is not in outer side (right).

えられるだろう. 試料と検出器の間にはピン ホールを入れた. 先述したように, カメラ内部 に2次元コリメーターを内蔵させることもでき るが, 本稿で示す画像はすべてピンホールを 使って取得したものである.

まず、市販の可視光用の冷却 CCD や冷却 CMOS カメラが、 蛍光 X 線スペクトルを取得 するのに使用できることを示そう. ピンホール を外してしまえば、イメージング機能は失われ るが、大面積の蛍光 X 線検出器として働いてく れる. シングルフォトンカウンティングモード での画像の明るさの全ピクセルをあわせた集計 結果(ヒストグラム)が,そのまま蛍光 X 線ス ペクトルである. Fig.6 は、市販 CMOS カメラ (PCO Edge 5.5) によって取得した絵皿の表側と 裏側の蛍光X線スペクトルである²⁶⁾.カリウム. カルシウム、バリウム、鉄などが観測されてい るが、表側のみ、コバルトが測定された.この 絵皿の表側は青い塗装がなされていた. その青 がコバルトに由来するものであることが、こう した分析で明らかになった. こうしたごく普通 の蛍光 X 線分析も, SDD に代えて, 市販の可 視光のカメラで行うことができる.

もちろん,カメラをわざわざ導入しているの は、蛍光 X線のイメージングを行うためである. Fig.7には、ピンホールを取り付け、元素ごとの 分布の可視化を行った例である.(a)は天然の めのうである.肉眼でも確認できる縞に沿って、 鉄の偏析が生じていることがわかる.マーカー として試料の特定の場所にチタンを塗ってあり、 位置関係も含めた確認ができている.(b)は複 数の化学物質を不均一に混合したものを、蛍光 X線のコントラストで識別したものである.

すでに説明した通り,この技術においては, 静止画イメージングと動画イメージングの区別 はない.元素が動かなれば,何も変化しない静 止画が繰り返し取得されるだけであるが,動く ような試料では,動画として記録される.これ まで,そのような試料を蛍光 X 線分析によって 研究する例は多くはなかったかもしれないが, 現在では,少なくとも技術的なハードルは著し く下がっている.Fig.8 は元素が時々刻々動く (a) Agate stone



(b) Mixed particles (CaCl₂ & Fe₂(SO₄)₃)



Fig.7 Example of X-ray imaging. Viewing areas on samples are enclosed by rectangles.

(a) Agate stone. A white mark is attached so that the viewing area is precisely confirmed.

(b) Mixtures of different chemical particles of $CaCl_2$ and $Fe_2(SO_4)_3$. They can be easily distinguished in X-ray imaging though their colors in appearance are similar. X-ray imaging slightly differs from sample shape because incident X-rays mainly illuminates protruding parts.



Fig.8 Optical observation of chemical garden.

A typical growth process of chemical garden growing from mixtures of calcium salt and ferrous salt, observed by an optical microscopy. Time stamps are marked at the upper right corner of every snapshot.



Fig.9 Final stage of chemical garden.

(left) Optical image. (center) X-ray fluorescence image (Fe). (right) X-ray fluorescence image (Ca).



Fig.10 Time evolution of X-ray fluorescence images of Fe and Ca taken simultaneously ³²⁾. Each frame records the element distribution in one specific hour. In chemical garden growth, Fe diffuses to boundary parts, whereas the distribution of Ca nearly has no change.

様子を示す例である.画面いっぱいにケイ酸ナ トリウム水溶液を媒質として充填し,図の下部 にカルシウムと鉄の無機塩の粉末を混合して置 いた.その経時変化を光学顕微鏡観察し,左か ら右に向かって並べたものである.塩は同じ色 をしているので光学顕微鏡では区別はつかな い.この変化はケミカルガーデンとして知られ ており,試料の表面にできるケイ酸金属塩の半 透膜への水の出入りと,その結果生じる圧力変 化による物質移動によって樹状になると言われ ている.この図では,反応初期に白色の突起状 の成長が顕著であり、後には元の粉末の塊がや や膨張し、体積増加が起き、その周辺部で色調 の変化が生じている.こうした化学変化をより よく理解するためには、このような顕微鏡の写 真が元素で色分けできればよいのではないか.

