

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 9 日現在

機関番号：12301

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23615003

研究課題名(和文) イオンの輸送を全て水で行う環境低負荷型イオン分析システムの開発

研究課題名(英文) Development of ion analytical system by water only considering low environmental impact

研究代表者

森 勝伸 (Masanobu, Mori)

群馬大学・理工学研究院・准教授

研究者番号：70400786

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円、(間接経費) 1,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、イオンの抽出、イオンクロマトグラフィーによる分離、導電率による検出を全て水で行うICシステムの開発を行った。はじめに、オンラインでのイオン抽出法として、イオン抽出部に選択的に陰イオン及び陽イオンをそれぞれ分離・抽出し、水によって分離カラムまで輸送できるイオン抽出セルを開発した。次に、イオン性及び非イオン性官能基を固定化したカラムを数種類調製した。その結果、両性イオン基を修飾したシリカゲルカラムが、水移動相による最も高分離能なイオンの分析結果を得た。最後に、上記を組み合わせ、抽出・分離・検出を水によって行うことができる新規なイオン分離分析システムを完成させた。

研究成果の概要(英文)：We developed a novel ion chromatographic system with ion-extraction device (IED), which consists of 1) extraction of ions from a sample by IED, 2) separation of ionic species by a zwitterionic compound modified silica gel column, and 3) detection of conductivity detector. The analyte ions during the procedures are moved by water only. The conductimetric response was sensitive because the background level was almost 0. Accordingly, the IC system is suggested to be an environmental friendly method owing to low environmental impact. By using the method, we could extract and separate ions in several real water samples. Interestingly, very weak acidic anions such silicate and borate ions were not extracted by IED, while strong inorganic ions were completely extracted. The result can conduct to the online analysis for silica and borate ions in tap water and river water samples.

研究分野：時限

科研費の分科・細目：安全環境計測法

キーワード：イオンクロマトグラフィー 水 抽出 分離

1. 研究開始当初の背景

(1)全体: 従来のイオンクロマトグラフィー(IC)は、河川水、雨水、水道水等、比較的高分子のマトリックスが少ない成分を対象にしている。しかし最近では、高分子量化合物を含む医薬品、食品及び生体試料を対象にする機会も増え、選択的に抽出及び分離する技術の開発が望まれている。また、様々な環境水の水質評価や各種産業の工程・品質管理等において、無機イオン、有機酸及び有機塩基等は、測定対象に応じた有機発色剤の選定や測定条件の最適化のための煩雑な操作を必要とする。これらの多くは高価であると同時に有害なものが多いため、新たな発想を持った低公害型の水質モニタリング法の実用化が要請されている。

本研究では、申請者がこれまで行ってきた数多くの IC に関する研究成果(2009 年度日本分析化学会先端分析技術賞・CERI 賞など)に基づき、イオンのオンライン抽出から分離・検出までをすべて水で行うことによって、検出感度の向上、安価なランニングコスト、無公害な分離分析ができる IC を開発することを目指した。

(2)イオン抽出セル装置: オンラインでのイオンの選択的抽出は、従来、試料注入部に前処理カラムを接続する方法が多かった。しかし、前処理カラムからイオンを脱離させるためには、高濃度の酸や塩基、あるいは薬品を必要とした。以前、申請者らはイオン交換膜と電極を組み合わせた検出器を開発した(Anal. Chem. 2011 等)。これは分離された陽イオンを陽イオン透析膜に浸透させ陰極で、陰イオンは陰イオン透析膜に浸透させ陽極で検出するものであった。即ち、透析膜を通過するイオンサイズを制限し、電極に集積したイオンをカラムに輸送できれば、共存物質を多く含む試料から目的のイオンのみを選択的に抽出でき、かつ試料前処理の能力を持ち合わせたセルになると予想した。

