

# 海水中のアルミニウム錯体の化学種の同定と定量方法の開発 :アルミニウムフッ化物錯体を例として

高橋（田中） 美穂

東京海洋大学大学院海洋科学技術研究科

**概要** 海水中の金属イオンの溶存状態を明らかにするためには、金属の溶存状態に関する情報を得ると同時に、金属の定量に関する情報も得ることが必要である。しかし、海水のような塩濃度の高い溶液においては、ナトリウム、カルシウムなどのイオンを排除しながら、目的の金属イオンである金属のみ抽出し、測定する必要がある。本申請研究では、海水中のアルミニウム(AI)錯体の化学種の同定と定量方法の確立を目的とした。遊離の AI イオン(AI<sup>3+</sup>)は、水圏の生物に対して強い毒性を示すことが知られているが、AI に対して結合力の強いフッ化物イオンが共存した場合、AI は錯体となって安定化するため、その毒性は低下する。このことから、水圏における AI の測定では、単純に AI の全量を測定するだけでなく、その AI が“どのような形態”で“どれだけ存在”しているかを解明すること(スペシエーション分析)が極めて重要となる。そこで、アルミニウム水溶液中の金属化学種として結合性の強いアルミニウムフッ化物錯体を用いることとした。

溶液中の AI のスペシエーション分析法として、HPLC を用いたポストカラム法が報告されており、アルミニウム-有機酸化学種を直接観測することは困難であった。本研究では、アルミニウム-フッ素錯体を直接測定するために、キャピラリー電気泳動(CE)と複数の質量分析装置を組み合わせた分析手法を開発した。CE により分離された AI の様々な分子構造を“同定する手法”として、CE にエレクトロスプレーイオン化質量分析装置(ESI-MS)を組み合わせた CE-ESI-MS、また、同様に分離された様々な分子構造の AI を“定量”する手法として、CE と誘導結合プラズマ質量分析装置(ICP-MS)を組み合わせた CE-ICP-MS による分析法を検討した。

まず、それぞれの装置を接続するインターフェースを設計・自作し、測定条件の最適化を行った。その上で、CE-ESI-MS により AI、フッ化物イオン、シュウ酸イオンが共存する溶液を測定した結果、CE により分離された AI 化学種(AI<sup>3+</sup>, AI-フッ化物錯体, AI-シュウ酸錯体)を同定することができた。その結果を基に、CE-ICP-MS を用いて AI 化学種の存在比の解析を行った。解析した存在比を化学平衡計算に基づく理論値と比較し、得られた結果の妥当性を評価した。AI 化学種の存在分布について本研究の測定結果と理論値を比較した結果、[F]/[AI]値の増大に伴って測定結果と理論値の差異は大きくなったが、概ね数%から 15% 程度の範囲の差異で、他の方法に比べ良く一致した。本研究の測定手法で AI 化学種のスペシエーションが可能であることがわかった。一方で、CE による分離過程で一部の AI 化学種から配位子が脱離してしまう反応が観測されたことや、開発したインターフェースでは化学種の分離効率が未だ不十分なことなどの課題も判明した。

海水中のアルミニウム化学種測定に必要な測定方法を確立するために、CE-ICP-MS による測定の検出感度をさらに上げ、インターフェースのさらなる改善により、海水中の AI のスペシエーション分析を達成できることが期待される。

## 1. 研究目的

海水中の金属イオンの溶存状態を明らかにするためには、金属の溶存状態に関する情報を得ると同時に、金属

の定量に関する情報も得ることが必要である。本申請研究では、海水中のアルミニウム錯体の化学種の同定と定量方法の確立を目的とした。金属化学種として使用する無機

錯体としては、結合性の強いアルミニウム-フッ化物錯体をターゲットにした。

このアルミニウム-フッ化物錯体は、自然界において  $Al^{3+}$  と非常に安定な錯体を形成し、溶液の性質などに依存して様々な形態で存在し ( $AlF^{2+}$ ,  $AlF_2^+$ ,  $AlF_3$ ,  $AlF_4^-$ ,  $AlF_5^{2-}$ ,  $AlF_6^{3-}$ )、 $Al^{3+}$  自体の毒性は低下することが知られている<sup>1,2)</sup>。

これまでに報告されている、溶液中のアルミニウム-フッ化物錯体のスペシエーションの方法には、イオンクロマトグラフィー (IC) や高速液体クロマトグラフィー (HPLC) を用いたポストカラム法などが報告されている<sup>3-5)</sup>。しかしこれらの手法の多くは、一部のアルミニウム化学種の分離がなされず、詳細なスペシエーションが出来なかった<sup>6)</sup>。また、ポストカラム法の場合には、検出されたピークの保持時間と吸光度から存在する化学種を推定しており<sup>4)</sup>、ピーク中に複数含まれる化学種を分離しないで測定していたので、スペシエーション自体が難しかった。

