

高エネルギー蛍光 X 線分析

寺田 靖子 勸高輝度光科学研究センター 〒679-5198 兵庫県佐用郡三日月町光都 1-1-1
 中井 泉 東京理科大学理学部応用化学科 〒162-8601 東京都新宿区神楽坂 1-3

要旨 高エネルギー (116 keV 以上) の放射光 (X 線) を蛍光 X 線分析の励起光に用いる高エネルギー蛍光 X 線分析法は、U までのすべての元素を K 線で分析できる方法である。蛍光 X 線スペクトルの K 線を重元素の分析に用いると L 線による妨害がないため極微量の重元素の高感度分析が可能となる。重元素は、希土類元素のように産業的に重要なものや Cd, Hg, Pb のように毒性が強く環境科学的にも重要である。さらに重元素は、物質の起源や履歴を調べるのに鍵となる元素であることから、考古学・鑑識科学・材料科学・地球化学・環境科学などの分野において高エネルギー蛍光 X 線分析法は強力な実用的分析法として現在普及しつつある。本稿では、最近開発された高エネルギーマイクロビームの利用も含めて、これらの分野における様々な応用例を通して本分析法を解説する。

1. はじめに

高エネルギー X 線を励起光として用いる蛍光 X 線分析を高エネルギー蛍光 X 線 (High Energy X-ray Fluorescence, HE-XRF) 分析と呼ぶが、励起 X 線のエネルギーに明確な定義づけがなされているわけではない。ここでは、PF などの第二世代の放射光で通常使われていた蛍光 X 線分析の励起エネルギーの上限である 20 keV を境として、これ以上を高エネルギー X 線と呼んで話を進めていくことにしたい。

従来法による SR-XRF 分析では 20 keV 程度以下の X 線をプローブとして用いることがほとんどであり、微量分析の対象元素は周期表上の第 4 周期あたりを中心としたものとなっている。例えば励起エネルギーを 22 keV とすると、Ru (Z=44, K 吸収端=22.12 keV) より原子番号

の大きい元素は L 線を利用しなければならない。ところが L 線のエネルギー領域には比較的存在度の高い第一遷移金属元素などの K 線が重なるためこれに妨害されたり、複数の重元素があると重元素どうしの L 線のピークが重なりあってその帰属は複雑になる場合が多い。ここで、116 keV 以上のエネルギーの X 線を励起光に用いると、L 線でしか見ることのできなかった Ru から U までの重元素の K 線を直接励起することができるので、軽元素による妨害をなくすことができる。このように、HE-XRF の利点の一つとして、従来では困難であった微量重元素の分析が可能となることが挙げられる。

Table 1 にこれまでに報告された HE-XRF 分析についてまとめた¹⁻⁷⁾。放射光利用を遡っても 1987 年の文献と、歴史が比較的新しく感じるのは、原理的には可能だとわかっ

Table 1 Review of studies on high energy XRF analysis

	Excitation source	MDL (ppm): Element
<i>Laboratory X-ray sources</i>		
M. Harada & K. Sakurai (1999) ¹⁾	W target	
	White	40: I
	Filter	8: I
	Secondary target	8: I
<i>Synchrotron radiation light sources</i>		
V. B. Baryshev et al. (1987) ²⁾	VEPP-4, 30-90 keV (LiF)	1.45: La, 1.11: Nd, 1.23: Sm
A. V. Daryin & V. A. Bobrov (1987) ³⁾	VEPP-4, 70, 82 keV (LiF)	0.1-0.3: light rare earth elements
		0.5-1.0: heavy rare earth elements
V. P. Khvostova & V. A. Trunova (1987) ⁴⁾	VEPP-4, 70 keV (LiF)	1-0.2: La, Sm, Tm
J. R. Chen et al. (1993) ⁵⁾	NLSL, 250 μm Ta filter	6: La-26: Lu
K. Janssens et al. (1998) ⁶⁾	HASLAB, 60 keV, lead-glass capillary	0.8-2: Mn-Gd
I. Nakai et al. (2001) ⁷⁾	SPring-8, 116 keV	3.8: Ba, 0.1: W

かったからであろう。

高エネルギー蛍光 X 線分析を分析法として確立する際の最初の難関は、バックグラウンドの軽減である。原田らは X 線管球を用いて環境標準試料中のヨウ素 (520 $\mu\text{g/g}$) の検出限界 (MDL) について検討した¹⁾。白色励起の条件では、コンプトン散乱により著しく高いバックグラウンドとなった。そこで、1次フィルターとして40 mm 厚の Al を用いたところ、ヨウ素 K α 線に対する S/B 比は6.9となった。さらに、Er プレート (3 mm 厚) を2次ターゲットとしたところ、S/B 比は白色励起に対して20倍の改善が見られた。

