

軟 X 線吸収分光法を用いた水溶液中のナトリウム およびマグネシウムイオンの溶存構造解析

栗崎 敏¹⁾, 三木 祐典¹⁾, 南 慧多¹⁾, 横山 尚平¹⁾, 國分伸一郎¹⁾,
岩瀬 元希¹⁾, 脇田 久伸¹⁾

(平成 23 年 11 月 30 日受理)

The Characterization of Sodium and Magnesium Ions in Aqueous Solution by the Soft X-ray Absorption Spectroscopy

Tsutomu KURISAKI¹⁾, Yusuke MIKI¹⁾, Keita MINAMI¹⁾, Syohei YOKOYAMA¹⁾, Shinichiro KOKUBU¹⁾,
Motoki IWASE¹⁾, and Hisanobu WAKITA¹⁾

(Received November 30, 2011)

Abstract

We developed a novel liquid cell system to measure the X-ray absorption spectra for light elements of solution samples using a synchrotron radiation. We installed the liquid cell system at BL-12 in Saga Light Source and measured X-ray absorption near edge structure (XANES) spectra of aqueous sodium chloride and magnesium chloride solution ranging in concentration from 0.10 to 5.0 mol dm⁻³. The obtained XANES spectra were analyzed a DV-X α molecular orbital (MO) calculation. In the aqueous solution the sodium ion mainly formed four-coordinated tetragonal geometry at high concentration region and six-coordinated octahedral geometry at low concentration region. On the other hand, the magnesium ion formed six-coordinated octahedral geometry at all concentration regions.

1. はじめに

生体試料中に含まれる種々の軽元素の電子構造を明らかにすることは、試料の機能解明やその結果を応用した機能性材料開発を行う上で非常に重要である。ナトリウムイオンは生体中に多く含まれており神経伝達や筋肉の収縮などの役割を果たしている^[1]。また、マグネシウムイオンは植物のクロロフィル中に存在しており光合成における

¹⁾ 福岡大学理学部化学科, 〒814-0180 福岡市城南区七隈 8-19-1

Department of Chemistry, Faculty of Science, Fukuoka University, 8-19-1 Nanakuma, Jonan-ku, Fukuoka, 814-0180, Japan

重要な役割を担っている^[2]。そのため、溶液中のナトリウムイオンやマグネシウムイオンの立体構造や電子構造を明らかにすることは多くの興味を持たれている。しかしながら、赤外吸収スペクトルやラマンスペクトルなどの一般的な分析法では、間接的な情報しか得ることができず、結合距離や配位数などの直接的な情報を得ることは非常に困難である。

X線吸収分光法は物質の状態によらず特定原子周囲の立体構造や電子構造を明らかにすることができるため非常に有効な分析法である^[3]。これまで我々はX線吸収分光法を用いてポリアザ環銅(II)錯体の溶存構造解析を行ってきた^[4,5]。その結果、トリアザ環銅(II)錯体は固体で二核錯体を生成し、溶液中では単核錯体を形成していることを明らかにした^[4]。また、ペンダント基を一個導入したテトラアザ環配位子を用いた銅(II)錯体は溶液中で二種類の錯体種が平衡状態で存在し、これらの錯体種はpHによって存在比が変化していることを明らかにした^[5]。

この様にX線吸収分光法は溶液中の金属錯体の構造解析を行う方法として非常に有効である。これらの結果は、遷移金属である銅(II)錯体を対象としており、そのため硬X線を用いて測定を行っている。一方、軽元素のX線吸収スペクトル測定は軟X線を使用しなければならない。しかし、軟X線は透過能が非常に低いため測定の際には試料を真空下に置く必要がある。そのため測定可能な試料形状は、主に粉末および固体状態に限られており、生体試料や溶液試料の測定は非常に困難である。また、生体試料など様々な形状を有している試料を測定するためには試料周りの自由度を高くすることが可能な大気圧下での測定が望まれる。この様な測定を行うためには、高強度の放射光施設を利用する必要があり、軟X線を大気圧下に導入する生体試料用セルシステムが必要となる。