そこで本研究では、金属の溶存化学種の錯形成状態に関する情報を、キャピラリー電気泳動 (CE) とエレクトロスプレーイオン化質量分析計 (ESI-MS) によって得ることにした。さらに、CE と ICP 質量分析計 (ICP-MS) を結合することによって、同じ CE によって分離された金属化学種の定量を考えた。CE には、HPLC や IC など他の分離手法に比べて、1) 分離時にキャピラリー管内で発生するジュール熱の拡散効率がよく、分離効率が高いこと<sup>7)</sup>、2) 試料の電気泳動移動度の差によってのみ分離を行うので、分離操作による溶液中の化学種への影響が少ないこと<sup>8)</sup> などの利点がある。ESI 法は、溶液中の化学種の存在形態を“極力”変化させず MS に導入するソフトイオン化法である<sup>9)</sup>。そこで本研究では、これらを組み合わせた CE-ESI-MS により、CE により分離されたピーク中の化学種の構造を直接同定した。

しかし、ESI 法は、溶液中に金属イオンを多く含むとイオン化抑制の影響が表れ、定量性を低下させることが知られている<sup>10)</sup>。そこで、CE を誘導結合プラズマ質量分析法 (ICP-MS) に接続するインターフェースを自作し、CE-ICP-MS による測定も行った。ICP 法はハードイオン化法であるため、アルミニウム化学種は形態に依存せず、高感度に検出、定量される。

以上のことから、本研究では、無機アルミニウム錯体とし

てアルミニウム-フッ化物錯体に着目し、それらの新たなスペシエーション法を検討した。さらに、得られた結果を、平衡計算を用いた理論値や他の分析手法と比較し、評価した。

## 2. 実験

### 2.1 試薬

硝酸アルミニウム ( $Al(NO_3)_3$ , 特級: 関東化学) とフッ化ナトリウム (NaF, 特級: 小宗化学) を超純水に溶解させたのち、硝酸 ( $HNO_3$ , Ultrapure: 関東化学) を用いて pH を 3.0 に調整し、試料溶液とした。フッ化物イオンとアルミニウムの濃度比 ( $[F]/[Al]$ ) は 0 - 2.0 となるようにそれぞれ調整した。測定感度およびイオン化抑制の問題から、CE-ESI-MS による測定においては、 $[Al] = 2.5$  mM、また、CE-ICP-MS による測定においては  $[Al] = 0.1$  mM に固定し、それぞれ目的の  $[F]/[Al]$  値になるように試料を調製して測定を行った。CE に用いる泳動液として、ギ酸 ( $HCOOH$ , 特級: 関東化学)、イミダゾール (特級: 東京化成工業) を試料溶液と同様に硝酸を用いて pH 3.0 に調整して使用した。

### 2.2 CE-ESI-MS

CE (CAPI-3300: Photal) と ESI-MS (LCMS-2010A: Shimadzu) を接続するための CE-ESI インターフェースは、ソルト・サイエンス研究財団 平成 22 年度研究助成 (助成番号 No.1008) によって、作成していた。同軸 3 層構造・シースフロー型のインターフェースであり、Wakasugi ら<sup>11)</sup> の報告したインターフェースを改良した。CE-ESI-MS の実験条件を表 1 に示す。CE-ESI-MS は、本研究では泳動液として 5 mM のギ酸 (pH 3.0) を用いた。また、シース液は、超純水を用い、LC ポンプ (LC-10ADvp: 島津製作所) により送液した。分離キャピラリーへのサンプル導入は、CAPI-3300 専用のガスドライブユニットにより加圧法で行った。分離キャピラリーは、未処理のフューズドシリカキャピラリー (I.D. 75  $\mu m$ , O.D. 375  $\mu m$ : GL Science) を長さ 110 cm で用い、測定前に 0.1 M 水酸化ナトリウム (NaOH)、超純水でそれぞれ 20 分間ずつ洗浄し、また、測定ごとに泳動液で 3 分間洗浄した。

ESI 法によるアルミニウムの測定においては、溶液中の化学種が  $Al^{3+}$  や  $AlF^{2+}$  のような多価のイオンであっても、プロトン脱離により  $Al(OH)_2^+$  や  $AlF(OH)^+$  の様な 1 価のイオン

として検出されることが知られている<sup>12)</sup>。本研究では、CEによる泳動時間の違いと検出されたマススペクトルを解析し、化学種の価数と構造を推定した。検出方法は、目的の化学種の質量電荷比( $m/z$ )のみを検出する Selective ion monitoring (SIM) モードに設定し、フッ化物イオンがアルミニウムに結合した  $\text{Al}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_n^+$  ( $m/z$  79, 97, 115) ( $n = 1 - 3$ )、 $\text{AlF}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_n^+$  ( $m/z$  81, 99, 117)、 $\text{AlF}_2(\text{H}_2\text{O})_n^+$  ( $m/z$  83, 101, 119)、さらに泳動液であるギ酸がアルミニウムに結合<sup>17)</sup>した  $\text{Al}(\text{HCOO})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_n^+$  ( $m/z$  107, 125, 143)のみを検出した。これらの他にも、ESI-MS を用いたアルミニウムイオンの測定では、多量体を形成した水酸化

アルミニウムイオン ( $\text{Al}_2(\text{OH})_5(\text{H}_2\text{O})_n^+$ ,  $\text{Al}_3(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_n^+$ )などが検出されることが報告されている<sup>13)</sup>。しかし、いずれもその存在量が少ないことから、本研究においてはその存在を無視して、主に存在すると考えられる化学種のみを検出した。泳動時間を一定に保つために、MS による測定は、電気泳動のための電圧を印加した時点から 1 分後に開始した。

