

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 17 日現在

機関番号：12301

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23350030

研究課題名(和文) エレクトロスプレーイオン化質量分析法を基軸とする新たな無機微量分析体系の構築

研究課題名(英文) Development of determination method of inorganic ions by electrospray ionization mass spectrometry

研究代表者

角田 欣一 (Tsunoda, Kin-ichi)

群馬大学・理工学研究院・教授

研究者番号：30175468

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,800,000円、(間接経費) 4,440,000円

研究成果の概要(和文)：エレクトロスプレーイオン化質量分析法(ESIMS)を用いる無機イオンの微量定量法の開発を行った。電気透析の原理に基づくオンライン脱塩装置などの前処理法の開発を行った。また、ESIMSでクロム酸一水素イオン( $m/z$  117)を直接測定することにより、6価クロムの測定法を開発した。一方、この時、インターフェース部でクロム酸のようなオキソ酸とカルボン酸を含むキレート剤が脱水縮合反応をおこすことを見出した。現在、この反応を用いる無機オキソ酸の微量定量法の開発を行っている。さらに、ハロゲン化物イオンと同様、三元錯体生成を利用してシアニ化物イオンとチオシアニ化物イオンを高感度に測定できることを見出した。

研究成果の概要(英文)：A determination method of inorganic ions by electrospray ionization mass spectrometry (ESIMS) has been developed. Several sample pretreatment systems including an on-line desalting system based on electrodialysis were developed to eliminate matrix effects of samples. Chromate analyses of some samples were achieved by directly measuring hydrogen chromate ion ( $m/z$  117) by ESIMS. Moreover, it was found that dehydration reaction of inorganic oxo acids and carboxylates occurs at the interface of electrospray and their products give strong mass signals. Thus, their applications to the trace determination of the oxo acids are now being studied. New determination methods of  $CN^-$  and  $SCN^-$  were developed based on ternary complex formation reactions.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・分析化学

キーワード：エレクトロスプレーイオン化質量分析法 無機微量分析 オンライン脱塩法 オキソ酸イオン 三元錯体

## 1. 研究開始当初の背景

金属イオン(陽イオン)やハロゲン化物イオン・オキソ酸イオン(陰イオン)などの無機イオンの微量定量は、古くから学術および社会において大変重要な研究課題であり、現在もその状況は変わっていない。現在では、金属イオンに関しては ICP 質量分析法を含む原子スペクトル分析法が、また、無機陰イオンの測定に関してはイオンクロマトグラフィー(IC)などが主流となっている。これらは優れた方法であるが、原子スペクトル分析法は、装置の経済性と安全性に問題があり、環境モニタリングなどへの応用が困難であるほか、原理的に他法と組み合わせる以外、元素の化学種別定量(スペシエーション分析)が不可能であるという欠点がある。一方、IC は、分析法自体の問題として、汎用装置では、感度、選択性がさほど高くない、さらに分析のスループットが低いなどの問題が指摘されている。

エレクトロスプレーイオン化質量分析法(ESIMS)は、生化学分析や有機微量分析において、液体クロマトグラフィー(LC)と結合した LC/MS に応用され、現在、大変有力な分析方法となっている。この ESIMS を無機イオンの分析にも応用できれば、上記の問題の多くを解決できると考えられる。

ESIMS により金属イオンを含む無機イオンを定量する試みは、1990 年代後半からカナダの有名な分光化学者の Horlick のグループを中心になされてきた。しかしながら、その試みは実用レベルには達せず、ICPMS の発展とも相まって、むしろ忘れられたテーマとなっていた。この最も大きな原因として、多量の共存イオンが存在すると目的化学種のイオン化効率が大きく低下してしまう、すなわち、共存イオンの干渉効果が大きいことが挙げられる。これまでの多くの研究者はこの問題を克服できず、ESIMS は定量性がないとの固定的な認識だけが広がっていたのが現状であった。一方、オキソ酸などの無機陰イオンの定量に関しては、近年、IC の検出器、すなわち IC/MS として発展をみている。例えば米国では環境中の過塩素酸イオンの定量法として、EPA の公定法に採用されるなど徐々にその応用は広がっているが、金属イオン、フッ化物イオンなどへの直接的応用は困難であると同時に、スループットの問題などは IC を用いる以上改善されない。