(3)分離カラムの開発: 現在、IC 用分離カラムは、数多く市販されているが、高度な合成技術が導入されたものが多く、20 万円～30 万円と高価である。そこで、我々は試料成分の物性に併せて簡単に、かつ安定にイオン交換基を化学的・物理的に固定化できる技術があれば、カラムの技術は格段に広がり、コストも抑えられると予想した。

(4)水によるイオン輸送及び分離分析: 水のみで多成分のイオンを分離分析できれば、環境負荷が低減されるだけでなく、IC で用いられる導電率検出での目的イオンの高感度化に繋がる。即ち、水を移動相してもイオンの分離することができれば、導電率のベースラインが 0(ゼロ)になり、分析対象のイオンの導電率のみを検出することができる。

従って、申請者はイオンの抽出、分離、検出の全てを水で行うことができれば、画期的な IC システムになると考えた。

2. 研究の目的

本研究は、多様な環境水の水質評価や各種産業の工程・品質管理等の無機及び有機イオンの分離分析を実現し、かつ効率化・省力化の観点から簡便・迅速・無(低)公害・低コストの無機及び有機イオンの多成分同時分離計測を行うため、試料からイオンの抽出→IC による分離→検出において、**イオンの輸送を全て水で行う環境への負荷を最小限にした究極的な IC システムを開発**することを目的とした。

本研究期間では、(1)イオン抽出セル装置(IED)の開発及び性能評価、(2)水移動相でもイオン分離が可能なカラムの開発、(3)水のみで抽出から検出までイオンを輸送する IC システムの構築の順に実施した。

3. 研究の方法

(1)イオン抽出セル装置(IED)の開発及び性能評価

(1)-1 IED の作製

IED は、低電圧で透析膜とイオン交換膜の間に選択的にイオンを引き寄せ、最終的に水によって、分離カラムまで輸送する抽出装置である(Ohira, et al. Anal. Chem. 2012)。

Fig. 1 に IED の構造及びイオン抽出原理の概略図を示す。IED は外側から、プラスチックプレート(PP)、白金電極、アノード/カソードアイソレーター、イオン交換膜(陽極側:AEM,陰極側:CEM)、陰イオン/陽イオンアクセプター、再生セルロース膜(RCM)、試料流路となっており、5 流路で構成される電気透析装置である。各流路には流入口、流出口がそれぞれ設けられている。

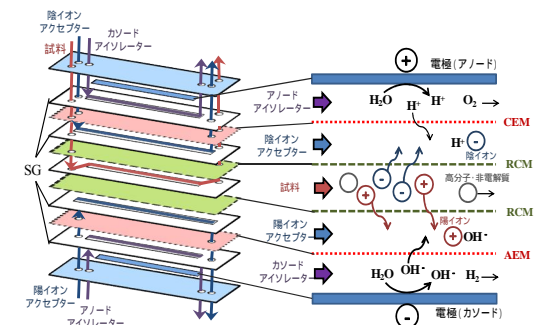


Fig. 1 IED の構造(左)及びイオン抽出原理(右)

CEM 及び AEM は、20 × 95 mm にカットし、φ3 mm のストレート型パンチにより穴開けを行い溶液の流入・流出口を設けた。その後、CEM を 0.05 M 硫酸、AEM を 0.1 M 水酸化ナトリウムに 10 ~ 20 分間、それぞれ浸漬し H<sup>+</sup>型 CEM、OH<sup>-</sup>型 AEM に変換させた後、脱イオン水に浸漬・洗浄したものを使用した。透析膜もイオン交換膜と同様にカット、穴開けしたものを、脱イオン水に浸漬・洗浄した後、使用した。また、各流路にはナイロンメッシュにパラフィルムを刷り込んだガスケットを挿入し、試料体積が、アイソレーターに関しては 41 × 5.0 × 0.20 mm(長さ×幅×厚さ)、アクセプター及び試料流路に関しては 40 × 5.0 × 0.13 mm(有効長 40 mm)となるように作製した。