### 2.3 CE-ICP-MS

CE と ICP-MS (ELEMENT XR: Thermo Scientific) を接続するための CE-ICP インターフェースを自作した。本インターフェースの構造を Fig. 1 に示す。分離キャピラリーを

表 1. CE-ESI-MS の測定条件

<b>CE</b>	CAP1-3300 (Photal)
Sample injection	5 kPa for 6s (35 nL)
Separation voltage	+ 30 kV
Background electrolyte(BGE)	5 mM Formic Acid (pH 3.0)
<b>ESI-MS</b>	LCMS-2010A (Shimadzu)
Scan mode	positive ion SIM ( $m/z$ 79, 81, 83, 97, 99, 101, 107, 115, 117, 119, 125, 143)
Applied voltage	+ 4.5 kV
Sheath liquid	Ultra-pure water
<b>Pump</b>	
Flow rate	0.07 mL/min

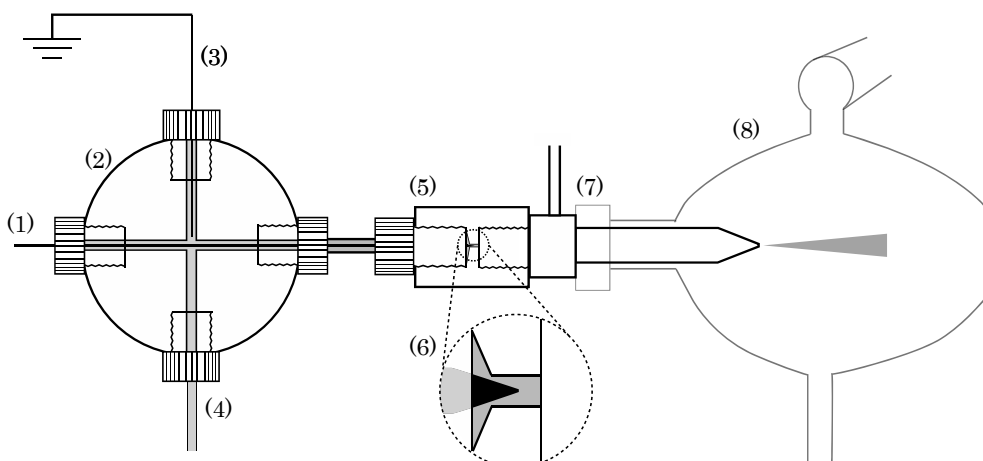


Fig. 1. CE-ICP-MS のインターフェース (1) CE キャピラリー (2) PTFE cross ジョイント (3) アース(プラチナ製) (4) ポンプからのシース液 (5) PTFE union ジョイント (6) テーパー加工した CE キャピラリー (7) PFA マイクロフローネブライザ (8) スプレーチャンバー

通したCrossジョイントの一方に接地させた白金電極を挿入し、もう一方にLCポンプよりシース液として0.1%の硝酸を通液した。Crossジョイントの前方に取り付けたUnionジョイントの中心部で分離キャピラリー内の泳動液とシース液が接触し、電気泳動の導通がなされる。

CEの高分離能を維持するためには、CE-ICPインターフェース部において、分離キャピラリー内の試料バンドが拡散しない構造を設計することが重要である。そのためには、1) Unionジョイントの中心部において、分離キャピラリーの軸とネブライザキャピラリーの軸ずれを小さくすること、2) 微量試料導入型のネブライザを使用すること、3) スプレーチャンバーの容量を小さくすることが求められる<sup>14)</sup>。そこで本研究では、分離キャピラリー先端孔に挿入し、ネブライザキャピラリーと分離キャピラリーの距離を小さくして、軸のずれも小さくした。また、PFA製のMicro flowネブライザ (PFA-LC: Elemental Scientific)を用い、チャンバーは20 mL容量のガラス製サイクロンチャンバー (Twinnabar

cyclonic: Glass Expansion)を用いた。また、本研究ではCE-ICP-MSを用いて、ICPをCool Plasmaモードにして測定した<sup>15)</sup>。CE-ICP-MSの装置条件を表2に示す。CE-ICP-MS分析における泳動液として、5 mMのイミダゾール溶液 (pH 3.0)を用いた。測定開始時から4.5分間電圧を印加し、その後、100 kPaの空気圧により分離キャピラリー中の試料バンドをスプレーチャンバーに導入した。検量線の作成は分析ごとに作成し、得られたデータを取り扱った。その上で、[F]/[Al]の変化に伴う化学種の存在比の変化を解析し、得られた結果を、化学平衡計算用のソフトウェア (MINEQL+: Environmental Research Software)を用いて得られた理論値や他の測定手法と比較し、評価した。MINEQL+で用いたアルミニウムフッ化物錯体の安定度定数 (logK)を、表3に示す。検量線、化学種の存在比の測定については、一つの試料に対して測定を3回ずつ行い、作成したプロットには±σの誤差を付した。