Fig.9 は上の試料とほぼ同じものを長時間放置した反応最終状態を示している. 左図は光学 顕微鏡写真であるが,右の2つの画像は,鉄と カルシウムの元素のそれぞれの蛍光 X 線の画像 である. ケミカルガーデンの成長は元素の個性 が強く反映したものであることは,このような 画像から一目瞭然になる. Fig.10 は, さらに, その時間的な変化の過程を追ったものである. 蛍光 X 線の動画の時間スケールは見ようとす る化学反応の速度に合わせて設定することがで きる. ここでは1フレームを1時間として編集 して並べた³²⁾. 比較的均一であった鉄の分布 が,徐々に変化し,中央部から周辺部へ移動し ている様子がよくわかる. これに対し,カルシ ウムは,このフレームにはない,もっと早い段 階で突起状の移動を生じるものの,その後,原 料のある場所の周辺では顕著な移動を生じてい ないことがわかる. この図は1時間を単位とす るゆっくりとした反応の動画であるが,原論 文³²⁾では3分程度の短い時間でも変化を追え ていることを示すデータを示した.

5. おわりに

蛍光 X 線の多元素同時の動画イメージング は、決して難しくない.現に蛍光 X 線分析の 装置が使えるような環境があれば、わずかな変 更によって動画イメージング機能を持たせる ことができる. 通常のエネルギー分散型の蛍 光 X 線分析と同じように元素の区別を行いなが ら, 試料上の元素の分布を観測し, それが変化 する場合には、その変化も順に追ってゆくこと ができる.本稿では、1.5 kWの封入管での撮像 例を示した.また誰でも注文して購入できる市 販の可視光用の冷却 CCD および冷却 CMOS カ メラを使い, 簡単な手作り, もしくは安価に購 入もできるピンホールだけを使って, 空間分解 能 20~100 ミクロンで元素別の X 線像を同時 取得することができる.動画の時間スケールは 見ようとする化学反応の速度に合わせて設定す ることができる.入射X線の強度や注目して いる元素の濃度にもよるが、実験室系では、お おむね秒~数分を単位として変化するものが適 用の目安になるのではないかと思う.本技術 の主要なポイントは、本稿も含め、論文と論 文の supplemental information^{26,27,31)}などに公 開しており、動画も ACS の Web サイトから無 料でダウンロードできる (http://pubs.acs.org/doi/ suppl/10.1021/acsomega.7b00930).さらに詳細に 関心のある読者は遠慮なく問い合わせて頂きた い.

参考文献

- K. Sakurai, H. Eba: Anal. Chem., 75, 355 (2003). http:// dx.doi.org/10.1021/ac025793h
- K. Sakurai, M. Mizusawa: AIP Conference Proceedings 705 (Synchrotron Radiation Instrumentation 2003, San Francisco), p.889 (2004). https://doi. org/10.1063/1.1757938
- 3) 桜井健次:X線分析の進歩, 33, 245 (2002).
- 4) 桜井健次, 江場宏美, 水沢まり:まてりあ, 41, 616 (2002).
- 5) 桜井健次, 江場宏美, 水沢まり:ぶんせき, 11, 644 (2003).
- 6) 桜井健次:応用物理, 73, 754 (2004).
- 7) 江場宏美, 桜井健次:X線分析の進歩, 38, 331 (2007).
- L. Struder, S. Epp, D. Rolles, R. Hartmann, P. Holl, G. Lutz, H. Soltau, R. Eckart, C. Reich, K. Heinzinger, C. Thamm, A. Rudenko, F. Krasniqi, K.-U. Kuhnel, C. Bauer, C.-D. Schroter, R. Moshammer, S. Techert, D. Miessner, M. Porro, O. Halker, N. Meidinger, N. Kimmel, R. Andritschke, F. Schopper, G. Weidenspointner, A. Ziegler, D. Pietschner, S. Herrmann, U. Pietsch, A. Walenta, W. Leitenberger, C. Bostedtf, T. Moller, D. Rupp, M. Adolph, H. Graafsma, H. Hirsemann, K. Gartner, R. Richter, L. Foucar, R. L. Shoeman, I. Schlichting, J. Ullrich: *Nucl. Instr. and Meth.*, A614, 483 (2010).
- 9) O. Scharf, S. Ihle, I. Ordavo, V. Arkadiev, A.