報告者らは、ESIMS を金属元素のスペシエーション分析に利用することを目的として、約 10 年前に ESIMS による金属錯体の測定に関する研究を開始した。その過程で ESIMS による金属イオンの全量定量も十分可能との感触を得、検討を行った結果、金属イオンとアミノポリカルボン酸(APC)の安定な錯体を生成させ、それをネガティブイオンとして検出する、脱塩のための適切かつ簡単な前処理システム(現在はサイズ排除

カラム)と ESIMS と結合する、内標準法を適用する、という 3 つの基本アイデアにより、共存イオンの干渉や定量性の問題を解決することができ、汎用的なシングル ESIMS 装置を用いる実用的な金属イオンの定量法を提案することができた。さらに、金属イオンとの三元錯体生成を利用して、ハロゲン化物イオンに関しては汎用法(イオン電極法や IC)よりも二桁高感度な方法(世界最高感度)を提案している(Hotta et al., *Anal. Chem.*, 2009)。

## 2. 研究の目的

これまでの研究成果をベースにして、汎用的な ESIMS 装置を用いて、生物・環境試料など様々な実試料中の全無機イオンを網羅的かつ迅速、高感度に定量できる新規な分析システムの開発を行うことを目的とした。以下に具体的な研究目標を記す。オンライン試料前処理法として迅速かつ高効率な脱塩システムを開発し、金属イオン測定のハイスループット化を実現する。(以下、脱塩セルの開発) 錯形成剤を最適化し、対象となる金属イオンの種類を増やすとともに、さらにその高感度化を目指す。(錯形成剤の検討) 亜ヒ酸、亜セレン酸などの有害オキソ酸の迅速かつ高感度な分析法を開発する。(オキソ酸の分析法の開発) ハロゲン化物イオンに加えて、金属イオンとの三元錯体生成を利用する CN<sup>-</sup>、SCN<sup>-</sup> やアンモニウムイオンの高感度定量法を開発する。(三元錯体生成による陰イオンの定量)

## 3. 研究の方法

「脱塩セルの開発( )」に関しては、主に堀田が担当し、～ に関しては主に角田が担当した。

ESIMS 測定には島津製作所製の LC-MS 2010A を使用した。定性的な検討を行う際は、SCAN モードを用いた。一方、検量線の作成、検出限界を算出には SIM モードを用いた。陰イオンでの検出を目指したので、測定はすべてネガティブイオンモードで測定を行った。また、内標準物質として Co-EDTA を用いた。

## 4. 研究成果

### 脱塩セルの開発

これまでサイズ排除カラムを用いたアルカリ金属イオンや硝酸イオンなど小さな(低分子)塩類の除去により、ESI における検出対象種のイオン化の障害が抑えられることを見出し、脱塩の有効性が支持されている。しかし、サイズ排除カラムを用いたオンライン分離では、1 回の測定に 30 分を超える分析時間が必要であり、その繰り返し測定、洗浄などの全ての手順を考慮すると、測定時

間の短縮が大きな課題であった。そこでより短時間で高効率な脱塩が期待できる新たな手法として、電気透析を利用した小型脱塩セルの開発を行った。

本研究では、セル容積（流路長）が異なる2種類の脱塩セルを開発した。試料流路が長さ5 cmと1 cmの2種類を作製した。セル内容積は、それぞれ50  $\mu\text{L}$ 、10  $\mu\text{L}$ である。下にその外観写真と電池図式を示す。