表2. CE-ICP-MSの測定条件

<b>CE</b>	CAP1-3300 (Photal)
Sample injection	5 kPa for 6s (35 nL)
Separation voltage	+ 30 kV
BGE	5 mM Imidazole (pH 3.0)
<b>ICP-MS</b>	ELEMENT XR (Thermo Scientific)
Plasma RF power	600 W (Cool Plasma Mode)
Cool gas flow rate	16 L/min
Auxiliary gas flow rate	0.80 L/min
Sample gas flow rate	1.17 L/min
Resolution	Low
Monitored element	27Al
<b>Pump</b>	
Flow rate	0.32 mL/min

表3. アルミニウムフッ化物錯体の安定度定数

Reaction		logKa
$Al^{3+} + F^{-}$	$AlF^{2+}$	12.600
$Al^{3+} + 2F^{-}$	$AlF_2^{+}$	7.000

### 3 結果と考察

#### 3.1 CE-ESI-MS

##### 3.1.1 アルミニウム-フッ化物錯体の分離と同定

CE-ESI-MS を用いて  $[F]/[Al] = 0 - 1.0$  の範囲で得られたエレクトロフェログラムを、Fig. 2 に示す。フッ化物イオンの濃度が高くなるに従って、泳動時間約 5.2、6.0、8.0 min にそれぞれピークが検出された。一番目のピークでは  $Al(OH)_2(H_2O)_n^+$  ( $n = 1 - 3$   $m/z$  79, 97, 115)、二番目ピークでは  $AlF(OH)(H_2O)_n^+$  ( $n = 1 - 3$   $m/z$  81, 99, 117)、三番目のピークでは  $AlF_2(H_2O)_n^+$  ( $n = 1 - 3$   $m/z$  83, 101, 119) が主に検出されていることがわかった。泳動時間の違いから、これらは試料溶液中では  $Al(H_2O)_n^{3+}$ 、 $AlF(H_2O)_n^{2+}$ 、 $AlF_2(H_2O)_n^+$  の形で存在しており、ESI の過程におけるプロトン脱離や、脱溶媒過程における瞬間的な pH の変化で構造が変化して観測されたと考えられる。また、アルミニウムに対して泳動液であるギ酸イオンが結合した  $Al(HCOO)(OH)(H_2O)_n^+$  ( $n = 1, 2$   $m/z$  107, 125) は、一本目のピーク中に  $Al(OH)_2(H_2O)_n^+$  と混在して多く検出された。ここで、 $Al(HCOO)(OH)(H_2O)_3^+$  ( $m/z$  143) は検出されなかったことから、その存在は検出限界以下であったと考えられ、アルミニウムギ酸錯体としては  $Al(HCOO)(OH)(H_2O)_n^+$  ( $n=1,2$   $m/z$  107, 125) が安定な化学形であったと考えた。HPLC を用いたポストカラム法において、アルミニウム-有機酸錯体は、化学平衡論に基づいた理論値からその存在を推測しており、化学種を直接観測することは困難であった<sup>21)</sup>。本研究では、泳動時間とマスペクトルを解析することにより、分離されたピーク中の化学種のみならず、同一ピーク内に混在する化学種をそれぞれ同定することを可能にした。しかし、CE-ESI-MS を用いた分析においても、測定ごとに検出されたピークの強度が大きく変化した。そこで、安定した定量分析を行うためには、CE と ICP-MS を接続し、アルミニウムの定量をする必要があると考えた。

#### 3.2 CE-ICP-MS

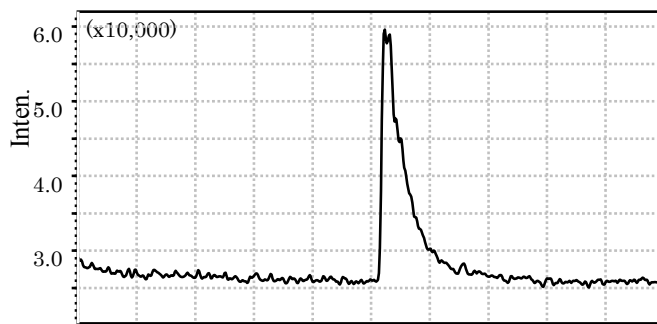
ICP-MS の Cool Plasma モードは、RF パワーを低下させることにより、測定元素に対する干渉イオンによるバックグラウンドのレベルを低下させることができる<sup>16)</sup>。そこで、Hot Plasma モード (RF パワー: 1312 W) と Cool Plasma モード (RF パワー: 600W) で  $^{27}Al$  のシグナルをスキャンした。プラズマの RF パワーを下げることで、 $^{27}Al$  に対して干渉イオンになり得る多原子イオンの生成を抑制できることがわか

った。本研究では RF パワー 600W の Cool Plasma モードの CE-ICP-MS を用いてアルミニウムの検出を行った。

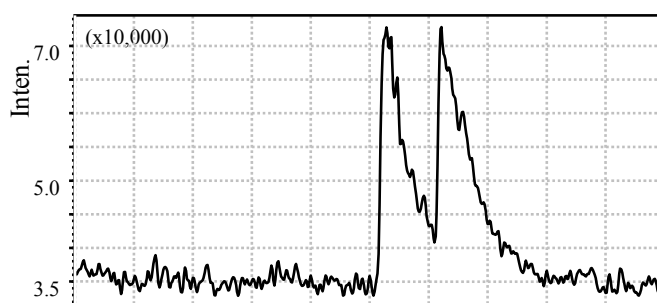
##### 3.2.1 検量線の作成と検出限界の算出

アルミニウム化学種の定量分析に際し、Cool Plasma モードの CE-ICP-MS を用いて、硝酸アルミニウム溶液の検量

(a)