Bjeoumikhov, S. Bjeoumikhova, G. Buzanich, R. Gubzhokov, A. Gunther, R. Hartmann, M. Kuhbacher, M. Lang, N. Langhoff, A. Liebel, M. Radtke, U. Reinholz, H. Riesemeier, H. Soltau, L. Struder, A. F. Thunemann, R. Wedell: *Anal. Chem.*, **83**, 2532 (2011).

- K. Tsuji, T. Ohmori, M. Yamaguchi: *Anal. Chem.*, 83, 6389 (2011).
- U. E. A. Fittschen, M. Menzel, O. Scharf, M. Radtke, U. Reinholz, G. Buzanich, V. M. Lopez, K. McIntosh, C. Streli, G. J. Havrilla: *Spectrochim. Acta*, **B99**, 179 (2014).
- F. P. Romano, C. Caliri, L. Cosentino, S. Gammino, L. Giuntini, D. Mascali, L. Neri, L. Pappalardo, F. Rizzo, F. Taccetti, U. Catania, V. A. Doria: *Anal. Chem.*, 86, 10892 (2014).
- S. Matsuyama, M. Shimura, M. Fujii, K. Maeshima, H. Yumoto, H. Mimura, Y. Sano, M. Yabashi, Y. Nishino, K. Tamasaku, Y. Ishizaka, T. Ishikawa, K. Yamauchi: *X-ray Spectrom.*, **39**, 260 (2010).
- Sir David Brewster: "The Stereoscope its history, theory and construction", John Murray, London (1856).
- 15) K. Sakurai: Spectrochimica Acta, B54, 1497 (1999). https://dx.doi.org/10.1016/S0584-8547(99)00071-3
- 16) 桜井健次, 江場宏美: 日本国特許第 3049313 号(出願 1998, 登録 2000),第 3663439 号(出願 2002,登録 2005).
- 17) T. Wroblewski: Synchroton Rad. News, 9, 14 (1996).
- M. Mizusawa, K. Sakurai: J. Synchrotron Rad., 11, 209 (2004).

http://scripts.iucr.org/cgi-bin/papers?ot5554

 K. Sakurai, M. Mizusawa: *Nanotechnology*, **15**, S428 (2004).

http://stacks.iop.org/0957-4484/15/S428

- 20) 水沢まり, 桜井健次:X線分析の進歩, 40, 279 (2009).
- 21) K. Sakurai, M. Mizusawa: Anal. Chem., 82, 3519 (2010).

http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ac9024126

- H. Eba, H. Ooyama, K. Sakurai: J. Anal. At. Spectrom., 31, 1105 (2016). http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2016/ja/c6ja00024j
- A. Takeuchi, S. Aoki, K. Yamamoto, H. Takano, N. Watanabe, M. Ando: *Rev. Sci. Instrum.*, 71, 1279 (2000).
- 24) Dr. Wenbing Yun (Sigray Inc., California, USA): 私信 (2017).
- 25) T. Tsuboyama, Y. Arai, K. Fukuda, K. Hara, H. Hayashi, M. Hazumi, J. Ida, H. Ikeda, Y. Ikegami, H. Ishino, T. Kawasaki, T. Kohriki, H. Komatsubara, E. Martin, H. Miyake, A. Mochizuki, M. Ohno, Y. Saegusa, H. Tajima, O. Tajima, T. Takahashi, S. Terada, Y. Unno, Y. Ushiroda, G. Varnerg: *Nucl. Instr. and Meth.*, A582, 861 (2007).
- 26) W. Zhao, K. Sakurai: Sci. Rep., 7, 45472 (2017). http://dx.doi.org/10.1038/srep45472
- 27) W. Zhao, K. Sakurai: *Rev. Sci. Instrum.*, 88, 063703 (2017). http://dx.doi.org/10.1063/1.4985149
- 28) H. Tsunemi, K. Mizukata, M. Hiramatsu: Jpn J. Appl. Phys., 27, 670 (1988).
- H. Tsunemi, S. Kawai, K. Hayashida: Jpn J. Appl. Phys., 30, 1299 (1991).
- 30) 青木貞雄, 鬼木 崇, 今井裕介, 橋爪惇起, 渡辺 紀生:X線分析の進歩, 46, 124 (2015).
- 31) 桜井健次, 趙 文洋:特願 2017-105380.
- 32) W. Zhao, K.Sakurai: ACS Omega, 2, 4363 (2017). http://dx.doi.org/10.1021/acsomega.7b00930