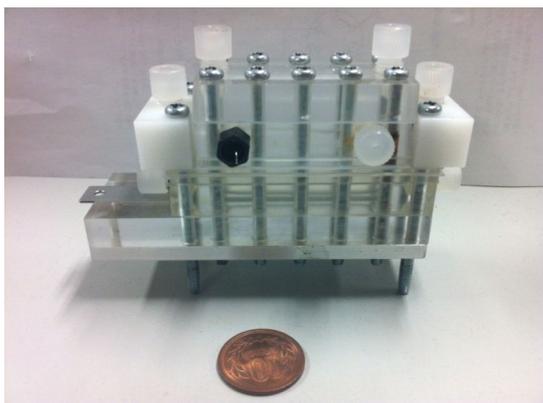


図1. 5 cm セル（セル内容積 50  $\mu\text{L}$ ）

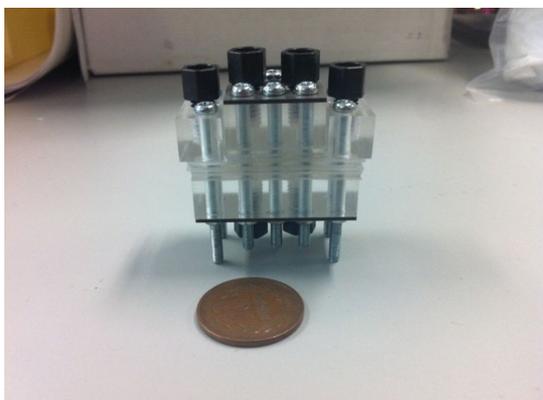


図2. 1 cm セル（セル内容積 10  $\mu\text{L}$ ）

電池図式：Pt/純水  $\parallel$  試料溶液  $\parallel$  純水/Pt

（電池図式中  $\parallel$  は、透析膜またはイオン交換膜を表している）

1 mm 厚のアクリル板に幅 1 mm の試料流路を設け、その両側に透析膜（またはイオン交換膜）をはさんで純水槽を作った。純水槽中に Pt 線を挿入し、試料を挟んで両端に数～百数十 V の電圧を印加した。ここで、試料溶液中のイオン種は電気泳動し、電荷の正負・移動度に応じた膜を通過し純水中に流れ込む。純水槽には純水を送液し、膜を通過してきた塩類が再度試料中に流れ込むことなく、かつ常に一定した条件で試料が透析されるようにした。すべてのイオン種が電気泳動を起こすため、本研究における分析対象種である金属錯体種（三元錯体種）も  $\text{Na}^+$  や  $\text{NO}_3^-$  などのイオン種と共に電気泳動し、試料溶液中から除去される可能性がある。除去したいアルカリ金

属イオンや硝酸イオンなどのより小さな（低分子）イオン種は、比較的移動度が大きいため、より速く（先に）膜を通過することを利用して、移動度による分離を試みた。透析膜は、分画分子量 12,000 のものと 100 のものを比較することで、イオンサイズによる分離を合わせて検討した。なお、電気透析においては一般的にイオン交換膜が使用されるが、本研究ではより扱いが簡便な透析膜を中心に検討した。

### 1) 電導度検出による脱塩の観察

以下の実験は 5 cm セル（透析膜の分画分子量は 12,000）を用いて行った。各濃度の NaCl 水溶液を試料に用いて、脱塩の様子を電導度検出にて観察した。1 mM NaCl 水溶液を連続的に送液し、印加電圧を  $\sim 80$  V で変化させた時の試料溶液の電導度の変化を図3に示す。（連続的に試料を送液しているため、電圧を印加し脱塩ができている時は、電導度がベースラインよりも低くなる事が想定される）

