

(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**

迫川泰幸、田中大策、栗崎 敏、脇田久伸

**English**

Yasuyuki Sakogawa, Daisaku Tanaka, Tsutomu Kurisaki, 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ロ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 Na and Mg K XANES spectra in saturated sodium and magnesium chloride aqueous solutions and obtained clearly different spectra from those of the powder sodium chloride sample.

## 2. 背景と研究目的：

生体試料内の軽元素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。

この溶液セルは 2007 年 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。2008 年 4 月の測定では真空と大気圧の界面にあたる  $\text{Si}_3\text{N}_4$  薄膜が破損し測定に失敗した。そのため今回は  $\text{Si}_3\text{N}_4$  薄膜にかかる圧力を約半分にするため、コリメータ先端穴径を 1.2mm から 0.8mm に縮小したコリメータを使用する。またこのコリメータ及び  $\text{Si}_3\text{N}_4$  薄膜に関しては、事前に福岡大学にて耐压テストを行い、結果が良好なものを使用する。

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。その方法として、試料は濃度の違う数種類の Na や Mg の水溶液について 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や実試料としてハイドロキシアパタイトや人工骨、ウサギの骨の測定もあわせて行う。

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、水溶液中および粉末の軽元素化合物の 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粉末および水溶液、ハイドロキシアパタイト、人工骨、ウサギの骨（アルデヒド固定液）を用いる。

測定に使用する設備は SAGA-LS BL-12 XAFS/XPS 装置および溶液セルシステムを用いる。XAFS/XPS 装置は粉末試料の測定についてのみ使用するものとする。その他溶液および生体試料は溶液セルシステムでのみ測定するものとする。

簡単な実験レイアウトを図に示す。概要としては、ビームラインと接続し数個の圧空ゲートバルブを伴ったステンレス管を經由しコリメータ先端に取り付ける  $\text{Si}_3\text{N}_4$  薄膜によって真空と大気を隔てており、得られる X 線を用いて XAFS 測定を行う。

今回から、コリメータ先端穴径を 1.2mm から 0.8mm に縮小し  $\text{Si}_3\text{N}_4$  薄膜にかかる圧力を約半分にしたため薄膜の破損に伴う真空破れの危険性が減少している。さらに圧空ゲートバルブを新たに 1 つ導入し、もしも真空が破れるといった有事の際もビームライン等の他の装置への悪影響が及ぶ可能性を軽減している。また、このバルブを増やしたことにより、溶液セルを取り外した際の溶液セルシステム内部の大部分

が大気にさらされることなく becoming している。

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圧空ゲートバルブが自動的に閉じるようになっている。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(1303eV)、P L(135.0, 136.0, 189.0eV)、Ca L(346.2, 349.7, 438.4eV)吸収端で行う。

#### 4. 結果、および、考察：

はじめに、前回の測定において、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  薄膜が真空中に耐えられず破損し本装置を用いた測定が行えなかった経緯がある。今回はその問題に対応するべくコリメータ先端穴径を小さなものに換え測定を行ったところ、薄膜の破損もなく測定に成功した。

##### ・ Na 試料について

基準物質として固体状態の NaCl の Na K XANES スペクトルについて本装置を用いて行った。その結果、これまでに測定された結果同様のスペクトルを得た。次に濃度の違う NaCl 水溶液(5M~1M)について測定を行った。その結果以下(Fig.1)の結果を得た。Fig.1 は固体試料と溶液試料について併記している。5M の溶液についてのみ(1)(2)とあるのは、(1)について、約 1085, 1097eV 付近に他の溶液のスペクトルについては見られなかった、ピークが観測された。これは、測定中に水溶液中の水分が気化し、結晶として析出したことにより、水溶液と結晶の中間を示すようなスペクトルが得られたものと考えられる。