これらを Fig. 1 のように重ね合わせた IED の外寸は、 $2.2 \times 3.4 \times 11$  cm であった。

#### (1)-2 イオンクロマトグラム

IED によって 2 つのイオンアクセプターと試料流路に溶出されるイオンの測定では、陰イオンはサプレッサー型 IC を、陽イオンはノンサプレッサー型 IC を、弱酸性イオンはイオン排除型 IC を用いて行った。陰イオンのサプレッサー型 IC のカラムは TSKgel Super IC-AZ ( $150 \times 4.6$  mm) を、溶離液は  $1.9$  mM  $\text{NaHCO}_3$ / $3.2$  mM  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  を用いた。陽イオンのノンサプレッサー型 IC のカラムは TSKgel Super IC-CR ( $150 \times 4.6$  mm) を、溶離液は  $4$  mM 酒石酸 +  $1$  mM 18-クラウン-6-エーテルを用いた。弱酸のイオン排除型 IC のカラムは TSKgel Super IC-A/C を、溶離液は  $20$  mM コハク酸を用いた。

#### (1)-3 試薬

標準試料に用いた試薬は、すべて和光純薬製のものであり、脱イオン蒸留水製造装置 IWAKI ASK-2DS により得られた脱イオン水より  $0.1$  M に調製したのを用い、目的に合わせて適宜調製した。IED における標準試料は無機イオン (KI,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , NaSCN 及び LiCl あるいは、NaI,  $\text{NaNO}_3$ , NaSCN 及び  $\text{NaClO}_4$ )、 $1$  mM 有機酸 (シュウ酸、酒石酸、クエン酸、リンゴ酸、ギ酸、乳酸、酢酸)、 $1$  mM ケイ酸ナトリウム及びホウ酸ナトリウムの各混合溶液を調製した。

#### (1)-4 IED の性能評価

IED のイオンの抽出性能は、Fig. 2 に示すシステムにより行った。

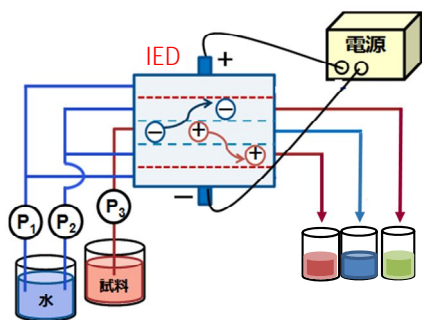


Fig. 2 IED の性能評価システムの概略図  
P<sub>1</sub> ~ P<sub>3</sub>: ペリスタルティックポンプ

アノード/カソードアイソレーター、陰イオン/陽イオンアクセプター溶液は脱イオン水とし、それぞれペリスタリックポンプ (P<sub>1</sub>, P<sub>2</sub>) により送液した。試料溶液は、 $0.1$  mM 標準試料とし、ダブルプランジャーポンプ (P<sub>3</sub>) により送液した。各流路の流速は、実験に応じて  $0.2$ ~ $0.4$  mL/min とした。IED は縦向きに設置し、溶液は全て下側から上側へ向かうように送液した。

操作手順は、はじめにアノード/カソードアイソレーター、陰イオン/陽イオンアクセプター、試料流路の計 5 流路に脱イオン水を通液させ、電源装置 (菊水電子 PAK35-10A) により  $25$  V の一定電圧を 1 時間印加し、IED 内部の膜表面を洗浄した。その後、各印加電圧値に設定し、中央

の試料溶液に上述した標準試料を通液させた。10 分後、全 5 流路の溶出液をそれぞれバイアルに採取したものを、IC により測定し、各流路の無機イオンの濃度を算出した。