HE-XRF にとって第3世代放射光の利用は、より高輝度・高エネルギーの X 線が得られるため大変有用である。放射光を用いた本分析法が脚光を浴びることとなったのは、1998年におきた和歌山ヒ素カレー事件の鑑定によるものであることは読者のご記憶の通りである。以下、我々が行った116 keV の X 線を用いる HE-XRF 分析法の確立のための基礎評価と鑑識科学、地球化学、文化財科学への応用例について述べるとともに、最新に開発された高エネルギーマイクロビームについて紹介する⁸⁾。

2. 高エネルギー蛍光 X 線分析

2.1 SPring-8 を利用した HE-XRF 分析

重元素の K 線、仮にウランの K 線までを検出できるようにするには、ウラン K 吸収端のエネルギーが115.6 keV であるため、これ以上のエネルギーの X 線が必要となる。先の事件の鑑定実験では、ウランまでとはいかないまでもヒ素と同族元素であるビスマスまで視野に入れていたため、同等の高いエネルギーの X 線を必要とした。(Bi K 端 = 90.5 keV) 1998年当時、SPring-8 といえども100 keV 程度の X 線が得られるビームラインは限られており、いずれのビームラインにおいても HE-XRF 分析の試みはなく未踏領域であった。このような事情のもとで、上坪宏道所長 (当時) の判断から、BL08W で鑑定実験を行うことになった。X 線エネルギーは Si(400)モノクロメーターを用いて116 keV とした。実験装置のセッティングは、ビーム整形のための4象限スリット、試料走査用 XY ステージからなり、検出器は Ge-SSD を用いた。X 線と検出器の角度が90°となるような配置としたところは一般的な XRF 分析のセッティングと同じである。ただし前項でも述べたとおり、コンプトン散乱によるバックグラウンドを軽減するために、鉛製のビームストッパーとコリメーターを使用している部分が相違点として挙げられる。

まず、116 keV という高エネルギーの X 線でどのようなスペクトルが得られるかを示すために、メタミクト鉱物の1種 (閃ウラン鉱, UO_2 の変種) を試料として測定した蛍光 X 線スペクトルを Fig. 1 に示す。U, Th, Hf をはじめとする重元素の K 線が検出可能であり、また、Ce~Yb までの多数の希土類元素についてもそれぞれ独立に情報が

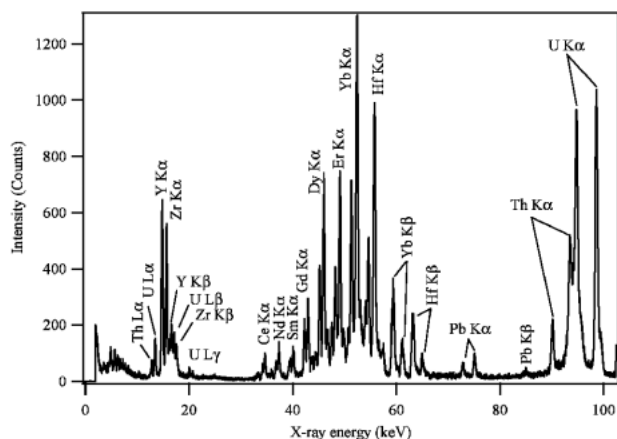


Fig. 1 HE-XRF spectrum of a metamict mineral (a variety of uraninite UO_2).

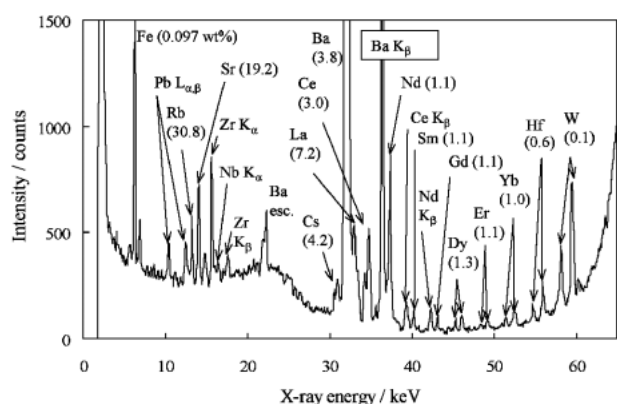


Fig. 2 HE-XRF spectrum of JG-1. MDL (ppm) was calculated for each element and the data are given in parenthesis.

得られることを確認した。次に、本分析法の感度を評価するため、重元素の液滴試料を用意して検出限界 (MDL) を調べた。Gd 溶液を内標準として各種濃度の Lu 溶液を測定したところ、Lu 量で10 ng から30 pg の間で直線性の良い検量線が得られた。ここから $\text{MDL} = 3 \cdot C / I_p^*(I_b)^{1/2}$ の関係を使って MDL を求めたところ、16 pg という結果が得られた。我々が普段扱う試料は、重金属が主成分で存在することはほとんどなく、バルク試料中に含まれる微量成分であることが多い。このため、岩石標準試料 JG-1 についても同様の測定を行い、MDL を算出した。この時のスペクトルと MDL を Fig. 2 に示す。Ba (3.8 ppm), Nd (1.1 ppm), Gd (1.1 ppm), Yb (1.0 ppm), W (0.1 ppm) とサブ ppm レベルの微量元素まで全く非破壊で分析できることがわかった。