これまで、我々は大気圧下で軽元素のX線吸収スペクトルが測定可能な軟X線用生体試料測定システム（以下、溶液セルシステム）の開発を行い、水溶液中でAl-EDTA錯体のAl K XANESスペクトル測定が可能であることを明らかにした。また、得られたスペクトルをDV-X α 分子軌道計算法を用いて解析し、Al-EDTA錯体の溶存構造を決定した^[6]。しかしながら、この研究で用いた溶液セルシステムは試料周りの構造が単純かつ小型のため、生体試料を用いた測定には対応していない。

そこで我々は、生体試料用の新規溶液セルシステム（Fig.1）の開発を行った。このセルシステムの特徴は7軸の可動部位を持っており、試料周りに大きな空間を有しており高い自由度を持っていることである。この新規溶液セルシステムを佐賀県立九州シンクロtron光研究センターの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のNa KおよびMg K XANESスペクトル測定を行った。その結果、本装置を用いた場合、1.0 Mの塩化ナトリウムおよび1.0 Mの塩化マグネシウム水溶液中のNa KおよびMg K XANESスペクトル測定が可能であることが示された^[7]。しかし、生体試料中に含まれる軽元素を測定するためには、今回測定を行った濃度よりもさらに低濃度の溶液試料を測定する必要がある。

そこで本研究では、より低濃度のNa KおよびMg K XANESスペクトルの測定を行うため、この溶液セルシステムにポリキャピラリー集光レンズを組み込む改良を行った。次に、改良した装置を用いて塩化ナトリウムおよび塩化マグネシウム水溶液中のNa KおよびMg K XANESスペクトルの測定を行った。得られた結果から、ナトリウムイオンおよびマグネシウムイオン周りの水和構造をDV-X α 分子軌道計算法を用いて明らかにした^[8]。

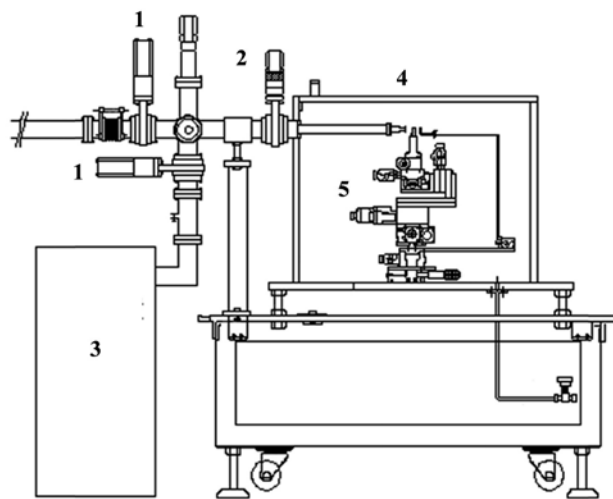


Fig. 1 Schematic diagram of liquid cell system 1: vacuum valve; 2: shutter; 3: vacuum pump; 4: acryl and alumite box; 5: sample stage

2. 実験

今回使用した溶液セルシステムの特徴は、高輝度シンクロtron光を用いて生体試料や溶液中の軽元素のXANESスペクトルを大気圧下で測定可能なことである。この溶液セルシステムは7軸の可動試料ステージを有しており生体試料のイメージング測定にも対応可能である。また、移動可能な装置であるため、現在設置されている佐賀県立九州シンクロtron光研究センターだけでなく他の放射光施設でも利用可能である。本装置の光路内の圧

力は、スクロールポンプとターボ分子ポンプ用いて約 1.0×10^{-6} Pa に保たれるようになっている。その圧力が 6.0×10^{-6} Pa より高くなると、システムに装備している 2 つの圧空ゲートバルブが自動的に閉じる仕組みになっている。この溶液セルシステムの末端（コリメータ先端）には窒化ケイ素 (Si_3N_4) 薄膜の窓を有したケイ素基盤 (Silson Ltd.) が Torr Seal (Varian) を用いて固定されている。ケイ素基盤の大きさは 5 mm 四方で厚みは 381 μm である。その中央に位置する窓の大きさは 1.5 mm 四方で厚みは 500 nm である。