#### (2) 水でもイオン分離が可能なカラムの開発

##### (2)-1 分離カラム

分離カラムとしてスルホベタイン型 (第 4 級アンモニウム基とスルホン基) の両イオン性官能基を有するカラムを用いた。

本研究では、キャピラリーカラム内にアルキンを修飾し、さらに両性イオン基を有するアジドを、Cu(I)触媒を用いてクリック反応により結合したカラム (Z-キャピラリー) と、シリカゲルに ODS を修飾し両性イオン界面活性剤 CHAPS を修飾したカラム (Z-ODS シリカ) を合成した。Z-ODS シリカカラムの調製は、ODS を修飾したシリカビーズに  $30\%$  アセトニトリル 2 時間、水 2 時間で洗浄した後、脱イオン水により調製した  $30$  mM CHAPS 溶液を含浸・攪拌 (2 時間) したものを、ステンレスカラム ( $150 \times 4.6$  mm i.d.) に充填した。また、上記のカラムの性能と比較するため、市販品の両性イオン基を有するカラムを 4 種類用いた。いずれの分離カラムも、水によりバックグラウンド導電率がほぼ  $0$   $\mu\text{S}/\text{cm}$  になったことを確認してから、測定を行った。

##### (2)-2 試薬

標準試料は無機イオン ( $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{NaNO}_3$  及び KI、あるいは、 $\text{NaSO}_4$ , NaCl,  $\text{NaNO}_3$  及び NaI、あるいは、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ , HCl,  $\text{HNO}_3$  及び  $\text{HClO}_4$ ) を混合したものを使用した。

#### (3) 水のみで抽出から検出までイオンを輸送する IC システム

Fig. 3 に、無機陰イオンのオンライン抽出・分離のための IC システムの概略図を示す。IED から両性イオンカラムを用いた IC (ZIC) への試料の導入は、2 ポジション 6 ポートマニュアルバルブ (フロム製 V200) を用い、陰イオンアクセプターからの抽出溶液  $30$   $\mu\text{L}$  をバルブ切り替えによって行った。アノード/カソードアイソレーター、陰イオン/陽イオンアクセプター及び溶離液には全て脱イオン水を使用した。

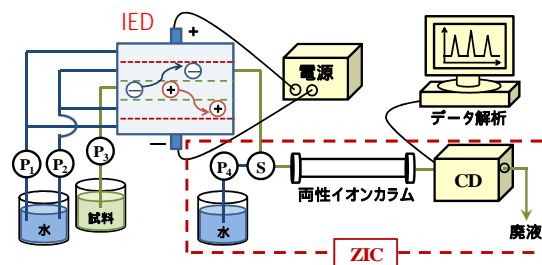


Fig. 3 本 IC システムの概略図

P<sub>1</sub>, P<sub>2</sub>: ペリスタルティックポンプ; P<sub>3</sub>, P<sub>4</sub>: プランジャーポンプ; S: 2 ポジション 6 ポートマニュアルバルブ (フロム製 V200)

#### 4. 研究成果

##### (1) IED の作製及び性能評価

はじめに, IED のイオン抽出率に及ぼす印加電圧の影響を調べた. その結果, Fig. 4 に示すように, 陽イオンアクセプター (CA) では陽イオンの抽出率が, 陰イオンアクセプター (AA) では陰イオンの抽出率が印加電圧に依存して増加していることが分かった.

傾向として,  $K^+$  のようなアルカリ金属イオンは CA において 10 V 以上の電圧を印加すると定量的な抽出が得られた. ただし,  $Ca^{2+}$  のような 2 価金属イオンは 15V の印加電圧において約 60%, それ以上になると抽出率は減少した. また,  $Fe^{3+}$  のような 3 価金属に対しても  $Ca^{2+}$  と同様の結果が得られた. これは, CA において発生する  $OH^-$  と多価金属イオンが反応し, 水酸化物沈殿を生じたものと考えられる. これは, CA の流路に水の替りに 1 mM  $HNO_3$  を流すことによって解決できた.

一方, AA では, 15V 以上の印加で  $NO_3^-$  及び  $SO_4^{2-}$  のような強酸性陰イオンの定量的な抽出が得られたが, 有機酸イオンのような弱酸性陰イオンはいずれも定量的な抽出が得られなかった. これは, 陰イオンの電気泳動移動速度が大きく影響する. その解決策としては, AA に 1 mM KOH を流す, IED に注入する試料の pH を 7 以上に調整する, あるいは試料流路の速度を減少させることで, 抽出率を改善することができた.

