

(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元素化合物の XAFS 測定

#### English

Soft X-ray absorption spectra measurements for light metal salts using 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ロン光研究センターのビームライン BL-12 に接続し、塩化ナトリウムおよび塩化マグネシウム水溶液中の Na および Mg K XANES スペクトルの測定を行った。

#### (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 beam line BL12 at Kyushu Synchrotron Light Research Center established Saga Prefecture. We measured Na-K and Mg K XANES spectra of a various standard samples in aqueous solution.

### 2. 背景と研究目的：

生体試料中に含まれる各種軽元素の電子構造を明らかにすることは、その生体試料が持つ機能を解明し、また、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、大部分の生体試料は溶液状態で存在している。そのため、生体試料中に含まれる軽元素の XANES スペクトルを測定することは通常非常に困難であり、溶液試料の測定例はあまり報告されていない。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、我々は大気圧下で軟 X 線吸収スペクトルを測定可能な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。

この溶液セルを用いた実験は貴施設 BL-12 において、5M~1M の濃度の塩化ナトリウム水溶液と塩化マグネシウム水溶液の Na-K および Mg-K XANES スペクトルについて測定に成功した。今回は、低濃度の塩化ナトリウムおよび塩化マグネシウム水溶液の測定を行い、この溶液セルに関する測定濃度限界を決定し性能評価を行うための測定を行う

### 3. 実験内容：

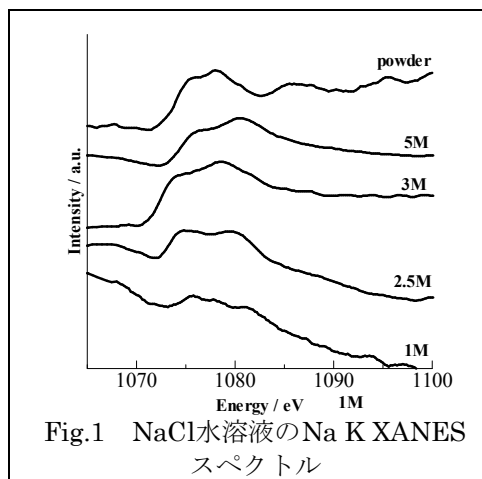
本研究は、水溶液中の軽金属化合物の XANES スペクトル測定を行う。測定試料は塩化ナトリウムおよび塩化マグネシウム水溶液を用いる。この溶液セルは差動排気装置を用いてビームラインと接続されており真空度が悪くなった場合インターロックにより速断シャッターが自動的に閉じるようになってい

る。今回新たに作動排気部分にターボ分子ポンプを取り付け真空度の向上を目指した。また、前回の測定ではコリメーターに窒化ケイ素薄膜の窓を取り付け真空にした時、膜が破れ測定ができなくなったため、今回コリメーターの内径を0.8mmに変更し、事前に福岡大学にて耐圧テストを行い結果が良好なものを使用した。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1mol dm<sup>-3</sup>の範囲で行った。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た。また、比較のために粉末試料の測定を行った。粉末試料のサンプリングはカーボンテープに塗りつけ、測定は電子収量法によりNa K (1070eV)、Mg K (1303eV)吸収端で行った。

#### 4. 結果、および、考察：

初めに標準物質として 5M 塩化ナトリウム水溶液のNa K XANES スペクトル測定を行った。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。

次に5Mから順番に濃度を変化させ塩化ナトリウム水溶液のNa K XANESスペクトル測定を行った。その結果、測定濃度限界は1Mであることが示された(Fig.1)。これは、前回の測定を行った結果とほぼ同様であった。



今回の測定で用いたコリメーターは前回の時よりも内径が約0.4mm小さくなっており、その分試料に当たるX線の量が少なくな

っている。それにもかかわらず前回の測定と同程度の結果が得られたのは試料周りの配置やHeガス置換の方法を変えたためと考えられる。測定したNa K XANESスペクトル(Fig.1)は濃度によってスペクトル形状の変化が観測された。これは、DV-X $\alpha$ 分子軌道法を使った計算の結果、塩化ナトリウム水溶液中のナトリウムイオンは六水和と四水和状態の平衡状態で存在し、濃度が高い場合は平衡が四水和状態の方へ傾き、濃度が低い場合は平衡が六水和状態へ傾くことが示された。塩化マグネシウム水溶液についてもMg K XANESスペクトル測定を行った。その結果測定限界濃度は1Mであり、濃度によるスペクトルの形状変化は観測されなかった。

#### 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。今後はポリキャピラリーX線レンズを導入しより低濃度の溶液の測定を目指す。

今回導入したターボ分子ポンプは重量がありそのため作動排気部分に負荷がかかり真空漏れの恐れがある。そこで溶液セルの土台にターボ分子ポンプを支える機構を持つ新たな土台を設計する必要が考えられる。

#### 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.*, 24, 1385-1392(2008).

#### 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などへの遷移に対応した空状態の密度変化を反映している。