溶液試料の測定は市販のストローを約 3 cm の長さにカットし上部に切れ込みを入れ試料ステージに取り付けて行った。作製した試料セルに各濃度の試料溶液を液面が盛り上がるまで入れ測定を行った。検出器として使用している Si フォトダイオードは電流増幅器 (Keithley 427) に接続されている。真空パスの末端から試料ステージの全体は、アクリルとアルマイト製のケースで覆われている。これにより、ケース内の空気を He ガスに置き換えることが出来る。

今回、この装置の先端にあるコリメータ部分に XOS 社製のポリキャピラリー集光レンズを取り付けることが可能となるように新たなコリメータを作製した。作製したコリメータにポリキャピラリー集光レンズを組み込み溶液セルシステムへの取り付けを行った。

測定は佐賀県立九州シンクロトン光研究センターの BL-12 に、生体試料測定システムを接続して行った。測定は試料周りを He ガスで置換し、蛍光 X 線収量法で行った。測定試料は市販の塩化ナトリウムおよび塩化マグネシウム粉末を精製せずに使用した。塩化ナトリウムおよび塩化マグネシウム粉末を蒸留水に溶解し 0.10 ~ 5.0 M の水溶液を調製した。得られた XANES スペクトルの解析には DV-X α 分子軌道計算法を用いた。計算の結果から得られた理論スペクトルは実測スペクトルと比較しナトリウムイオンおよびマグネシウムイオンの水和構造を検討した。

3. 結果と考察

塩化ナトリウム粉末と 0.50 ~ 5.0 M 塩化ナトリウム水溶液の Na K XANES スペクトル測定の結果を Fig. 2 に示す。比較のためにポリキャピラリー集光レンズを導入する前に測定した結果を Fig. 3 に示す。測定の結果、ポリキャピラリー集光レンズを導入する前のスペクトルと導入後のスペクトルの比較では顕著な違いが観測された。また、ポリキャピラリー集光レンズの導入により 0.50 M の濃度の塩化ナトリウム水溶液の Na K XANES スペクトル測定が可能であることが示された。粉末と水溶液の XANES スペクトルを比較するとピーク形状は明らかに異なっており、水溶液中と固体ではナトリウムイオン周りの局所構造が異なっていることが示された。水溶液試料については 2.0 ~ 5.0 M のスペクトルはピーク位置や形状に大きな変化は観測されなかった。一方、0.5 ~ 1.0 M のスペクトルでは 2.0 ~ 5.0 M の濃度で測定されたスペクトルと明らかに形状の異なるスペクトルが確認された。この XANES スペクトルの形状変化の原因を明らかにするために DV-X α 分子軌道計算法を用いて、塩化ナトリウム水溶液中の Na K XANES スペクトルの解析を行った。水溶液中のナトリウムイオンは四配位 ($[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$) と六配位 ($[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6]^+$) の水和錯体種で存在していることが水溶液の X 線回折の結果から推定されている^[9]。そこで、結晶データを基にこれらのクラスターモデルを構築し、計算条件である軌道と電荷を設定した、 $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ モデルと $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6]^+$ モデルを用いて理論 XANES スペクトルの計算を行った。その結果、 $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ モデルと $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6]^+$ モデルのみでは実測スペクトルを十分に再現することは困難であった。この結果より、塩化ナトリウム水溶液中では、複数の錯体種が平衡状態で存在していると予想される。そこで、 $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ モデルと $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6]^+$ モデルの存在比を変化させた混合スペクトルを作成し実測スペクトルとの比較を行った (Fig. 4)。混合スペクトルは $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ モデルと $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6]^+$ モデルで計算した理論 XANES スペクトルを $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ モデル : $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6]^+$ モデル = 1.0 : 0.0 から 0.0 : 1.0 まで 0.2 刻みで変化させ作成した。得られた混合スペクトルは $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6]^+$ モデルの存在比が高くなるにつれて、1082 eV 付近のピークが徐々に増加し、1080 eV 付近のピークが低エネルギー側にシフトしている。また、1074 と 1077 eV 付近の 2 本のピークは 1075 eV 付近の 1 本のピークに変化している。得られた混合スペクトルと 5.0 M (高濃度) および 0.5 M (低濃度) の実測スペクトルの比較を行ったところ $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ モデルと $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6]^+$ モデルの比が 0.6 : 0.4 近辺では比較的 5.0 M の実測スペクトルのピーク位置を再現している。一方、 $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6]^+$ モデルの存在比が $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ のモデルの存在比より高くなった場合には比較的 0.5 M の実測スペクトルを再現している。しかし、今回用いたモデルでは十分に実測スペクトルを再現しているとはいえない。そこで、四配位と六配位の水和錯体種の第一水和殻だけでなく第二水和殻まで考慮したモデルを用いて理論 XANES スペクトルの算出を行った結果を Fig. 5 に示す。