(b)



(c)

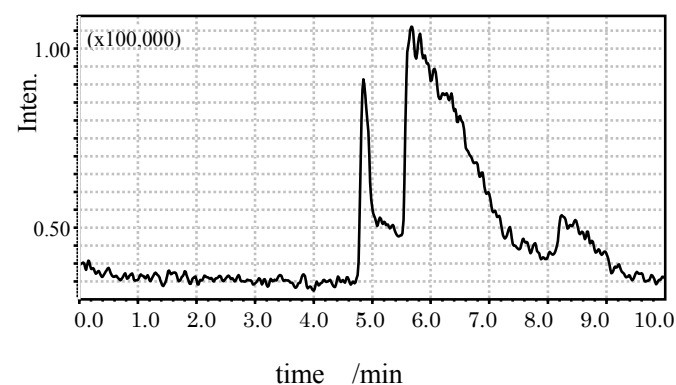


Fig. 2. CE-ESI-MS の Total ion electropherograms

アルミニウムの濃度は 2.5 mM (a)  $[F]/[Al] = 0.0$  (b)  $[F]/[Al] = 0.5$  (c)  $[F]/[Al] = 1.0$

線を作成した。硝酸アルミニウムを濃度 0 - 0.1 mM の範囲で調製し、CE-ICP-MS を用いてそれらを測定した結果、 $R^2=1$  の良好な検量線を作成できた。本実験条件の試料導入量(約 35 nL)における検出限界は、0.11  $\mu\text{M}$  であった。環境水中において全溶存アルミニウムの濃度は、概ね数百 nM から数百  $\mu\text{M}$  の範囲で分布しており<sup>17,18)</sup>、溶存アルミニウムの濃度が高い試料については、本測定手法で十分測定可能であると判断した。