HE-XRF に期待されるもう一つの点である希土類元素の分離に関して、希土類元素をはじめとする多数の元素が40 ppm ずつ添加されたガラス標準試料 NIST612の測定を行った (Fig. 3(a))。比較のために、実験室系の装置 (OURSTEX 100FA, 40 kV-0.75 mA) で測定した同じ試料のスペクトルを Fig. 3(b) に示す。Fig. 3(b) では Pd K α

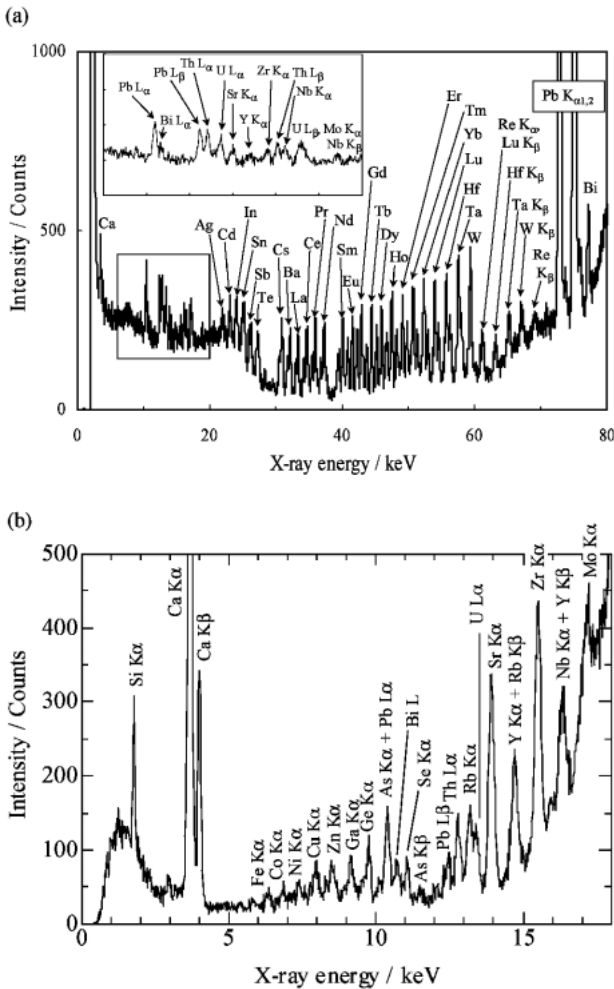


Fig. 3 XRF spectrum of NIST SRM612 glass. Measurement conditions (a) SR source 116 keV, Ge-SSD, measurement time: 1000 s. (b) Excitation source: X-ray tube, Pd K α , 40 kV, 0.75 mA, Si drift detector, measurement time: 300 s.

線で励起しているため希土類元素は4.65 keV (La L α 1 線) ~9.05 keV (Lu L β 2 線) の領域にあらわれるはずである。ところが、そのエネルギー領域に Ca や Fe, Cu の K α 線が重なるため、**Fig. 3(a)** では見られる希土類元素のピークを全く見ることができないことがわかる。

2.2 微細試料の異同識別—科学捜査への応用

犯罪現場から採取される試料はガラス片や塗膜片、織維片、土砂粒など非常に微細なものが多い。例えば、自動車事故の現場に残されたたった1つの塗膜片から、どこの会社のどんな車種か、その色は、といった情報を引き出さなければならない。捜査試料は証拠としての保管が必要であり、分析のために消費してしまうわけにはいかないので試料を非破壊で分析することが要求される（ところが、実際は微小・微量試料を高感度に非破壊分析できる手法がなかったことから、従来はしかたなく消費されることが多かった）。また、捜査試料となりうるような我々の身の回りの物質には重元素が含まれていることが意外に多く、異同

識別の良い指標となることが考えられる。このような観点から鑑識科学における分析手段の一つとして HE-XRF 分析を適用することは非常に有効であると言える。

本分析法が犯罪捜査の一助となった典型的な例が和歌山ヒ素カレー事件である。この場合には、犯罪に関連した亜ヒ酸中の不純物元素に着目した。具体的にはヒ素の同族元素であるアンチモンとビスマスならば不純物として含まれている可能性が高く、外部環境から容易に汚染される元素ではないと考えた。実試料の測定によりこれらの元素の他にスズ、モリブデンなどが検出され、この4つの元素を異同識別の指標として様々な鑑定試料についてデータを蓄積していった。この事件以後、犯罪捜査への応用が活発に行われるようになった。現在、兵庫県警察本部科学捜査研究所のグループが中心となり、XRF 分析の他、イメージング、小角散乱など幅広く放射光が活用されている。科学捜査に放射光が応用された最初のケースが亜ヒ酸の異同識別で、国際的に放射光を科学捜査に応用しているのは我が国だけであることから、日本独自の捜査技術として世界をリードしている状況にある。