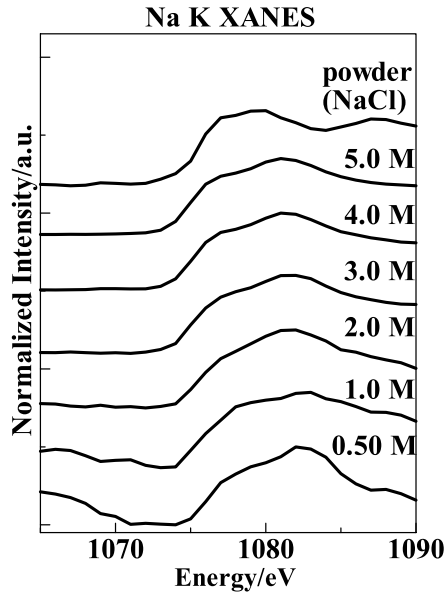


Fig. 2 Observed Na K XANES spectra of sodium chloride in aqueous solution using polycapillary optics

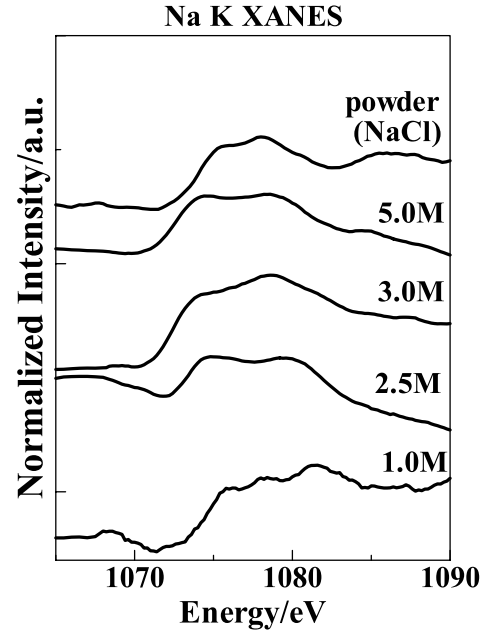


Fig. 3 Observed Na K XANES spectra of sodium chloride in aqueous solution without polycapillary optics