しかしながら,  $pK_a$  が 4 以上の酢酸やケイ酸イオン等は, いずれの方法においても, 定量的な抽出を行うことができなかった.

以上より, IED は強酸性陰イオン及び強塩基性陽イオンを, それぞれ AA 及び CA において比較的低電圧下 (10~15V) で定量的に抽出できたが, 多価金属陽イオンや弱酸性陰イオンに対しては何かしらの改善策が必要であることが分かった.

##### (2) 水でもイオン分離が可能なカラムの開発

本研究では, 両性イオン基を配位したカラムを, 数種類調製し, 水移動相によるイオンの分離を行った. その結果, 陰イオンの分離が達成されたのが, 申請書にも記したクリック反応を利用して Z-キャピラリー, そして研究期間中に合成した Z-ODS シリカカラムであった. これらは, 水移動相中で, カラム内の両性イオン交換基と静電引力と静電反発により塩の形態として分離することができた (Fig. 5). ただし, 得られたイオンの分離能及び理論段高は, Z-ODS シリカカラムが Z-キャピラリーよりも優れていた. これは, シリカゲル上に化学的に両性イオン基を修飾するよりも物理的に吸着させた方が, 両性イオン基を多く配位させることができたからだと考えられる.

また, 市販されている両性イオン基修飾カラムと Z-ODS シリカカラムと比較した場合でも, 本研究で合成した Z-ODS シリカカラムが陰イオンの分離において優れた結果を示した. これは, カラム体積当りに充填した微粒子の粒径が市販のカラムでは 3~5  $\mu m$  だったのに対し, Z-ODS シリカゲルは平均 2  $\mu m$  であったことから, 比表面積が

大きくなり, 試料イオンに対する反応効率が上昇したためであると考えられる.

なお, 両性イオン基のカラムと水移動相の組み合わせでは, カラムの種類に関係なく, 陰イオンは  $SO_4^{2-}$ ,  $Cl^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $I^-$  の順に溶出され, 電荷数が小さく, イオンサイズの大きいイオンが強く保持される傾向を示した.

一方, 陽イオンの分離能はいずれもカラムにおいても低く, 移動相を水から酸や塩基, あるいは有機溶媒に変えても良好な結果が得られなかった. これは, 両性イオン基に対する陽イオンの選択係数が陰イオンに比べると低いことが予想される. 水による陽イオンの分離については, 3年間を通して克服できなかった課題であり, 今後, 分析条件を見直していきたい.