HE-XRF の鑑識科学への他の応用例としては、自動車の塗膜片、ガラス窓、ヘッドライトなどの破片、銃の発射残渣などがあり、100 μ m 以下の微細試料について分析を行うとともに、対照試料のデータの蓄積も行っている⁹⁾。**Fig. 4** はガラス片のスペクトルの比較である。ガラス試料の場合、これまでは屈折率が異同識別の指標として用いられてきた。ところが同じ屈折率をもつ場合は識別が不可能である。**Fig. 4** に示した試料はいずれも屈折率は1.522であるが、このようなケースでも HE-XRF 分析を用いると、**Fig. 4** のようにモリブデンやルビジウム、セシウムなどの微量元素の存在パターンが異なることから、微量重元素組成を指標とすることで、同一の会社での製品間の違いや製造国の違いを識別することが可能である。このような実験結果を基に、実際に事件解決の糸口となった例も数件あり、今後も様々な鑑識試料が測定対象となっていくことが予想される。

2.3 地球化学試料中の白金族元素、希土類元素の分析

希土類元素やレニウム、オスmiumなどの白金族元素は地球化学的に重要な元素である。これらの重元素の宇宙存在度は非常に低く、かつ、大きなイオン半径や高い酸化数を示すことから地球化学プロセスにおいて特徴的な振る舞いを示す。ところが、従来法では希土類元素を分離して同定することや、白金族元素を抽出して分析することは難易度の高い分析法であった。我々はこのような試料に対して HE-XRF 分析の適用を試みた。**Fig. 5** に鉄隕石の一種であるオクタヘドライトの蛍光 X 線スペクトルを示す。ppm オーダーの Re-Os, Ir-Pt をそれぞれ明瞭に検出することができた。

HE-XRF 分析の利点の一つに点分析だけでなく面の情報、すなわち重元素の2次元分布が測定可能なことが挙

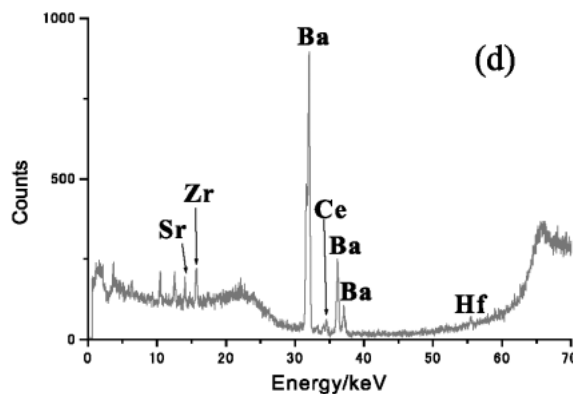
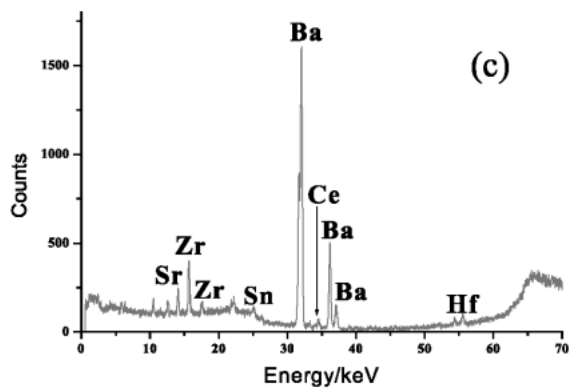
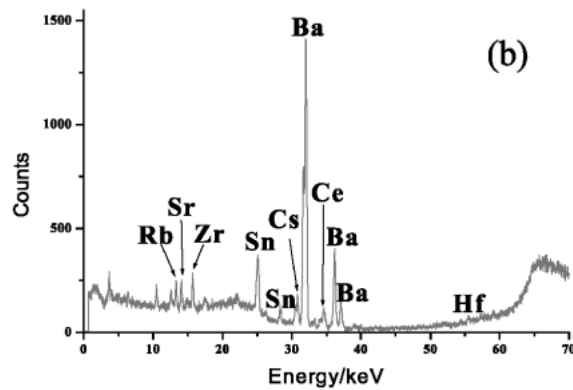
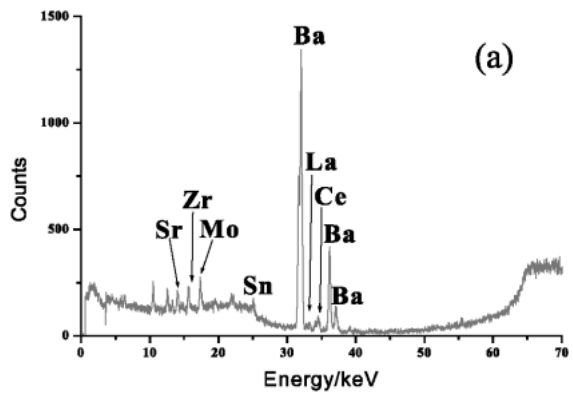


Fig. 4 HE-XRF spectra of glass pieces, which had an identical refractive indexes. (a), (b), (c): glass samples are from different products of the same company in Japan, (d): a glass sample made in France.