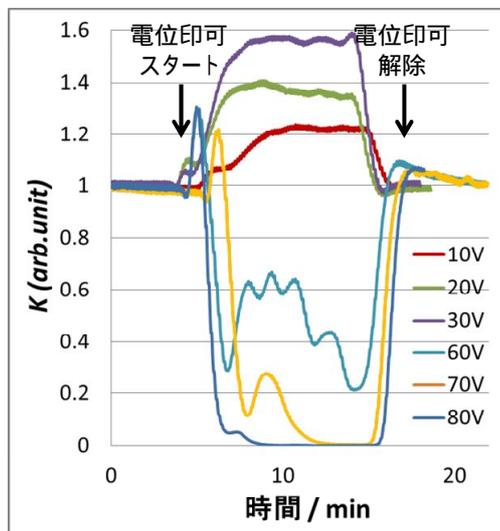


図3. 電位印可による電導度変化

図3の縦軸は 1 mM NaCl 水溶液の電導度により規格化している。80 V の電位印可により電導度がほぼ 0 になっており、このときほぼ完全に脱塩ができていると考えられる。しかし、10～30 V 印加時は、電導度が元の溶液よりも大きくなっていることが分かる。このことは、以下のように理解される。もともと脱塩に先立ち両 Pt 電極上で水の電気分解が起こり、陽極では、酸素と共に  $\text{H}^+$  が、陰極では水素と共に  $\text{OH}^-$  が生成する。陽極で生成した  $\text{H}^+$  は電氣的に陰極に引かれ、反対に陰極で生成した  $\text{OH}^-$  は陽極に引かれる。このときこれらのイオンは透析膜を通過し、試料中に入り中和する。試料からは電氣的中性を満たすため  $\text{H}^+$  に代わり  $\text{Na}^+$ 、または  $\text{OH}^-$  に代わり  $\text{Cl}^-$  が透析膜を通過することで脱塩が行われる。しかし電位が低い時はより移動度の高い  $\text{H}^+$  の試料への移動のみが進行し、 $\text{OH}^-$  の移動は十分に起こっていないと考えられる。その証拠に、図4に示す

ように、試料溶液の pH は、~30V までの印加においては酸性に大きく変化しており、それ以上の電位において中性に向かって変化している様子が伺える。なお、1 mM の  $\text{Na}^+$  が全て  $\text{H}^+$  に置き換わったとすると、pH は 3.0 になるため、図 4 の結果はほぼ理論通りの変化をしていると考えられる。

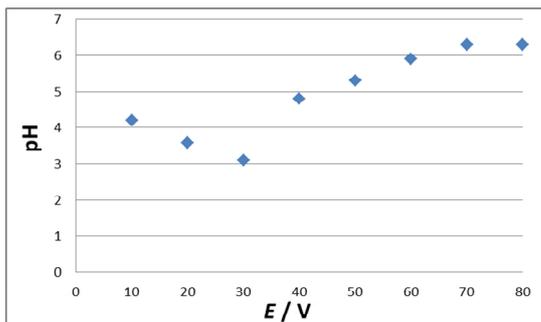


図 4. 電位印可に伴う試料溶液の pH 変化

$\text{Na}^+$  に対して  $\text{H}^+$  は、移動度ははるかに高いため、30 V までの電圧印加では元の試料溶液よりも電導度が高くなっていると考えられる。

以上の結果から、このセルにおいて脱塩が行われていることが示された。なお、10 mM  $\text{NaCl}$  水溶液においても同様に 80 V 程度の電圧印加で完全に脱塩できることが分かった。

## 2) ESIMS での金属錯体検出における脱塩の効果

本検討は、1 cm セル（透析膜の分画分子量は 100）を用いて、ESIMS に接続して実験を行った。アルミニウム-CyDTA 錯体の検出をモデル系として、各濃度の  $\text{NaNO}_3$  を含む試料溶液中のアルミニウム錯体（10  $\mu\text{M}$ ）の検出効率の変化を観察した。図 5 に  $\text{NaNO}_3$  を 0~100 mM まで含む試料中に存在するアルミニウム-CyDTA 錯体の検出強度の変化を示す。（図 5 の縦軸は、 $\text{NaNO}_3$  を含まないときの検出強度で規格化している）

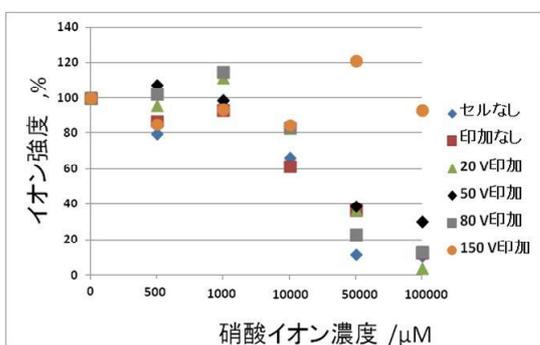


図 5. アルミニウム-CyDTA 錯体の検出強度の共存  $\text{NaNO}_3$  濃度依存性

脱塩セルに 20~80V の電圧を印加した場合は、硝酸イオン濃度が 10 mM を超えたあたりから、アルミニウム-CyDTA 錯体の検出強度が減少し、共存塩によってイオン化が妨害され

ていることが分かった。しかし、150 V の電位をかけると、100 mM の妨害塩共存下でも検出強度が下がらず、十分な脱塩効果が得られていると考えられた。先の検討では、80 V で完全に脱塩できていたのに対して、150 V もの高電圧を要したのは、セルが短い(5.1 cm) ために電気泳動する時間が短くなったことと、透析膜を 12,000 から 100 に変えたことが原因であると推測される。