### 3. 2. 2 アルミニウム化学種の存在比の測定

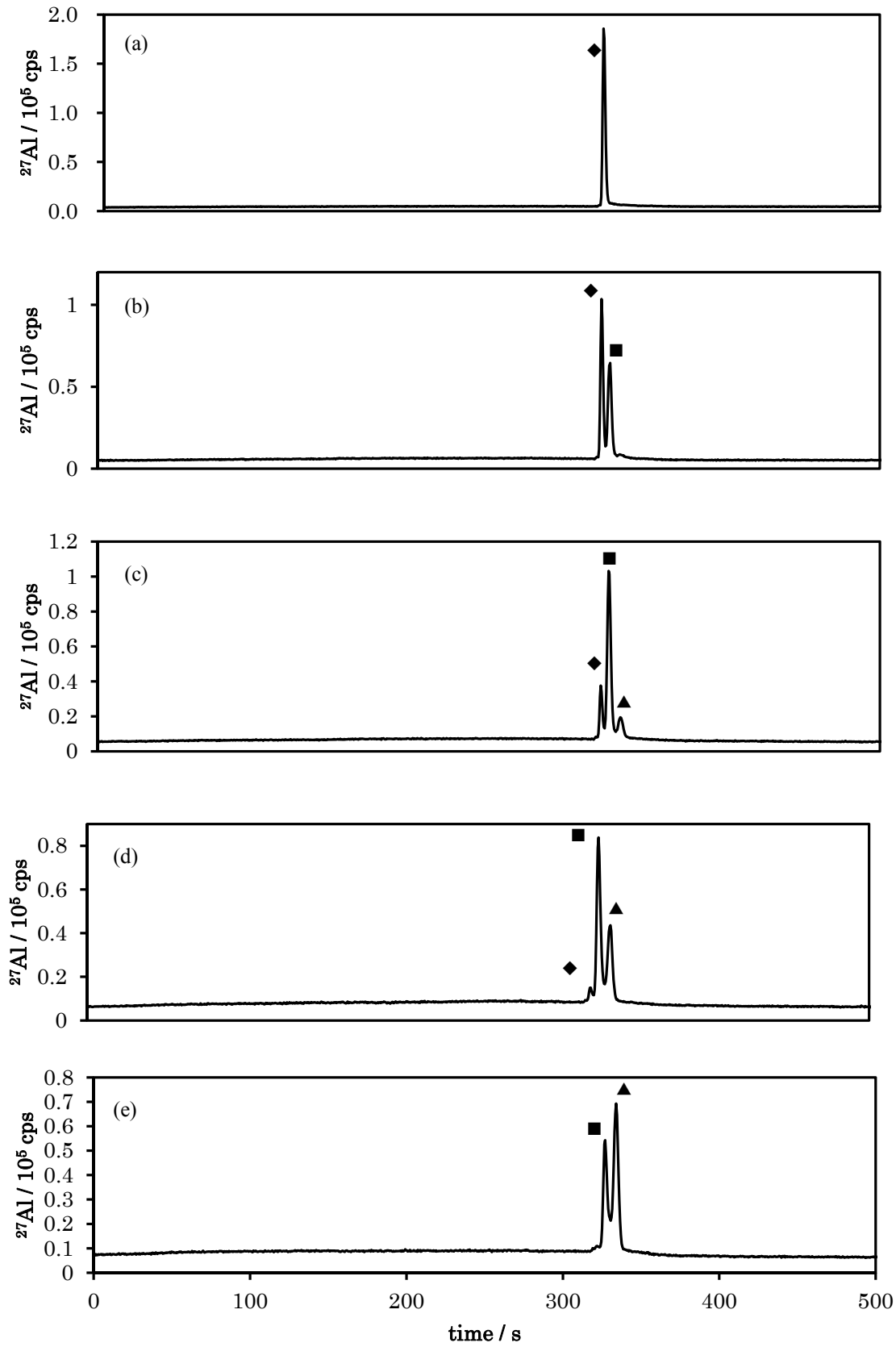
Cool Plasma モードの CE-ICP-MS により、アルミニウムに関する安定した定量値を得ることを可能にしたため、 $[\text{F}]/[\text{Al}] = 0 - 2.0$  の範囲で硝酸アルミニウムとフッ化ナトリウムを混合させた試料を測定した。測定の結果、得られたエレクトロフェログラムを Fig. 3 に示す。測定の際は、 $[\text{F}]/[\text{Al}] = 0$  の場合とそれ以外の場合とで、検出されたピーク面積の総和が一定であり、Cool Plasma モードのアルゴントーチによる試料溶液中のアルミニウム化学種のイオン化効率がこの測定中では一定であることを確かめた。 $[\text{F}]/[\text{Al}]$ が増加するに従って、CE-ESI-MS による測定結果と同様に、1 - 3 本のピークが検出された。CE-ESI-MS による結果から、一本目のピーク中では  $\text{Al}^{3+}$ 、二本目のピーク中では  $\text{AlF}_2^+$ 、三本目のピーク中では  $\text{AlF}_2^+$  がそれぞれ検出されていると考えられる。次に、 $[\text{F}]/[\text{Al}]$ 値の増加に伴うアルミニウム化学種の増減を Fig. 4 に示す。CE-ICP-MS を用いて得られた化学種の存在比は、MINEQL+により求めた理論値と良く一致していた。しかし、 $[\text{F}]/[\text{Al}]$ 値が 1.5 以上の範囲では、CE-ICP-MS により測定した  $\text{AlF}_2^+$  の定量結果は MINEQL+を用いた理論値よりも高く、また、 $\text{AlF}_2^+$  の定量結果は理論値よりも低くなった。これは、電気泳動の過程で一部の  $\text{AlF}_2^+$  からフッ化物イオンが脱離し、 $\text{AlF}_2^+$  となったことが大きいと考えられる。HPLC-フレーム原子吸光法を用いた M. Frankowski らの報告<sup>19)</sup>においては、 $\text{AlF}_2^+$  と  $\text{AlF}_2^+$  のみならず、 $\text{Al}^{3+}$  の存在比すらも理論値と比較して数十%異なる場合があった。また、M. Busch と A. Seubert は、IC において汎用口径の分離カラムと小口径の分離カラムを用いて、フッ化アルミニウムイオンのスペシエーション分析を行い、小口径の分離カラムを用いることで、分離過程における熱の拡散効率が向上し、汎用口径のカラムを用いた場合と比べて、アルミニウムからのフッ化物イオンの脱離が軽減されることが報告された<sup>20)</sup>。しか

しこの場合でも、分離過程におけるアルミニウムからのフッ化物イオンの脱離は完全には抑制されず、 $\text{AlF}_2^+$  の存在比が理論値と比較して 20%以上異なる場合があった。本研究で測定したアルミニウムフッ化物錯体の存在比と理論値との相違は、 $\text{Al}^{3+}$  に関しては数%以内、 $\text{AlF}_2^+$  や  $\text{AlF}_2^+$  に関しては最大でも 15%以内であり、他の手法よりもより良い実測値が得られた。CE による化学種の分離過程においては、熱の拡散効率が高いことに加えて、化学種と分離カラムの相互作用の影響も少ないため、他の分離手法に比べて良好な理論値との一致が認められたと考えられる。また、ピークごとに分離されたアルミニウムフッ化物錯体は、それぞれの化学平衡状態に従って、徐々にフッ化物イオンがアルミニウムから解離していくことが考えられ、分離に要する時間を短縮することも、アルミニウム化学種の試料溶液中の存在状態を保ったまま分析するためには重要であると考ええる。今後、分離効率を改善するために泳動液の濃度を上げ、さらに、高電圧を印加してさらなる高速分離を達成するために、分離キャピラリー内液を温調することも有効だと考えられる。