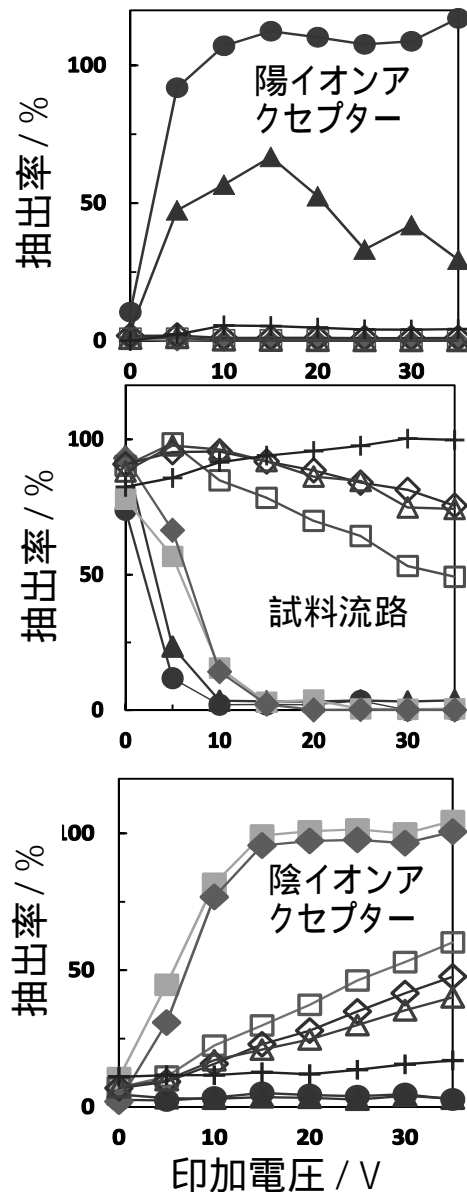


Fig. 4 各流路のイオンの抽出率に及ぼす印加電圧の影響. ● $K^+$ ; ▲ $Ca^{2+}$ ; ■ $NO_3^-$ ; ◆ $SO_4^{2-}$ ; □酒石酸; ◇クエン酸; △リンゴ酸; +酢酸

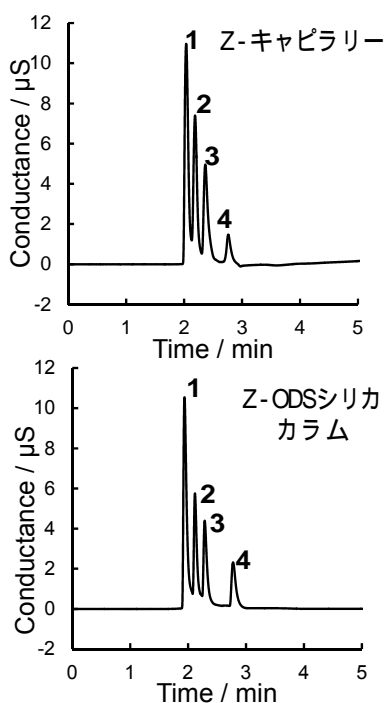


Fig. 5 水移動相を用いる陰イオンの分離. 注入試料(0.1 mM): (1)Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, (2)NaCl, (3)NaNO<sub>3</sub>, (4)NaI

(3) 水のみで抽出から検出までイオンを輸送するICシステム

上記の結果を踏まえ、Fig. 3の装置により、分析対象のイオンを抽出から分離・検出まで水のみで輸送できるかを確認した。その結果、注入試料中の強酸性陰イオンをIEDのAAにより定量的かつ選択的に抽出し、さらにZ-ODSシリカカラムにより分離し、最後に導電率検出により検出できることを実証した(Fig. 6a)。このとき、抽出・分離された強酸性陰イオンの定量下限値は、0.1 μM~0.5 μMであり、従来汎用されているサブレッサー型ICと比較して1/10まで検出できることが分かった。これは、単に抽出・分離されているだけでなく、IED内のAAに抽出される際に、濃縮も生じていることが原因であることを突き止めた。即ち、本法による強酸性陰イオンの分析では、従来のICよりも高感度に測定できることを示すことができた。

一方、ケイ酸、ホウ酸及び亜硫酸イオンのような非常に弱い酸は、IED内のCA及びAAに抽出されることなく、試料流路をそのまま通過し、水移動相による陽イオン交換カラムでの分離後、荷電化粒子検出器(Corona CAD)により検出することができた(Fig. 6b)。

また、本システムの応用実験として、河川水及び水道水からの主要無機陰イオン及びケイ酸イオンの抽出・分離、牛乳からのCa<sup>2+</sup>の選択的抽出、穀物酢の有機酸陰イオン及び無機陽イオンの分析に应用することができた。今後は、これらの成果をまとめ、国際学術誌への論文発表を予定している。

以上より、本研究は3年間の目標をおおむね達成することができた。

本システムのメリットは、全ての分析過程が水によって行うことができるため、廃液処理の手間がなく、環境に対して低負荷であること、従来、強酸性陰イオン(Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>等)からの分離が困難であったケイ酸、ホウ酸イオンの分離検出もIEDによって容易になったこと、実試料の分析において、干渉していた共存イオンの除去が容易になったことが挙げられる。