1M の結果についてみてみると、1076~1078eV

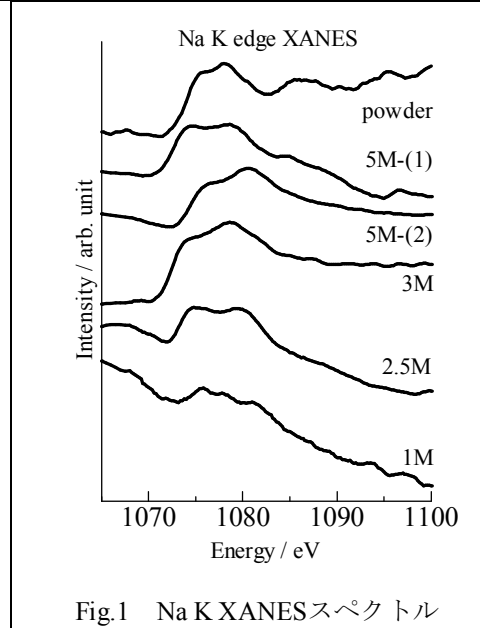


Fig.1 Na K XANESスペクトル

にかけて 1M よりも高い濃度の水溶液のスペクトルでは観測されなかったピーク分裂が見えることがわかる。これは、NaCl 水溶液の濃度効果によるピーク分裂である。本装置を用いての測定において濃度効果によるピーク分裂が観測されたことは、溶液や生体系の化学を研究する者にとって大変興味深いものである。

##### ・ Mg 試料について

基準物質として固体状態の  $\text{MgCl}_2$  無水和物と六水和物について測定を行った。また、それらの溶液試料である、 $\text{MgCl}_2$  水溶液についても測定を行った。その結果を Fig.2 に示す。Fig.2 では上から無水和物、六水和物、5M~0.5M の溶液試料のスペクトルである。

無水和物試料は水溶液試料のスペクトル形状とは明らかに異なる形状を取るが、六水和物試料の形状は、水溶液試料とよく似た形状を持つ。これは、六水和物試料は高い潮解性を持つため測定中に試料室内の水分を吸収し飽和水溶液状態になったため、高濃度水溶液と同様の形状を得たと考えられる。

測定限界濃度についてみてみると、約 1M~0.5M の間にあると予想できる。今後、測定条件の最適化や装置の改良を行うことでより低濃度の測定を行う。

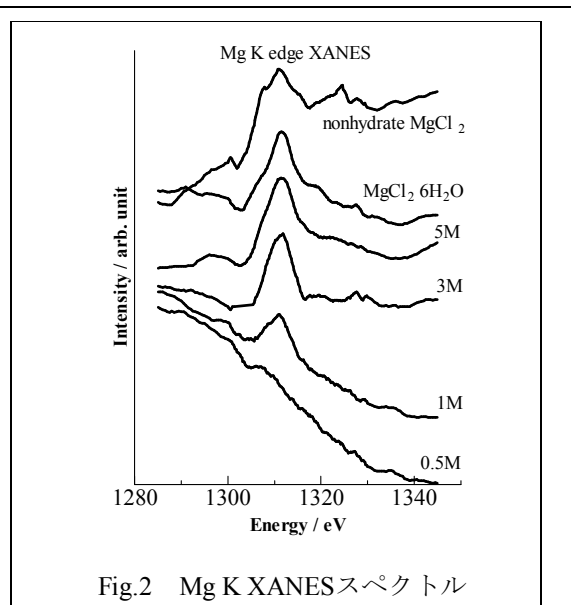


Fig.2 Mg K XANESスペクトル

・ Ca 試料について

ハイドロキシアパタイトやウサギの骨についてそのままの状態で行ったが、吸収端のエネルギーとして低い領域にあるため、その領域の He ガスの透過率や試料の自己吸収により、スペクトルは得られなかった。

5. 今後の課題：

- ・ 現段階ではナトリウム、マグネシウム水溶液ともに低濃度では約 1M までが測定限界であるように思える。測定条件の見直し、新たな装置の取り付けを行うことで、より低濃度溶液試料の測定を行う。
- ・ 測定中に水分が蒸発していることから、測定中に水分が蒸発しないような試料セルを作成する必要がある。
- ・ 今後はポリキャピラリーを用いてより多くの・高強度の光を測定に使用することを目的とするため、薄膜の厚さとコリメータ先端穴径の関係について検討し最適なものを使用する。
- ・ 現段階では測定の度にベーキング処理に 2 日程度要しており、貴重なマシンタイムをロスしていることから、装置自体に排気システムを取り付けることで、測定前の 1 週間程度の排気時間を設けベーキング処理を施さなくても目的の真空度まで下げられるようにする。

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。

- ・ Na K-edge XANES
- ・ Mg K-edge XANES
- ・ soft X-ray