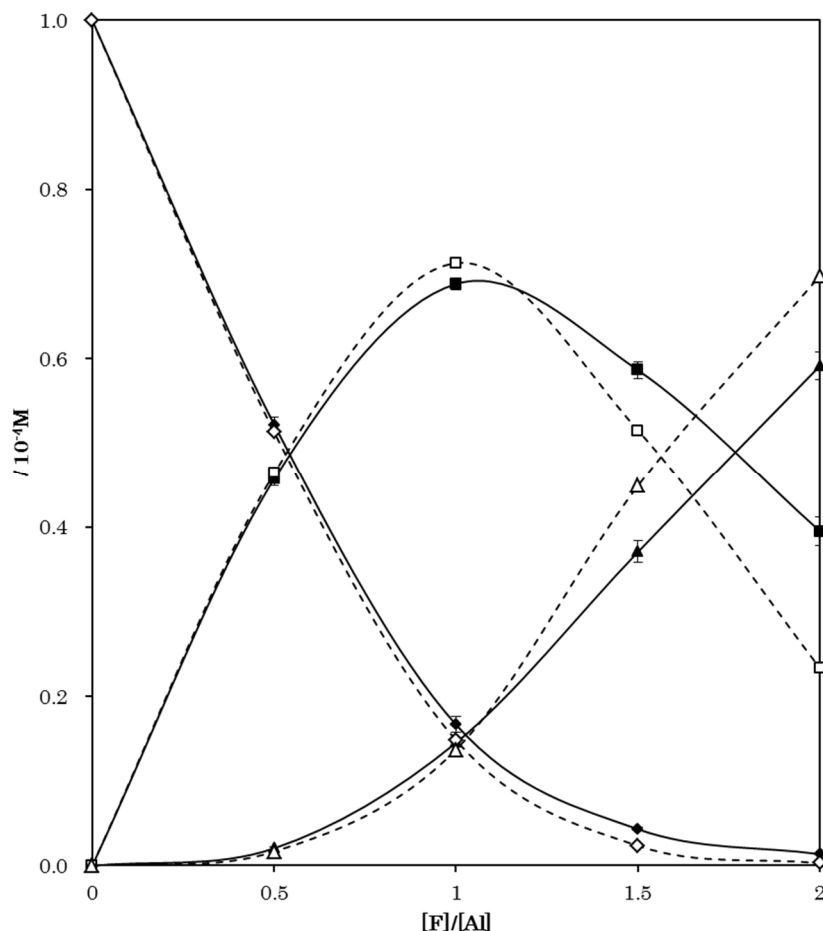
## 4. まとめ

CEとESI-MS、また、CEとICP-MSをそれぞれ接続するインターフェースを自作し、それらを用いて溶液中のアルミニウムフッ化物錯体を測定することで、溶液中のアルミニウム化学種を同定し、さらに高感度で定量分析をすることを可能にした。CE-ESI-MS では主に、分離されたピーク中の化学種を  $m/z$  の値から解析・同定し、その結果を元に CE-ICP-MS の結果を評価した。これまで IC や HPLC などを用いた結果においては、分離されなかったピーク中に混在する化学種を直接測定することが困難であったが、CE-ESI-MS を用いることで、同一ピーク内に混在する化学種についてもそれぞれ同定することが可能となった。しかし、CE-ESI-MS を用いた測定では、イオン化抑制などの影響で、安定した測定結果を得ることが難しいこともわかった。

Cool Plasma モードを用いた CE-ICP-MS の測定では、測定ごとにすべてのアルミニウム化学種がその測定中は一定の効率でイオン化されていることを確認し、検量線を作成することができた。本実験法を用いて、環境中の水試料のうち、アルミニウムを数  $\mu\text{M}$  程度含む試料については



**Fig. 3.** CE-ICP-MS における  $^{27}\text{Al}$  の electropherograms。アルミニウムの濃度は 0.1 mM (a)  $[\text{F}]/[\text{Al}] = 0.0$  (b)  $[\text{F}]/[\text{Al}] = 0.5$  (c)  $[\text{F}]/[\text{Al}] = 1.0$  (d)  $[\text{F}]/[\text{Al}] = 1.5$  (e)  $[\text{F}]/[\text{Al}] = 2.0$ .  $\blacklozenge$ :  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\blacksquare$ :  $\text{AlF}^{2+}$ ,  $\blacktriangle$ :  $\text{AlF}_2^+$



**Fig. 4.** アルミニウムフッ化物錯体の化学種の分布。実線は本研究で得られた分布，点線は MINEQL+で求めた理論値から得た分布。-◆-:  $\text{Al}^{3+}$ , -■-:  $\text{AlF}^{2+}$ , -▲-:  $\text{AlF}_2^+$

十分に測定できると考えられる。また、今後、試料導入系のさらなる改善により、ネブライズされた液滴のトーチへの輸送効率を上げることで、より高感度な分析が達成できると期待される。一般に Cool Plasma モードは、ESI ほどではないが、通常の ICP に比べてソフトなイオン化を達成する技術であるので、高マトリックス試料の測定には不向きであることが知られている。そのため、今後、マトリックスを含む自然界の水試料を安定して測定できる方法をさらに検討する必要がある。

CE-ESI-MS の測定結果を基に、CE-ICP-MS で分離・検出された各アルミニウム化学種の存在比を解析し、理論値や他の分析手法と矛盾しない化学種の存在分布を測定することを可能とした。CE は IC や HPLC と比較して、分離カラム中の樹脂と分析対象の相互作用が存在しないため、より試料溶液中の化学種の存在状態を保ったまま