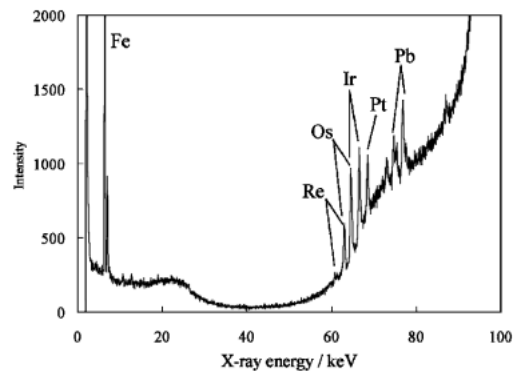


Fig. 5 XRF spectrum of iron meteorite (octahedrite).

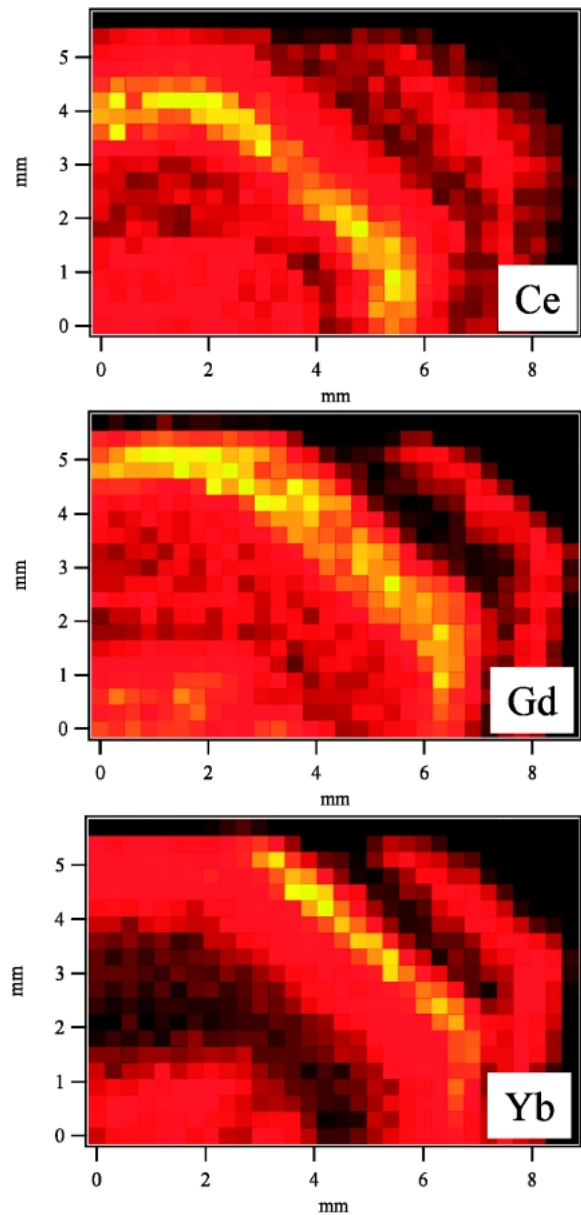


Fig. 6 XRF imaging of Ce, Gd, and Yb in a garnet sample. Yellow to black colors correspond to the highest to lowest XRF intensity.

げられる。Fig. 6 にガーネット中の希土類元素の分布を示す。Ce, Gd, Yb と原子番号が大きくなるに従ってガーネットの内側から外側にブーニングしている様子がよくわかる。これは、ガーネット中の希土類元素が 3 価で 12 配位のサイトを占有するので、イオン半径の大きい Ce が優先的に取り込まれていくような結晶成長中のサイズ効果にもとづく偏析現象を反映しているものと思われる。このように、従来法では得ることが難しかった、微量重元素の 2 次元分析が容易に行えることから、HE-XRF 法の適用により、隕石生成当時の環境や結晶の成長過程に関する知見等を非破壊で得ることができるようになった。

