



# polysulfide 溶液試料のテンダーX線 XAFS 測定

佐伯盛久, 中西隆造  
量子科学技術研究開発機構

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

## 1. 背景と研究目的

近年、複数の硫黄原子が連結した polysulfide  $-(S)_n-$  を含む生体分子が見いだされ、その生理機能（エネルギー代謝や抗酸化作用など）と連結数  $n$  との関係に興味を持たれている[1]。しかし生体分子が活性を示す水溶液中で、 $n$  を区別して polysulfide の構造を解析することが振動分光法などでは難しく（特に  $-S_1-$  の場合）、その構造研究は進んでいなかった。そこで我々は、異なる  $n$  が共存する polysulfide 溶液系の Sulfur K 端 (2.47 keV) XAFS 測定を行い、データを多変量スペクトル解析することにより[2]、 $n$  ごとにスペクトル分離して存在比や構造を解析することを考案した。

ところで、SK 端 XAFS 測定は大気吸収による入射 X 線減衰を避けるため、通常真空環境下で行われるが、真空中での溶液試料の取り扱いが難しい。一方 BL6N1 には、He ガスの 2 keV 以上の X 線の透過率はほぼ 100%であることを利用して、He 大気圧環境下に溶液試料を設置し、部分蛍光収量法により XAFS 測定できるチェンバーが整備されている (He 大気圧 XAFS 装置)。今回は He 大気圧 XAFS 装置を利用して、我々が独自に製作した XAFS 測定用の溶液試料セルをテストするとともに、異なる  $n$  をもつ polysulfide 溶液のデータを取得し、 $n$  に依存してスペクトル形状がどの程度変化するか、調べた。

## 2. 実験内容

Fig. 1 に、今回我々が製作した XAFS 測定用溶液試料セルの外観写真を示す。SUS プレート上に加工したくぼみに試料溶液を注入し、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。なお試料は 3 種類の Sodium polysulfide ( $Na_2S_n$ ;  $n=2-4$ ) を CAPS 緩衝液に溶かし、S 濃度が 96 mM になるように調整した。次に、He 大気圧 XAFS 装置に溶液試料セルを設置し、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 Si(111)、M0 ミラー条件はエネルギー分解モードを使用し、サンプルと検出器の距離は 38 mm に設定した。



Fig. 1 製作した溶液試料セル外観

## 3. 結果および考察

多変量スペクトル解析をするためには、同一測定条件で測定した、再現性の高いデータが必要になる。通常の He 大気圧 XAFS で使用する PP 試料バック[3]は試料の高さが一定にならず、サンプル表面と検出器の距離が微妙に変化する可能性がある。一方、今回製作した溶液試料セルのテストを行った結果、試料の高さを一定に揃えたことにより、同一試料について再現性の高い XAFS データを測定することができた。さらに  $S_n^{2-}$  イオン溶液のデータを比較した結果 (Fig. 2)、 $n$  に依存して 2468–2475 eV 付近のバンド形状が大きく変化し、XAFS スペクトルでこれらのイオンは区別できることがわかった。

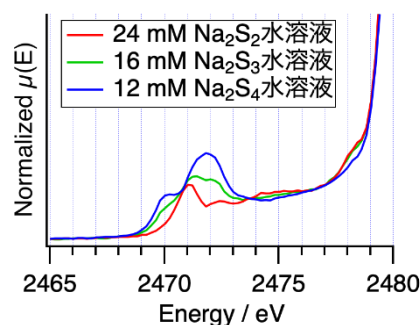


Fig. 2  $Na_2S_n$  ( $n=2-4$ ) 水溶液の XAFS

## 4. 参考文献

1. 影山、中林、生化学、2021, 93, p621
2. M. Saeki et al., Anal. Sci., 2020, 36, p1371-1378
3. 野本、八木、竹田、化学工学 2015, p598-600