分析出来る手法であると考えられる。アルミニウムフッ化物錯体の測定には、測定時間を短縮することも重要な要素であることがわかった。今後は、CE の高い分離効率を保ったまま高速で化学種を分離・検出できるインターフェースを開発する予定である。

#### 引用文献

- 1) N. Radic, M. Bralic: *Sci. Total Environ.*, 172, 237 (1995).
- 2) D. P. Stevens, M. J. McLaughlin, A. M. Alston: *Plant and Soil*, 200, 175 (1998).
- 3) K. Tsunoda, T. Yagasaki, S. Aizawa, H. Aikawa, K. Satake: *Anal. Sci.*, 13, 757 (1997).
- 4) S. Motellier, H. Pitsch: *J. Chrom. A*, 660, 211 (1994).
- 5) M. Franskowski: *Microchem. J.*, 101, 80 (2012).



- 6) I.R. Willet, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 53, 1385 (1989) .
- 7) F. Kitagawa, K. Shiomi, K. Otsuka: *Electrophoresis*, 27, 2233 (2006).
- 8) J. W. Olesik, J. A. Kinzer, S. V. Olesik: *Anal. Chem.*, 67, 1 (1995).
- 9) Richard B. Cole: *J. of Mass Spectrom.*, 35, 763 (2000) .
- 10) K. Tang, J. S. Page, R. D. Smith: *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, 15, 1416 (2004) .
- 11) 若杉 将史, 卜部 達也, 田中 美穂: *分析化学 (Bunseki Kagaku)*, 60, 399 (2011) .
- 12) T. Urabe, T. Tsugoshi, M. Tanaka: *J. Mass Spectrom.*, 44, 193 (2008) .
- 13) T. Urabe, M. Tanaka: *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 25, 2933 (2011) .
- 14) D. Pröfrock, P. Leonard, W. Ruck, A. Prange: *Anal. Bioanal. Chem.*, 381, 194 (2005).
- 15) F. Bianchi, M. Careri, M. Maffini, A. Mangia, C. Mucchino: *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 17, 251 (2003) .
- 16) D. Wollenweber, S. Straßburg, Gerold Wunsch: *Fres. J. Anal. Chem.*, 364, 433 (1999) .
- 17) 川久保 進, 山本 誠, 深沢 力: *大気汚染学会誌(J. Japan Soc. Air Pollut.)*, 29, 196 (1994)
- 18) D. S. Jeffries, W. H. Hendershot: “*Environmental chemistry of aluminum*, 2nd ed. ”, p. 419 (1996), (CRC press, Boca Raton)
- 19) M. Frankowski, A. Ziola-Frankowska, J. Siepak: *Talanta*, 80, 2120 (2010) .
- 20) M. Busch, A. Seubert: *Fres. J. Anal. Chem.*, 366, 351 (2000) .
- 21) K. Tsunoda, T. Umemura, K. Ohshima, S. Aizawa, E. Yoshimura, K. Satake: *Water, Air, Soil Pollut.*, 130, 1589 (2001) .

## New Development of Identification and Determination of Aluminum Complex in Seawater: Aluminum- Fluoride Complex

Miho (Tanaka)Takahashi

Tokyo University of Marine Science and Technology

### Summary

In order to clarify the solution state of metal ions in seawater, it is important to obtain the information on solution state and abundance of metal ion. However, in the high concentration of salt solution, such as seawater, it should be required to eliminate sodium and calcium ions to extract and determine the target ions. Purpose of this study is the establishment of both identification and determination of aluminum chemical species in solution. It is well known that free aluminum ion ( $Al^{3+}$ ) shows toxic for aquatic biology, but its toxicology of  $Al^{3+}$  with fluoride ion deduces by stability of its complex. In  $Al^{3+}$  in solution, the information of abundance of total Al concentration is not enough, but it becomes very important factor to analyze the solution state and abundance of  $Al^{3+}$ , we call "speciation analysis".

Interfaces for Capillary electrophoresis - electrospray ionization mass spectrometry (CE-ESI-MS) and capillary electrophoresis - inductively coupled plasma mass spectrometry (CE-ICP-MS) were self-designed and assembled for the speciation analysis of free aluminum and aluminum fluoride complexes. The aluminum species in solution were separated according to the valence in CE. On CE-ESI-MS analysis, separated aluminum species were identified by  $m/z$  values. And molecular ion weight and structure of aluminum species were identified by CE-ESI-MS. Low detection limit (0.11  $\mu$ M), which is suited to achieve the direct determination of aluminum species in natural water, was obtained by using Cool Plasma CE-ICP-MS. As the aluminum species were separated by CE, separated species with 1, 2 and 3 valence were determined by CE-ICP-MS. Based on the results of CE-ESI-MS, aluminum species distributions were calculated, and compared with the results by calculating the theoretical results from stability constants of MINEQL+. Experimentally determined aluminum species distributions showed good agreement with calculated distributions within 15%. However, it was found that aluminum fluoride complexes were partly disintegrated during the separation process of CE. From comparison of these results and other reports, new analytical methods that do not disturb the original species distributions were discussed. Finally we concluded that this new method established in this study make us possible to obtain the information on solution state and abundance of aluminum species in seawater after some points of innovation.