2.4 九谷古陶磁の産地推定¹⁰⁾

珪石を含む陶石を原料にして焼かれた焼き物は磁器とよばれるが、「古久谷」は、江戸時代初期（1655～）に大聖寺藩によりその製造が推進された我が国を代表する色絵の磁器である。ところが、1700年（元禄）頃に突如廃窯という道をたどったことから、現存する作品の数が少ないうえに、贋作などがまわっていることから、現存する伝世品の「古久谷」が実際にどこで作られたかは日本の陶芸史上大きな問題となっている。特に、同時期に色絵の磁器が多くつくられ、現在にいたるまでその伝統がうけつがれている有田（古伊万里）のものが加賀に搬入された可能性も指摘されており、古九谷の産地について、九谷説、有田説などの種々の説が入り乱れ混迷の状態が続いてきた¹¹⁾。このような状況を打破するため物質科学的見地からこの問題を解決しようとする試みがなされてきたが、重元素の高感度分析のために従来用いられた手法は試料が放射化される放射化分析であったため、貴重な伝世品についてはこれまでほとんど分析がなされていなかった。我々は、HE-XRF の非破壊性と、重元素に対する高感度さに着目して、本分析法の適用を試みた。まず、産地推定のための母集団として九谷の古窯から出土した素性がはっきりしている発掘磁器片試料や古伊万里、姫谷（広島）という異なる地域の古窯から出土した磁器片の分析を行った。次に古九谷伝世品 5 点を含む 7 点の器の測定から九谷古陶磁の産地推定を試みた。

ビームサイズはスリットにより 1 mm 角程度となるようにした。磁器片や陶石の一部についてはアルミニウム製ホルダーに固定し蛍光 X 線スペクトルを測定した。伝世品についてはなるべく釉薬の影響の少ない糸底などを利用してそのまま分析を行った。測定時の様子を Fig. 7 に示す。スペクトルの一例として九谷古窯遺跡出土磁器片試料（九谷一号窯）を分析したものを Fig. 8 に示す。La～Yb までの希土類元素や Cs, Ba, Hf, W などの重元素が検出された。当時色絵の磁器を生産した上記 3 つの遺跡から出土した 200 点近くの試料について蛍光 X 線スペクトルを測定し、各元素に対応するピークの積分値を求め、その値をパラメータとして主成分分析を行ったところ、Ba, Ce, Nd によって測定試料群が分散されていることがわかった。

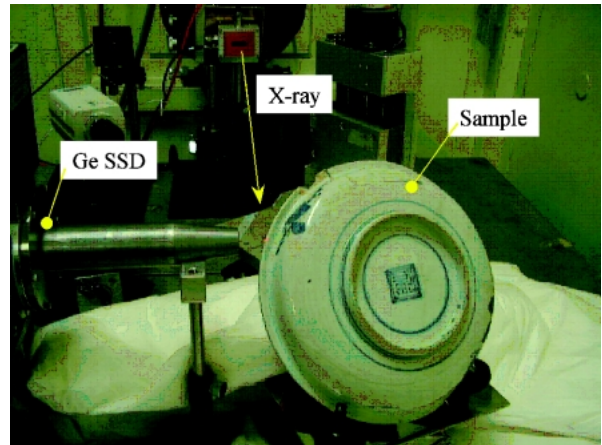


Fig. 7 Photograph showing nondestructive SR-XRF analysis of a museum-grade dish sample (Old Kutani).

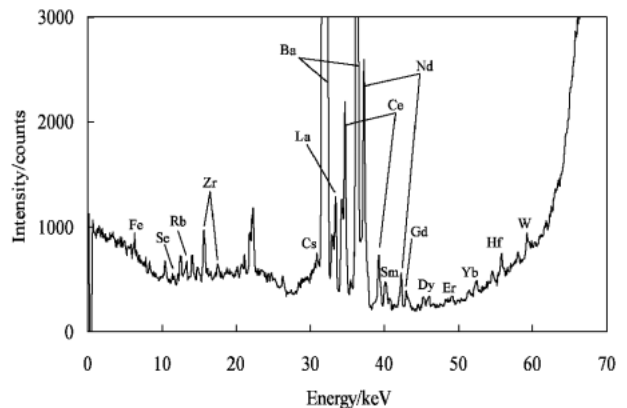


Fig. 8 SR-XRF spectrum of a fragment of old Kutani chinaware excavated from an old kiln in 17C.

Fig. 9 は Ba/Ce-Nd/Ce 比をプロットしたものである。有田（赤色系）、九谷（青色系）、姫谷（紫色系）という産地の違いを良く反映したクラスターが形成されていることがわかる。オッドハーキンズの法則に従って、原子番号が偶数の ^{56}Ba , ^{58}Ce , ^{60}Nd の存在量は原子番号が奇数である ^{55}Cs や ^{57}La , ^{59}Pr 等と比べて多い。また Ce, Nd のような軽希土はイオン半径が大きく、重希土と比べて鉱物中に存在できるサイトが限定されやすい。従って、Ba, Ce, Nd を指標として用いることで地域特性を良く表わすことができたと考えられる。以上の結果を使って古伊万里、古九谷の伝世品について産地を考察すると、古伊万里については分析に用いた資料は肥前産の土を用いて作られたものと判定できた。一方、古九谷の試料に関しては、プロットが加賀の領域の左側に位置するものや肥前の領域に入るものもあった。このことから、伝世品には九谷産の土を使って焼かれたものが実在する一方、肥前産の土を原料に用いて焼かれたものも少なくないことが示唆された。