セル長が長いほうが、電気透析を受ける時間が長くより低電圧で効率よく脱塩できると考えられるが、セルの扱いが難しく水漏れが起こりやすくなる、またセルの通過に 20 分程度要する(1 cm セルでは 5 分弱)ことから、今後は短流路のセルにおいてさらに開発を進めていく予定である。

## 錯形成剤の検討

### 1) ESIMS による土壌試料中 2 価重金属イオン定量のためのマスキング剤の検討

本法の有効性を確かめるため、土壌試料中 2 価重金属イオン定量を試みた。土壌試料は生物試料よりも Al、Fe、ケイ酸などの妨害塩が多量に含有しており、これまでのサイズ排除カラムによる脱塩処理だけでは不十分であることがわかった。そこで、土壌中に高濃度で存在する Al、Fe とその他の妨害塩を分離するためにキレートカラムとマスキング剤を使用した新たな脱塩法を検討した。

その結果、キレートカラムである Nobias Chelate-PA1(日立ハイテクノロジー)とマスキング剤として、3 価の金属イオンとのみ極めて強く結合する錯形成剤である deferoxamine を組み合わせることにより、有効な前処理システムを開発することができた。

### 2) deferoxamine を用いる ESIMS による $\text{Fe}^{III}$ の定量

さらに deferoxamine を ESIMS による  $\text{Fe}^{III}$  の定量に応用した。検出限界として、0.3  $\mu\text{M}$  が得られた。本キレート剤は、3 価金属イオンの定量に有効と考えられるが、さらに検討が必要である。

## オキソ酸の分析法の開発

### 1) ESIMS によるメッキ試料中のクロム酸の定量

クロメートメッキ中の 6 価クロムの定量は、EU の RoHS 指令に対応するためにも重要な分析化学上の課題である。本研究では、ESIMS で  $\text{HCrO}_4^-$  ( $m/z$  117) を直接測定することにより、その定量を試みた。試料は JIS の方法に従って、熱水で抽出されたクロム化合物を定量した。本法は既存法とよい一致を示した。

### 2) IC-ESIMS による土壌試料中 $\text{Cr}^{VI}$ の定量

土壌試料から溶出する  $\text{Cr}^{VI}$  の定量は、環境

分析において重要な課題である。しかし、土壌には有機物・無機物の多くの共存物が存在し、前処理なしに ESIMS で Cr<sup>VI</sup> の定量を行うことは不可能であった。そのため、陰イオン用 IC のガードカラム (AG4A-SC) を分離カラムに用いる IC-ESIMS システムを開発し、その性能を評価した。

溶離液には 35 mM 炭酸水素アンモニウムを用いた。土壌抽出溶液を導入し、0~2 分は廃液流路へと流し、2~5 分は ESIMS へと導き、HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup> (m/z 117) を直接測定した。土壌試料は群馬県内の山林で採取した。Cr<sup>VI</sup> を添加したのち、環境省の溶出試験法に従って土壌抽出試料を作製した。

本法においては Cr<sup>VI</sup> と他の陰イオンが良好に分離された。また、本法を土壌試料に応用したところ、分析値は既存法の値とよく一致した。

## 2) インターフェース部における脱水縮合反応を利用する ESIMS によるオキソ酸の定量

ESIMS を用いるクロム化合物の定量法の開発において、無機オキソ酸でもあるクロム酸とカルボキシ基を持つキレート剤がイオン化の際に脱水反応を起こし、それらが脱水縮合した化合物が高感度に測定された。そこでこの脱水反応を用いて、ESIMS による無機オキソ酸の定量法の開発を目的として検討を開始した。このような脱水反応を用いる利点として、無機オキソ酸とカルボキシ基をもつキレート剤の脱水生成物は、無機オキソ酸を直接測定した場合よりもバックグラウンドノイズの少ない高質量領域において測定されるため、より高感度な測定が期待されることが挙げられる。

本研究においては、最初に 14 種類の無機オキソ酸とカルボキシ基を持つ 4 種類のアミノポリカルボン酸 (IDA, NTA, CyDTA, TTHA) との脱水反応が観測できるかどうかを調べ、脱水反応起こりやすさを整理した。

