



## 溶液中での鎖状硫黄結合分子の XAFS 測定

佐伯盛久<sup>1</sup>、中西隆造<sup>1</sup>、藤井健太郎<sup>1</sup>、飛田怜央奈<sup>2</sup>、中林和孝<sup>2</sup>

1 量子科学技術研究開発機構, 2 東北大学

キーワード：He 大気圧チェンバー, 部分蛍光収量法 XAFS, 鎖状硫黄分子, 溶液試料セル

### 1. 背景と研究目的

近年、硫黄原子が直鎖状に多数連結した構造  $-(S)_n-$  が細胞内で見出され、その連結数  $n$  と生理機能（エネルギー代謝や抗酸化作用など）との関係に興味を持たれている[1]。しかし、これまで実験的に連結数を特定する手法がなかったため、その研究は進んでいなかった。このような背景のもと、2020年に固体ゴム試料を対象とした Sulfur K 吸収端（2.47 keV）での XAFS 分析により、連結数を特定する分析法が報告された[2]。そこで我々はこの分析法を生体分子に適用することを発案し、昨年度より生体分子が生理活性を示す水溶液中において、He 大気圧チェンバーおよび部分蛍光収量法を用いた XAFS 測定により、分子に含まれる硫黄原子の連結数を調べる研究を開始した。

ところでこれまでの実験では、試料溶液をポリプロピレン PP 袋に封入し、試料台にカーボンテープで固定したものをチェンバー内に設置して、溶液試料 XAFS 測定を行っていた。これは PP 材質も選定された確立した手法であるが、①試料封入に手間がかかる、②サンプルの高さが一定にならない、という不便さがあった。そこで本実験では、デザインを変えた溶液試料セルを独自に試作し、BL6N1 の He 大気圧チェンバーに装着して XAFS 測定試験を行い、どのような改善点があるか検討した。

### 2. 実験内容

Fig. 1 に、我々が設計した XAFS 測定用溶液試料セルの概念図を示す。基板上に、リング状の PET 製シール（厚み 150  $\mu\text{m}$ ）を貼り付け、その中央のくぼみに試料溶液を注入し、窒化シリコン（SiN）またはポリプロピレン（PP）製の窓で蓋をして、押さえ板で固定することにより、溶液試料セルを組み立てた。次に、大気圧 XAFS 用チェンバーにサンプルプレートを設置し、He ガスで内部を置換した後、溶液試料に 2.44–2.55 keV の領域でエネルギーを変えた X 線を照射して、S の蛍光（2.16–2.44 keV）を silicon drift detector（SHI 社製）で検出することにより吸収スペクトルを測定した。なお、分光結晶は InSb(111)を使用し、エネルギー軸は  $\text{K}_2\text{SO}_4$ （固体標準試料）スペクトルで校正した。

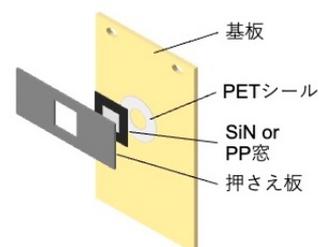


Fig. 1 溶液試料セル概念図

### 3. 結果および考察

まず、1.5 keV 以下の軟 X 線領域でよく利用される SiN 窓を使用して、 $\text{Na}_2\text{S}_3$  水溶液の XAFS を測定した。しかし、Si の吸収（K 端 1.84 keV）が 2.47 keV まで続いており、Si からの蛍光が S の蛍光に隣接して強く検出されるため、スペクトルの S/B 比を高められなれなかった（Fig. 2：黒）そこで、PP 窓に交換した試料セルを使用して測定した結果、S/B 比を高めたスペクトルが得られ（Fig. 2：赤）、S K-edge XAFS 測定では窓材には PP 窓を使う必要があると結論した。

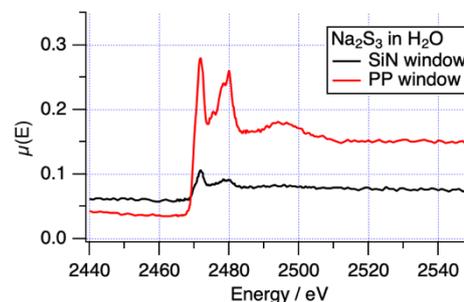


Fig. 2 セル窓の材質によるスペクトルの S/B 比の比較

### 4. 参考文献

1. 影山、中林、生化学、2021, 93, p621
2. K. Shirode et al., e-J. Surf. Sci. Nanotechnol. 2020, 18, p262