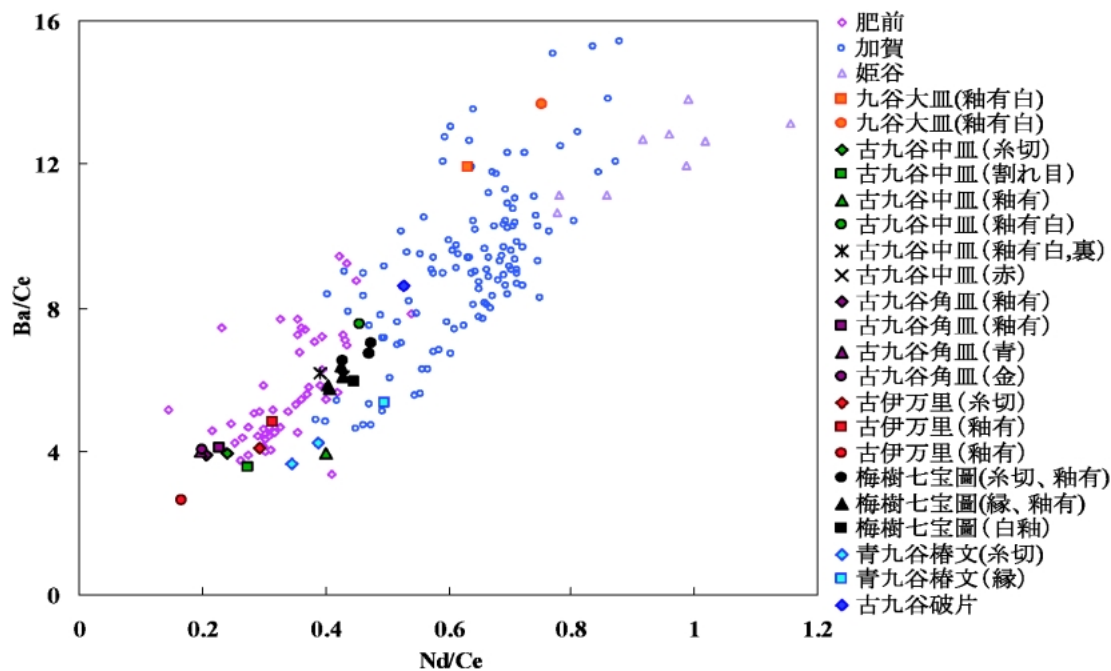


Fig. 9 Ba/Ce vs. Nd/Ce plot showing three clusters of analytical data. Samples were antique dishes of Kutani and Arita from private collections and fragments of chinaware excavated from old kilns of Arita, Kutani, and Himetani.

2.5 高エネルギーマイクロビーム

非破壊で2次元分析というSR-XRF分析の特徴をさらに活かすために、X線マイクロビームと組み合わせた顕微分析的応用が現在盛んに行われており、空間分解能としてナノオーダーレベルの分析も可能となってきた。高エネルギー領域においてもマイクロビームを実現するべく光学素子開発が行われている。淡路らは、直径50 μm の金線にCuとAlを交互にスパッタすることによって直径80 μm 、最外殻線幅0.25 μm 、厚さ36 μm のフレネルゾーンプレート(ss-FZP)を作製した¹²⁾。ss-FZPは軟X線領域で用いられるFZPよりも厚いものが製作できるため、厚さが要求される高エネルギーX線に適した集光光学素子である。実験はSPring-8 BL20XUで行われ、82 keVのX線を用い、モノクロメーター直下に置かれた仮想光源とss-FZPの距離が192 mの条件で焦点距離1.64 m、ビームサイズ1.3 μm 角の結果が得られた。82 keVという高エネルギーX線でマイクロビームが得られたことにより、HE-XRF分析の新たな可能性として高空間分解能での重元素分析への展開が期待される。実際に筆者らによりこの光学系をBL37XUに導入し、Cdを高濃度に濃集するファイトレメディエーション植物の細胞中のCdの分布解析などが現在進められている。

3. まとめ

HE-XRF分析の概観と各種分野への応用例について述べた。各論からもわかるとおり、本分析法は試料側に調製の制約やダメージを与えず、2次元の元素分布まで含めて

重元素に関する情報が得られるものである。今後の展望として、より高エネルギー(100 keV以上)なマイクロビームや、FZP以外の高エネルギー集光光学素子の開発などと並行して新しい応用分野への拡がり期待される。また、蛍光XANESによる微量重元素の状態分析も有望な分野であり、今後の課題となっている。なお、SPring-8においてHE-XRF分析が可能なビームラインとしては、本稿で紹介したBL08W(116 keV)の他にBL20XU(113 keV)、BL37XU(75.5 keV)などがある。特に、著者(Y. T.)が現在担当するBL37XUでは、1つのビームラインで、2結晶モノクロメーターによる5-37.7 keVまでのX線とSi(111)反射を利用した75.5 keVの高エネルギーX線が利用可能であり、この2つを切り替えることによって、広いエネルギー領域をルーチン的に使うことができるユニークなビームラインとなっている¹³⁾。一方、最近では、実験室系においても100 kVの励起X線源に3次元偏光光学系と2次ターゲットを組み合わせた装置が市販され、環境試料中のCdの高感度分析など重元素の分析にも威力を発揮している¹⁴⁾。HE-XRFが放射光利用だけにとどまらず、重元素の基本的な分析手法として今後さらに広く普及していくことが期待される。

参考文献

- 1) M. Harada and K. Sakurai: Spectrochim. Acta B54, 29 (1999).
- 2) V. B. Baryshev, A. E. Gil'bert, O. A. Koz'menko, G. N. Kulipanov and K. V. Zolotarev: Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A261, 272 (1987).