表 1. ESIMS で観測された脱水生成物

中心元素	無機オキソ酸	単独	IDA	NTA	CyDTA	TTHA
金属	VO <sub>3</sub> <sup>-</sup>					
	CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>					
	MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>					
	WO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>					
非金属	BO <sub>3</sub> <sup>3-</sup>					
	SiO <sub>4</sub> <sup>4-</sup>					
	SiO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>					
	AsO <sub>3</sub> <sup>3-</sup>					
	AsO <sub>2</sub> <sup>-</sup>					
半金属	SeO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>					
	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>					
	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>					
	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>					
	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>					

表 1 に ESIMS により脱水縮合反応を測定した結果を示す。ここで、 $\square$  は無機オキソ酸が単独で測定されたものを示し、 $\square$  はイオンが検出されなかったものを示す。また、キ

レート剤との測定においては、 $\square$  は脱水反応が測定されたもの、 $\square$  が無機オキソ酸とキレート剤による錯体が測定されたもの、 $\square$  はそのどちらも検出されなかったものを示す。

このうち、オルトケイ酸についてさらに詳しい検討を行い、IDA とオルトケイ酸の脱水生成物 (m/z 192) を測定することにより、検出限界として 86 nM が得られた。現在、さらに詳しい検討を行っている。

## 三元錯体生成による陰イオンの定量

報告者らは、三元錯体生成を利用する ESIMS によるハロゲン化物イオンの高感度定量法を提案してきた。本研究では、こうした検討をさらに拡張し、環境、生体試料中で微量分析が必要とされているシアン化物イオン、チオシアン化物イオン、アンモニア、アミン類の定量を試みた。

様々な金属イオンとキレート剤の組み合わせで、これらイオンとの三元錯体生成を試みたが、アンモニア、アミン類との三元錯体は観測することができなかった。一方、シアン化物イオン、チオシアン化物イオンは、いくつかの金属キレートとの三元錯体生成が観測された。中でもシアン化物イオンは Cu<sup>II</sup> - PAR 錯体と安定な三元錯体 (m/z 302) を生成し、シアン化物イオンに関し、20 nM の検出限界が得られた。一方、チオシアン化物イオンに関しても Cu<sup>II</sup> - PAR 錯体が最も高感度となり、検出限界として 380 nM が得られたが、感度はシアン化物イオンに及ばなかった。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 3 件)

Hiroki Hotta, Yuta Kogure, and Kin-ichi Tsunoda: Determination of Divalent Trace Metals in Soil Sample Using Electrospray Ionization Mass Spectrometry, *Analytical Methods*, 査読有, **2012**, 4, 1160-1162.

(DOI: 10.1039/c2ay05898g)

Hiroki Hotta, Shota Kurihara, Keita Johno, Masaomi Kitazume, Kiichi Sato, and Kin-ichi Tsunoda, New Determination Methods of Halides and Cyanide Ions by Electrospray Ionization Mass Spectrometry Based on Ternary Complex Formation, *Analytical Sciences*, 査読有, **2011**, 27, 953-956. (DOI: 10.2116/analsci.27.953)

Hiroki Hotta, Katsuya Yata, Kamurul Fakir Bin Kamarudin, Shota Kurihara, Kin-ichi Tsunoda, Natsuo Fumumoto, Isao Kojima, Shin-ichi Kinugasa: Determination of Chromium(III), Chromium(VI) and Total Chromium in Chromate and Trivalent Chromium Conversion Coatings by Electrospray Ionization Mass Spectrometry, *Talanta*, 査読有, **2012**, 88, 533-536. (DOI:10.1016/j.talanta.2011.11.028)

〔学会発表〕(計 15 件)

小島弘誓、栗原翔太、霜鳥一輝、佐藤記一、角田欣二、インターフェースにおける脱水反応を利用するエレクトロスプレーイオン化質量分析法による無機オキソ酸の定量法の開発、第 3 回 CSJ 化学フェスタ 2013、2013 年 10 月 21~23 日、タワーホール船堀(東京)。(ポスター)

関達矢、青木宏仁、出口真由美、堀田弘樹、村田博康、森勝伸、角田欣二、電気透析を利用したフロー型脱塩セルの開発、第 62 回分析化学年会、2013 年 9 月 10 日~12 日、近畿大学東大阪キャンパス。(ポスター)