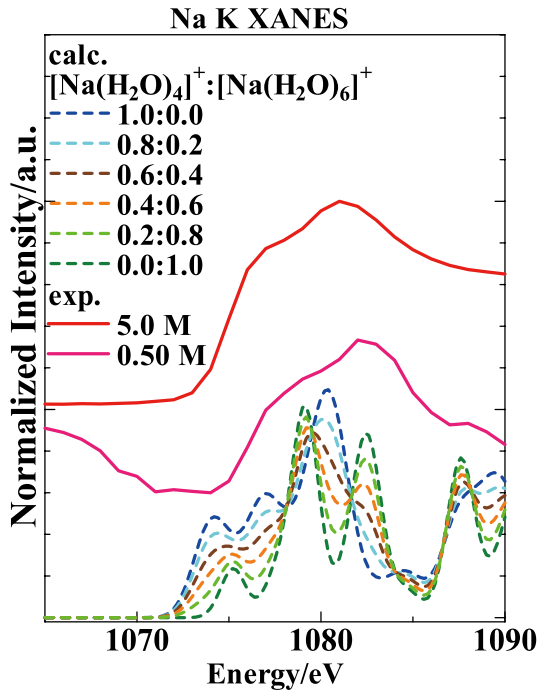


Fig. 4 The consideration of the mixed structure of $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ and $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6]^+$ models. Appropriate proportions of $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ to $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6]^+$ models are shown in. The solid lines are the observed XANES spectra for the sodium chloride in aqueous solutions

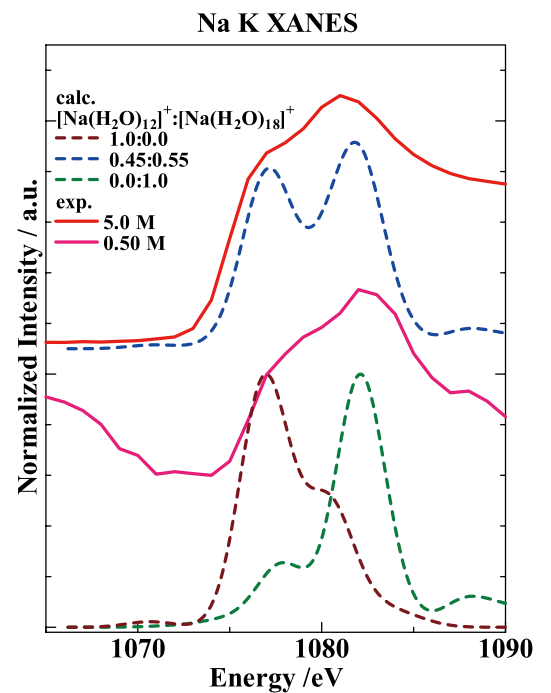


Fig. 5 The consideration of the mixed structure of $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^+$ and $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_{18}]^+$ models. Appropriate proportions of $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^+$ to $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_{18}]^+$ models are shown in. The solid lines are the observed XANES spectra for the sodium chloride in aqueous solutions

得られた理論スペクトルを $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^+$ モデルと $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_{18}]^+$ モデルの比を 0.45 : 0.55 で混合した場合, 5.0 M の実測スペクトルのピーク形状をよく再現している. また, $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_{18}]^+$ モデルで計算した理論 XANES スペクトルは 0.5M の実測スペクトルの形状をほぼ再現している. 一般に, 水溶液中でナトリウムイオンの濃度が高い場合, 水和に使用できる水分子の数が少なくなり四配位構造を取りやすくなる. そのため, $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^+$ モデルの存在比が高い場合は濃度が高い状態になり, $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_{18}]^+$ モデルの存在比が高い場合は濃度が低い状態であると考えられる. 以上の結果から 2.0 ~ 5.0 M の濃度では $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^+$ と $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_{18}]^+$ が水和錯体種として存在し, 1.0M 以下の濃度では主に $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_{18}]^+$ が水和錯体種として存在していると結論される.

次に, 溶液セルシステムを用いて MgCl_2 粉末, 約 0.10 ~ 5.0 M の濃度の MgCl_2 水溶液の Mg K XANES スペクトルの測定を行った結果を Fig. 6 に示す. 比較のためにポリキャピラリー集光レンズを導入する前に測定した結果を Fig. 7 に示す. 測定の結果, ポリキャピラリー集光レンズを導入することで 0.1 M の塩化マグネシウム水溶液の Mg K XANES スペクトル測定が可能であることが示された. 粉末と水溶液の XANES スペクトルを比較するとピーク形状は明らかに異なっており, 塩化ナトリウムの場合と同様の結果が得られた. 今回の粉末の測定結果と松尾らによって ALS で測定された結果を比較するとピーク形状が異なっている [10 の Fig. 3 参照]. これは, 使用した MgCl_2 粉末が純粋ではなく部分的に潮解しマグネシウムイオン周りに水分子が配位した構造と CdCl_2 型構造の MgCl_2 が共存しているためこのようなスペクトル形状を取っていると推定される.