- 3) A. V. Daryin and V. A. Bobrov: Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A261, 292 (1987).
- 4) V. P. Khvostova and V. A. Trunova: Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A261, 300 (1987).
- 5) J. R. Chen, E. C. T. Chao, J. M. Back, J. A. Minkin, M. L. Rivers, S. R. Sutton, G. L. Cygan, J. N. Grossman and M. J. Reed: Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B75, 576 (1993).
- 6) K. Janssens, L. Vincze, B. Vekemans, F. Adams, M. Haller and A. Knochel: J. Anal. At. Spectrom. 13, 339 (1998).
- 7) I. Nakai, Y. Terada, M. Itou and Y. Sakurai: J. Synchrotron Rad. 8, 1078 (2001).
- 8) I. Nakai: X-ray spectrometry: Recent Technological Advances Ed. by K. Tsuji, J. Injuk and R. V. Grieken (John Wiley & Sons, Ltd. 2004) p. 355.
- 9) T. Ninomiya: X-ray spectrometry: Recent Technological Advances Ed. by K. Tsuji, J. Injuk and R. V. Grieken (John Wiley & Sons, Ltd. 2004) p. 553.
- 10) 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 (2004).
- 11) 河島達郎, 水木一良: 古九谷の実証的見方, 創樹社美術出版 (1991).
- 12) M. Awaji, Y. Suzuki, A. Takeuchi, H. Takano, N. Kamijo, M. Yasumoto, Y. Terada and S. Tamura: Rev. Sci. Inst. 74, 4948 (2003).
- 13) Y. Terada, S. Goto, N. Takimoto, K. Takeshita, H. Yamazaki, Y. Shimizu, S. Takahashi, H. Ohashi, Y. Furukawa, T. Matsushita, T. Ohata, Y. Ishizawa, T. Uruga, H. Kitamura, T. Ishikawa and S. Hayakawa: AIP Conference Proceedings 705, 376 (2004).
- 14) 千葉晋一, 保倉明子, 中井 泉, 水平 学, 赤井孝夫: X線分析の進歩 35, 113 (2004).

● 著者紹介 ●

**寺田靖子**

勅高輝度光科学研究センター
E-mail: yterada@spring8.or.jp
専門: 結晶化学

【略歴】

1998年東北大学大学院理学研究科化学専攻博士後期課程修了。理学博士。東京理科大学理学部助手を経て、現在、勅高輝度光科学研究センター放射光研究所副主幹研究員。高エネルギー放射光 X 線分析法の応用などの研究に従事。

**中井 泉**

東京理科大学理学部応用化学科
E-mail: inakai@rs.kagu.tus.ac.jp
専門: 分析化学, 考古化学, 固体化学

【略歴】

1980年筑波大学化学研究科博士課程修了。理学博士。筑波大学化学系助手、講師、東京理科大学理学部助教授を経て、現在、同大理学部応用化学科教授。物質史の研究、ポータブル X 線分析によるエジプト・トルコの遺跡調査、ナノマテリアルの放射光 X 線分析による評価法の開発、鑑識化学などの研究に従事。

High energy X-ray fluorescence analysis

Yasuko TERADA SPring-8/JASRI, 1-1-1 Kouto, Mikazuki, Sayo, Hyogo 679-5198, Japan

Izumi NAKAI Tokyo University of Science, 1-3 Kagurazaka, Shinjyuku, Tokyo 162-8601, Japan

Abstract High-energy X-ray fluorescence analysis (HE-XRF) utilizing 116 keV X-rays is suitable for non-destructive multielemental analyses of heavy elements up to uranium. Since XRF spectrum above 20 keV contains only K lines without disturbance of any L lines, utilization of high energy X-rays enables a high sensitive analysis of trace heavy elements. Heavy elements such as rare earths are industrially important, while Cd, Hg, Pb are toxic and therefore environmentally interesting elements. Moreover, information about the abundance of the heavy elements is useful to reveal origin and history of a sample. Therefore, HE-XRF is a powerful technique in archaeology, forensic analysis, material sciences, geochemistry, and environmental sciences. This paper introduced the HE-XRF technique through some practical examples in these fields. A recent advance in fabrication of high-energy X-ray microbeam is also viewed.