一方、デメリットは、両性イオン官能基における分析対象陽イオン(Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>等)の完全分離が達成できなかったこと、海水のような高濃度の塩分を含む試料をIEDに通すと電流値が急激に上昇し、イオン抽出が困難であったことが挙げられる。

今後も、環境を考慮した新たな分析技術の開発が求められることから、本法の高度化を目指し、さらに学会、論文の発表、産学連携による実用化に努める。

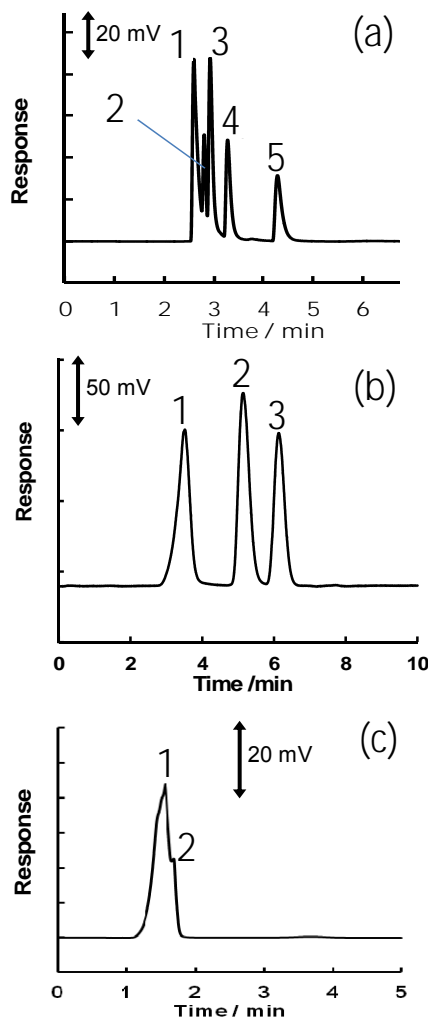


Fig. 6 IED-ICシステムにより得られた各流路でのイオンクロマトグラム。(a) AA, (b)試料流路, (c) CA. ピーク:(a)1= SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, 2= Cl<sup>-</sup>, 3= Br<sup>-</sup>, 4= NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, 5= I<sup>-</sup>; (b) 1= 亜硫酸, 2= ケイ酸, 3= ホウ酸; (c) 1= Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, 2= Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>. カラム: Z-ODS シリカカラム. 流速: 全流路 0.3 mL/min. 移動相: 超純水. 検出器: (a)及び(c)導電率検出器; (b) Corona-CAD.

## 5. 主な発表論文等

### 〔雑誌論文〕(計 23 件)

1. N. Sato, M. Mori, H. Itabashi, Cloud point extraction of copper, zinc and cadmium ions by using nonionic surfactant-dithizone with salting out effect and its application to visual determination, *Talanta*, 117 (2013) 376–381. DOI: 10.1016/j.talanta.2013.08.025 (査読有)
2. K. Arai, M. Mori, D. Kozaki, N. Nakatani, H. Itabashi, K. Tanaka, Utilization of a diol-stationary phase column in ion chromatography of inorganic anions, *J. Chromatogr. A*, 1270 (2012) 147–152. DOI:10.1016/j.chroma.2012.10.058 (査読有)
3. M. Mori, Y. Chen, S. Ohira, P.K. Dasgupta, Characterization of a Constant Current Charge Detector, *Talanta*, 102 (2012) 44–52. DOI: 10.1016/j.talanta.2012.07.058 (査読有)
4. M. Mori, T. Yamamoto, M. Kaseda, S. Yamada, H. Itabashi, Capillary ion electrophoresis of inorganic anions and uric acid in human saliva using a polyvinyl alcohol coated capillary column and hexamethonium chloride as additive of background electrolyte, *J. Chromatogr. B*, 887 (2012) 1–7. DOI: 10.1016/j.jchromb.2011.12.027 (査読有)
5. M. Mori, M. Kaseda, T. Yamamoto, S. Yamada, H. Itabashi, Capillary Ion Electrophoresis-Capacitively Coupled Contactless Conductivity Detector of Inorganic Cations in Human Saliva Sample on a Polyvinyl Alcohol Coated Capillary, *Anal. Bioanal. Chem.* 402 (2012) 2425–2430. DOI: 10.1007/s00216-011-5688-6 (査読有)