堀田弘樹、青木宏仁、出口真由美、村田博康、角田欣二、エレクトロスプレーイオン化質量分析のための電気透析を利用した脱塩セルの開発、第 73 回分析化学討論会、2013 年 5 月 18~20 日、北海道大学函館キャンパス。(ポスター)

小島弘誓、栗原翔太、霜鳥一輝、佐藤記一、角田欣二、エレクトロスプレーイオン化質量分析法による種々の無機オキソ酸の測定法の開発、第 73 回分析化学討論会、2013 年 5 月 18-19 日、北海道大学函館キャンパス(ポスター)

堀田弘樹、亀山大輔、加東遼、前川奈央、角田欣二、荒川隆一、マイクロフロー全電解を利用した質量分析の検出感度向上に関する検討、日本分析化学会第 61 年会、2012 年 9 月 19 日~21 日、金沢大学角間キャンパス。(ポスター)

霜鳥一輝、佐藤記一、角田欣二、「陽イオン交換・陰イオン交換カラムを用いるアルミニウム-有機酸錯体の蛍光検出 HPLC 測定」、日本分析化学会第 61 年会、2012 年 9 月 19~21 日、金沢大学角間キャンパス。(口頭発表)

Shota Kurihara, Kiichi Sato, Kin-ichi Tsunoda, "Separation of chromate in soil by ion exchange chromatography for the determination of chromium(VI) by electrospray ionization mass spectrometry", RSC Tokyo International Conference, September 6, 2012, Chiba. (ポスター)

Kazuki Shimotori, Kiichi Sato, Kin-ichi Tsunoda, "Separation of aluminum-organic acid complexes by cation exchange and anion exchange chromatography", RSC-Tokyo International Conference 2012, September 5-7, 2012, Makuhari Messe, Chiba. (ポスター)

栗原翔太、堀田弘樹、矢田勝也、カムルル・ファキル・ピンカマルディン、佐藤記一、角田欣二、ESI-MS による Cr<sup>3+</sup>

および全 Cr の定量法の開発、第 72 回分析化学討論会、2012 年 5 月 19-20 日、鹿児島大学郡元キャンパス。(ポスター)  
霜鳥一輝、佐藤記一、角田欣二、「陽イオン交換・陰イオン交換クロマトグラフィーによるアルミニウム-有機酸錯体の分離」、第 72 回分析化学討論会、2012 年 5 月 19-20 日、鹿児島大学郡元キャンパス。(ポスター)

Kin-ichi Tsunoda, Hiroki Hotta, Kiichi Sato, Shota Kurihara, Rie Saito and Kazuki Shimotori, "Application of Electrospray Ionization Mass Spectrometry to the Determination of Inorganic Ions in Environmental Samples, CJK2011: 2011China-Japan-Korea Symposium of Analytical Science on Food, Environment, and Nano-Technology, Jeju, Korea (2011.11.2) (Invited)

栗原翔太、堀田弘樹、佐藤記一、角田欣二、ESI-MS による三元錯体生成を利用した微量シアン化物イオンの定量法の開発、日本分析化学会第 60 年会、2011 年 9 月 14 日、名古屋大学。(ポスター)

霜鳥一輝・北爪政臣・堀田弘樹・佐藤記一・角田欣二、ツバキ科植物試料中アルミニウムの分離と ESI-MS によるスペシエーション分析、日本分析化学会第 60 年会、2011 年 9 月 14 日、名古屋大学。(ポスター)

Kazuki Shimotori, Masaomi Kitazume, Hiroki Hotta, Kiichi Sato, Kin-ichi Tsunoda, "Separation of Aluminum Species in Camellia Plant Samples and Speciation Analysis for Aluminum by Electrospray Ionization Mass Spectrometry", JAIMA Conference 2011, September 8, 2011, Makuhari. (ポスター)

Kin-ichi Tsunoda, "Electrospray ionization mass spectrometry for the determination of inorganic ions in environmental samples," ICAS-2011, May 23, 2011, Kyoto. (Invited)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

角田 欣一 (TSUNODA KINICHI)  
群馬大学・理工学研究院・教授  
研究者番号：30175468

### (2) 研究分担者

堀田 弘樹 (HOTTA HIROKI)  
奈良教育大学・教育学部・准教授  
研究者番号：80397603