0.10 ~ 5.0 M 塩化マグネシウム水溶液の Mg K XANES スペクトル測定の結果, この濃度範囲において XANES スペクトルのピーク形状には大きな変化は観測されなかった. この結果より, 水溶液中のマグネシウムイオンはナトリウムイオンとは異なり濃度が変化しても生成する水和錯体種は変化せず, この濃度範囲で同一の水和錯体種を生成していることが推測される. また, 水溶液中のマグネシウムイオンは六配位 ($[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$) の水和錯体種で存在していることが X 線回折法などの結果より推定されている. そこで, 結晶データを基に六配位で第一から第三水和殻まで考慮したモデルを構築し, 計算条件である軌道, 電荷を設定し, DV-X α 分子軌道法を用いて塩化マグネシウム水溶液中の Mg K XANES スペクトルの解析を行った. Fig. 8 に第一から第三水和殻モデルを用いて計算した理論 XANES スペクトルと実測スペクトルを示す. 第一水和殻モデルで計算した理論スペクトルは実測の第一ピークの形状を十分には再現していない. 一方, 第二および第三水和殻モデルで計算した結果は第一ピークの

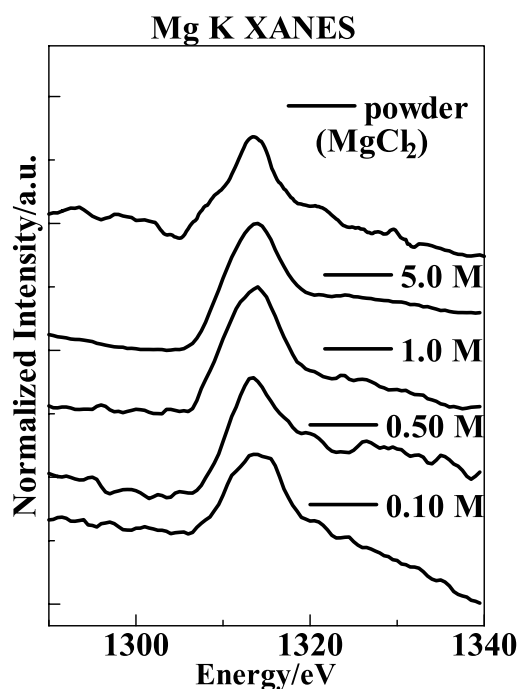


Fig. 6 Observed Mg K XANES spectra of magnesium chloride in aqueous solution using polycapillary optics

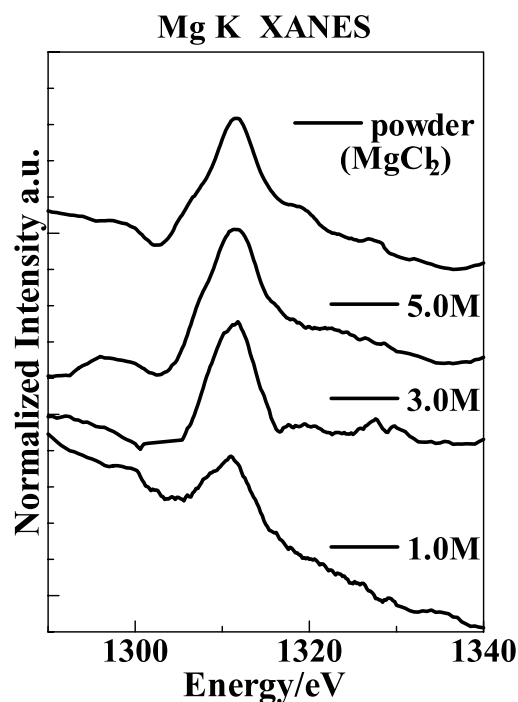


Fig. 7 Observed Mg K XANES spectra of magnesium chloride in aqueous solution without polycapillary optics

