

(様式第4号)

## 実施課題名

生体試料用溶液セルシステムを用いた軽金属塩水溶液の軟 X 線吸収スペクトル測定

### English

The soft x ray absorption spectrum measurement of the light metals salt in aqueous solution using the biomaterial measurement system

### 著者氏名

栗崎 敏、迫川泰幸、田中大策、脇田久伸

### English

Tsutomu Kurisaki, Yasuyuki Sakogawa, Daisaku Tanaka, Hisanobu Wakita

### 著者所属

福岡大学理学部化学科

### English

Department of Chemistry, Faculty of Science, Fukuoka University

## 1. 概要

我々はこれまで生体試料用溶液セルシステムの開発を行ってきた。そこで今回、このセルを九州シンクロトン光研究センターのビームライン BL-12 に接続し、生体試料中に含まれている Na や Mg の測定を行う前段階として各種基準物質の Na および Mg K XANES スペクトルの測定を固体および水溶液中で行った。

### (English)

We have designed and developed our original biomaterial measurement system for the ultra soft X-ray spectrometer. Using this evacuation system We connected our measurement system to the beamline BL12 at Kyushu Synchrotron Light Research Center established Saga Prefecture. After connecting the system, we tried to perform the in-situ measurement of sodium ion which is one of the typical metal ions in biomaterial samples. Using our system, we measured Mg K XANES spectra in a saturated sodium chloride aqueous solution and obtained clearly different spectra from those of the powder sodium chloride sample.

## 2. 背景と研究目的：

生体試料内の軽金属の電子構造を明らかにすることはその機能解明や機能性材料の開発を行う上で非常に重要である。しかしながら、生体試料は溶液状態で存在しており、生体試料中の軽元素の XANES スペクトルを測定することは通常非常に困難であり、溶液試料の測定の報告例はあまり存在しない。また、溶液試料の物理的・化学的条件を容易に変化させるためには大気圧下で測定することが望まれる。これまで、我々は大気圧下で測定できる溶液セルシステムを開発し ALS において水溶液中の軽元素化合物の XANES スペクトル測定を行い、その電子構造解析を行ってきた。しかし、この溶液セルは生体試料を測定するには、試料セル周りの

構造が不十分である。そのため、今回新たに試料セル周りに 7 軸の稼働部位を有し、生体試料のイメージング測定にも対応可能な新規溶液セルの開発を行った。本研究の目的は、まず新規に開発した溶液セルの性能評価を行うことである。この溶液セルは今年の 3 月に飽和濃度の NaCl 水溶液の Na-K 吸収端の XANES スペクトル測定を行い良好なスペクトルが得られた。今回は、濃度を変化させて XANES スペクトル測定を行い、現在の溶液セルシステムの性能を明らかにする。また、生体試料のモデル化合物として Cu(cyclam)<sub>2</sub> 錯体の測定も合わせて行う。

本研究の特色は、高輝度 SX 光を用いて生体試料中の軽元素の XANES スペクトルを高感度・高分解能で測定する試料測定システ

ムを開発することである。本システムは常圧下での測定であるため、測定者は試料近くで in-situ 観測することが可能である。本システムは 7 軸の稼働部位を有し試料を垂直にも水平にも設置可能であるため、生体試料や溶液試料の測定を容易にするばかりでなく様々な条件下の実験を容易にする。

### 3. 実験内容：

本研究は、水溶液中の軽金属化合物の XANES スペクトル測定を行う。測定試料は塩化ナトリウム、フッ化ナトリウムおよび塩化マグネシウム水溶液を用いる。この溶液セルは差動排気装置を用いてビームラインと接続されており真空度が悪くなった場合インターロックにより速断シャッターが自動的に閉じるように成っている。溶液試料の測定は溶液セルを用いて He 雰囲気下で、飽和濃度から  $1\text{ mol dm}^{-3}$  の範囲で行う。測定中は試料周りをヘリウムで置換し、検出器として Si フォトダイオードを用いる。また、比較のために粉末試料の測定も行う。粉末試料のサンプリングはカーボンテープに塗りつけて行う。測定は電子収量法により F K(696 eV)、Na K(1070eV)、Mg K(1303)吸収端で行う。

### 4. 結果、および、考察：

初めに基準物質として固体状態の NaCl の Na K XANES スペクトル測定を電子収量法で行った。その結果、前回測定を行った結果とほぼ同様の結果を得ることが出来た。

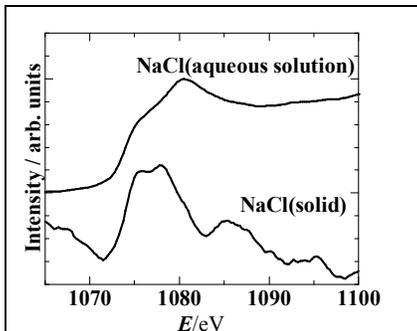


Fig.1 Na K XANESスペクトル

以前の測定で我々は固体および水溶液中の NaCl の Na K XANES スペクトル測定を行った。(Fig.1)その結果、固体と水溶液で形状の異なったスペクトルを示すことが示された。そこで今回は種々の濃度の溶液を測定し装置の性能評価を行う予定であったが、窓材に使った窒化ケイ素の薄膜が真空に耐えきれずに破損したために時間的に溶液セルを用いた測定を行うことが出来なかった。そこで、固体のナトリウムやマグネシウムの標準物質の XANES スペクトル測定を電子収量法で行い良好なスペクトルを得ることが出来た。

### 5. 今後の課題：

本研究で用いる溶液セルは X 線を大気下に取り出すために窒化ケイ素薄膜の窓を用いている。この窓は厚さが 150um でありコリメーターへの取り付け方により耐圧性が大きく変わってくる。また接着にほぼ 1 日を必用とするため、窓が破れた際に時間のロスが大きい。そこで今後はコリメーター部分を複数個作成しあらかじめ窓を取り付け真空引きし、窓が真空に耐えるかの確認を行っておくことが重要である。また、差動排気部に速断シャッターを追加するなどの真空対策や真空引き状態で保存できるようにするなどの改造が必用であり設計を行っている。

### 6. 論文発表状況・特許状況

Recent development of the XANES spectral analysis methods for the structure characterization of metal complexes in solution, T. Kurisaki, S. Matsuo, I. Toth, and H. Wakita, *Anal. Sci.*, accepted.

### 7. 参考文献

新しく開発した液体セルシステムによる軽金属塩水溶液の軟 X 線吸収分光測定、松尾修司、栗崎 敏、P. Nachimuthu、R.C.C. Perera、脇田久伸、X 線分析の進歩、34、115-123 (2003)

### 8. キーワード

・ XANES スペクトル

X 線吸収スペクトルの吸収端と呼ばれる急激な立ち上がり前後の部分である。このスペクトルは内殻準位から空軌道やバンドへの遷移に対応した空状態の密度変化を反映している。