### 〔学会発表〕(計 63 件)

1. M. Mori, T. Masuno, K. Tanaka, H. Itabashi, Ion chromatographic separation of divalent cations by Lewis base-coated zirconia stationary phase column, PITTCON 2014 Conference & Expo, Chicago, US (2014/3/2–6).
2. 森 勝伸, 田中一彦, 板橋英之, HILIC カラムを用いた無機陰イオンのイオンクロマトグラフィー, 第 51 回フローインジェクション分析講演会, 熊本大学・熊本市 (2013/11/7).
3. M. Mori, T. Suzuki, K. Hirayama, H. Itabashi, Flow-type solid phase extraction of heavy metals using micro-column with Ca-alginate modified diethylenetriamine-silica gel, The 7<sup>th</sup> Asia Pacific Symposium on Ion Analysis, Jeju Island, Korea (2013/11/3–6).
4. M. Mori, T. Hironaga, H. Itabashi, N. Nakatani, D. Kozaki, K. Tanaka, Ion-exclusion/anion-exchange chromatography on a strongly basic anion-exchange resin in the OH<sup>-</sup> form with base as an eluent, The 5<sup>th</sup> Asia-Pacific Symposium on Ion Analysis, Guilin, China, (2013/11/3 – 6).

5. S. Yamada, M. Mori, T. Tomoda, H. Itabashi, Simultaneous separation of small ionic species by polyvinyl alcohol-coated capillary column in capillary electrophoresis with contactless conductivity detection, The 7<sup>th</sup> Asia Pacific Symposium on Ion Analysis, Jeju Island, Korea (2013/11/3–6).
6. 森 勝伸, 新井香織, 田中一彦, 板橋英之, HILIC カラムを用いた無機イオンのイオンクロマトグラフィー, Separation Sciences 2013・東京都立産業技術センター・東京 (2013/8/1–2)
7. M. Mori, Invited Lecture, Ion chromatography of inorganic ions using water eluent, The 6<sup>th</sup> Asia-Pacific Symposium on Ion Analysis, Padang, Indonesia, (2012/11/27).
8. 森 勝伸, 本田慧視, 三澤祐子, 石嶋駿一, 板橋英之, 炭素繊維充填型電解セルによる焼却灰から溶出した重金属の回収, 平成23年度土木学会全国大会第66回年次学術講演会・愛媛県松山市 (2011/9/9)

### 〔図書〕(計 2 件)

1. 日本分析化学会編, 創立 60 周年記念誌～日本の分析化学者, 日本分析化学会, 東京 (2012/5/11)(分筆) 282 頁 (238)
2. 日本分析化学会編, 改訂 6 版分析化学便覧, 丸善, 東京 (2011/9/28)(分筆) 880 頁 (359 ~ 366)

### 〔産業財産権〕

#### 出願状況 (計 2 件)

名称: カドミウム吸収抑制資材及びこれを用いた作物の栽培方法

発明者: 板橋英之, 森 勝伸

権利者: 群馬大学

種類: 特許・実用新案

番号: 特願 2014-042376

出願年月日: 平成 26 年 3 月 5 日

国内外の別: 国内

名称: 重金属分析装置及び重金属の分析方法

発明者: 森 勝伸, 板橋英之

権利者: 群馬大学

種類: 特許・実用新案

番号: 特許出願 2011-201816

出願年月日: 平成 23 年 9 月 15 日

国内外の別: 国内

#### 取得状況 (計 0 件)

## 6. 研究組織

- (1) 研究代表者 森 勝伸 (MORI. Masanobu)  
群馬大学・理工学研究院・准教授  
研究者番号: 70400786