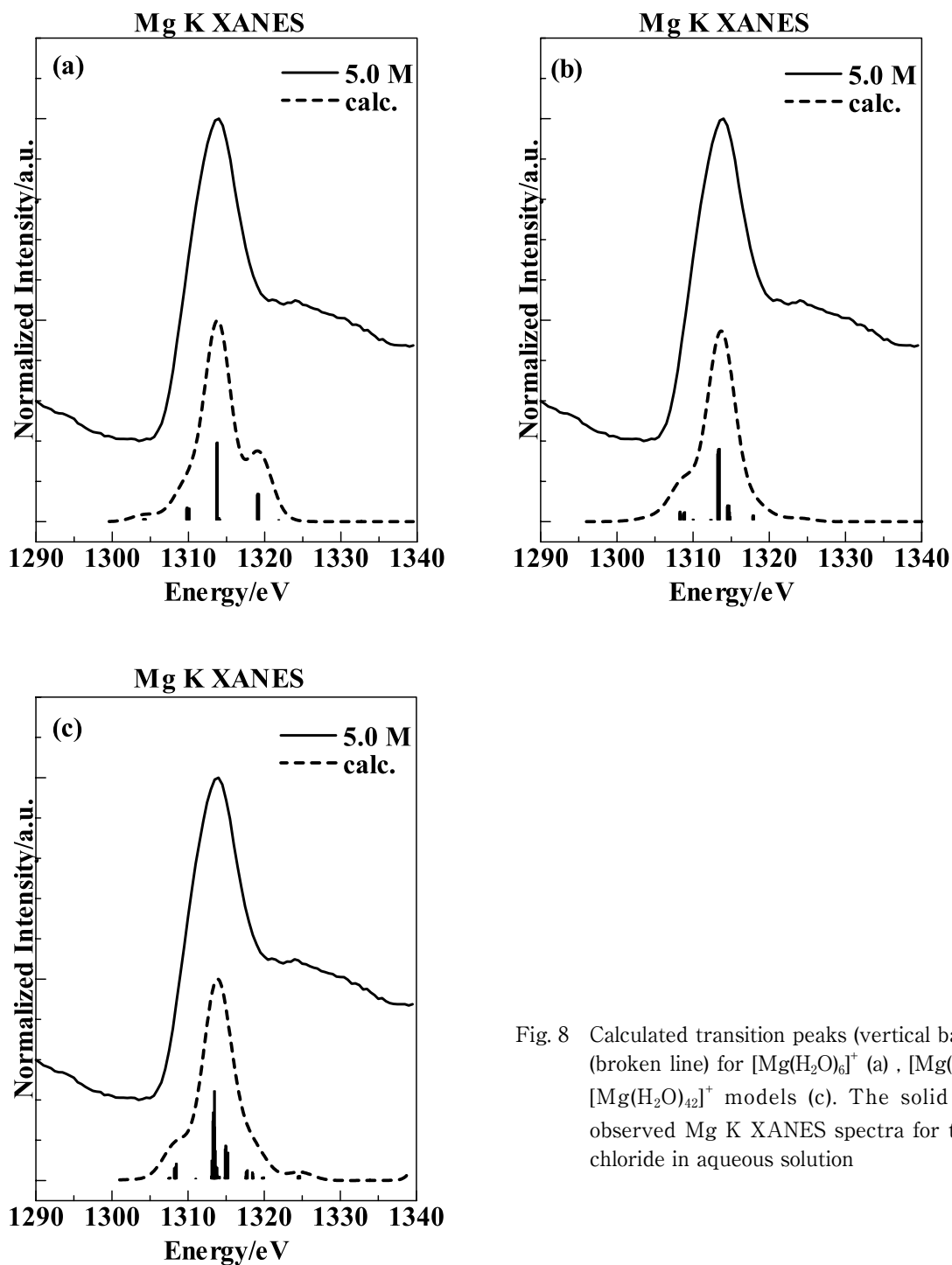


Fig. 8 Calculated transition peaks (vertical bars) and curves (broken line) for $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^+$ (a), $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_{18}]^+$ (b) and $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_{42}]^+$ (c). The solid lines are the observed Mg K XANES spectra for the magnesium chloride in aqueous solution

形状を良く再現している。これらの結果より、今回測定した濃度範囲でマグネシウムイオンは六配位の水和錯体種として存在していると予想される。

以前測定を行った溶液セルシステムはビームラインの構成やコリメータの構造上入射 X 線の大部分がカットされていた。そのため、使用する入射 X 線の強度が非常に弱くなっていたと考えられる。そこでコリメータ部にポリキャピラリー集光レンズ (XOS 社製) を導入し、入射 X 線の強度を増加させることを試みた。今回ポリキャピラリー集光レンズを導入し測定した実測スペクトルはポリキャピラリー集光レンズを使用しないで測定した実測スペクトルより理論スペクトルと良く一致している。これはポリキャピラリー集光レンズを組み込むことで X 線強

度が上がり、その結果として良好なスペクトルを得ることが可能になったと考えられる。また、理論スペクトルの計算においては第一水和殻のみを考慮したモデルで計算した場合より、第二および第三水和殻まで考慮したモデルを用いて計算した場合で、実測スペクトルをより良く再現することが可能であることが示された。

4. おわりに

今回報告したように、軟 X 線を用いた X 線吸収分光法はナトリウムやマグネシウムなどの固体および溶存構造を解明する上で非常に有効な手法である。機能性材料や生体試料中には多くの軽元素が含まれており、その機能解明や高性能化には軽元素の立体構造や電子構造を明らかにすることが重要である。今回我々が作製した溶液セルシステムにポリキャピラリー集光レンズを組み込んだ結果、高濃度では良好なスペクトルを得ることができた。今回、Na K XANES スペクトルは 0.5 M までしか測定することができなかった。そのため、現在少なくとも 0.1 M の濃度まで測定可能になるようにこの装置の改良を行っている。この改良の結果より、100 mM 以下の試料の測定が可能になることが期待され、様々な試料の測定が可能となり広範囲な研究分野での使用が期待される。

謝 辞

本研究は科学研究費（基盤研究（A）(2), No. 15205012, 基盤研究（B） No. 20350040, 基盤研究（B） No. 23300319, 基盤研究（C）, No 22550088）のもとで遂行されました。

参考文献

- [1] K. Kim, C. Lang, R. Moulton, and P. A. Kohl, J. Electrochem. Soc., **151**, A1168 (2004).
- [2] H. Tamiaki, R. Shibata, T. Mizoguchi: Photochem. Photobiol., **83**, 152 (2007).
- [3] T. Kurisaki, S. Matsuo, I. Toth, and H. Wakita: Anal. Sci., **24**, 1385-1392 (2008).
- [4] T. Kurisaki, S. Matsuo, H. Yamashige, and H. Wakita: J. Mol. Liq., **119**, 153-158 (2005).
- [5] 栗崎 敏：X 線分析の進歩, **34**, 41-51 (2003).
- [6] S. Matsuo, K. Shirozu, Y. Tateishi, H. Wakita: Adv. Quantum Chem., **42**, 407 (2003).
- [7] 栗崎 敏, 迫川泰幸, 松尾修司, 脇田久伸：X 線分析の進歩, **41**, 165 (2010).
- [8] H. Adachi, M. Tsukada, C. Satoko: J. Phys. Soc., **45**, 875 (1975).
- [9] H. Ohtaki, T. Radnai: Chem. Rev., **93**, 1157 (1993) and references therein.
- [10] 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 (2003).

