

令和 5 年 6 月 22 日現在

機関番号：12201

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2022

課題番号：19K15599

研究課題名（和文）顕微分光法による氷/凍結濃縮溶液界面の物性計測と界面揺らぎのダイナミクス解明

研究課題名（英文）Fluctuation at ice/freeze-concentrated-solution interface. Measurement by microspectroscopy and elucidation of its dynamics

研究代表者

稲川 有徳 (Inagawa, Arinori)

宇都宮大学・工学部・助教

研究者番号：30828489

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：単一光束型フォノン共鳴スペクトルの手法の開発を試みた。また、氷/凍結水溶液界面における特異的な現象として、ガリウム錯体のイオン交換反応を見出した。さらに、マイクロサイズの凍結濃縮溶液が有する特異的な現象として、凍結濃縮水溶液と接する鉄の腐食現象を可視化し、腐食挙動がFCSのサイズによってパターン化されることを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

氷は身近な物質であるにも関わらず、その物理化学的現象やそれが環境中での化学反応で果たす役割は未解明な点が多い。本研究内容は、マイクロサイズの凍結濃縮溶液がどのように反応に影響を及ぼすのか、またどのような反応場を提供するのかを明らかにするための一助になると考えている。

研究成果の概要（英文）：Single beam type phonon resonance spectroscopy was developed. We have found that ice surface has an ability to induce ion exchange reaction with gallium(III) complex. As a unique phenomena of micrometer-sized freeze concentrated solutions, we examined the observation of the collosion process of iron contacting with freeze concentrated solutions. We found that the collosion behavior is regulated by the size of the freeze concentrated solutions .

研究分野：分析化学

キーワード：氷 凍結濃縮溶液 界面

### 1. 研究開始当初の背景

地球上に存在する氷には、雪のような単結晶のほかに、氷床のように海水などの水溶液が凍結してできた多結晶の氷がある。水溶液が凍結すると相分離により純粋な氷結晶と溶質が濃縮された水溶液が生じる。この濃縮された水溶液は凍結濃縮溶液(Freeze Concentrated Solution: FCS)と呼ばれ、氷の単結晶間のグレインバウンダリーに存在したり、ナノ・マイクロサイズの孤立液相として存在したりする。

これまでに FCS に関する研究について、低温であるにもかかわらず化学反応が促進されるなどの FCS が持つ特異的な性質(Takenaka et al. 1992 ほか)や、FCS を積極的に利用した分析法(Inagawa, Harada, and Okada 2015; Shamoto, Tasaki, and Okada 2010 ほか)が数多く報告されてきた。最近では、特異性のメカニズム解明や FCS を用いた新規分離・反応場の開発の観点から、FCS および氷/FCS 界面の物性解明が行われている。申請者も、氷のゼータ電位(Inagawa et al. 2018)や FCS の粘性率(Inagawa et al. 2017)などの測定を行ってきた。

これらの研究から、氷/FCS 界面は大きく揺らいでおり、この揺らぎが FCS が持つ特異的な性質に関与していることが示唆されている(Qu, Harada, and Okada 2017)。このことは、氷/FCS 界面が固相も液相も同じ「H<sub>2</sub>O」分子によって構成されていることに起因すると考えられる。申請者は、FCS の特異的な性質を理解する上で、氷/FCS 界面揺らぎのダイナミクスを定量的に解明することは最重要課題の一つであると考えた。しかし、界面揺らぎのダイナミクスを直接測定した例は、測定手段がないため報告されていない。申請者は、氷/FCS 界面を観察できる顕微分光法を構築して局所的な界面物性の 2 次元的な分布情報を得ることで、界面揺らぎを解明できるのではないかと考えた。具体的には、界面での輸送現象が揺らぎによる界面を構成する分子状態の変化に影響されることに基づいて、氷/FCS 界面の局所的な輸送現象を定量的に測定することにより揺らぎのダイナミクスが定量的に評価できるのではないかと着想した。

### 2. 研究の目的

本研究では、顕微分光法による界面計測手法を構築し、氷/FCS 界面の揺らぎのダイナミクスを解明することを目的とする。具体的には、顕微鏡下での発光スペクトルおよびレーザー分光測定により氷/FCS 界面における物質拡散および熱フォノン共鳴を測定し、界面揺らぎが分子構造や FCS 中での化学反応に与える影響を検討する。とくに、ここでは進展の著しかった以下の 3 項目について報告する。すなわち、

- ・ 単一光束型共鳴熱フォノン分光測定による氷/凍結濃縮溶液界面のキャラクタリゼーション
  - ・ 氷表面のダングリングボンドとガリウム(III)錯体との配位子交換反応
  - ・ 凍結濃縮溶液と接する鉄の溶解挙動の可視化と腐食促進条件の解明
- である。

### 3. 研究の方法

#### 単一光束型共鳴熱フォノン分光測定による氷/凍結濃縮溶液界面のキャラクタリゼーション

Thorlabs 製レーザーシステム EDU-OT3 に単一周波数レーザーを搭載し、試料に照射した。透過レーザー光をフォトダイオードアレイで検出し、アンプで増幅した後スペクトルアナライザーで測定した。

#### 氷表面のダングリングボンドとガリウム(III)錯体との配位子交換反応

酸性水溶液中で硝酸ガリウムと 2-メチル-8-キノリノール(MHQ)を混合することで Ga(MQ)<sub>3</sub> を得た。Ga(MQ)<sub>3</sub> と反応させる氷粒子は、ネブライザーで噴霧した超純水を液体窒素で凍結することで得た。Ga(MQ)<sub>3</sub> のヘキサン溶液に氷粒子を添加し、低温下で 1 時間攪拌した。蛍光光度計および吸光度計を用いて反応後のヘキサン溶液の蛍光及び吸収スペクトルを得た。

#### 凍結濃縮溶液と接する鉄の溶解挙動の可視化と腐食促進条件の解明

撮影セットアップの概略図を Fig. 1 に示す。1,10-フェナントロリンを含む塩水溶液を導入したセルをペルチェユニット上に静置し、-5℃ で凍結させた後に光学顕微鏡および LED ライトを用いて各凍結溶液の顕微画像を撮影した。撮影した顕微画像から RGB 値を取得した。取得した RGB 値は領域ごとに輝度 L で規格化した。本研究は 1,10-フェナントロリン - 鉄錯体の観察を行うため規格化した R 値を使用し、各解析領域の R 値の増加量である ΔR を算出した。鉄濃度既知の溶液から算出した検量線を用いて ΔR の平均値から濃度マッピングを作成した。

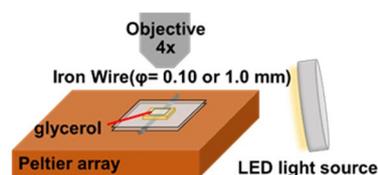


Fig. 1 Schematic illustration of the image acquisition setup.

#### 4. 研究成果

##### 単一光束型共鳴熱フォノン分光測定による氷/凍結濃縮溶液界面のキャラクタリゼーション

共同研究先のレーザーシステムを利用し、氷の中に存在する氷の薄膜中に形成したFCSチャンネルにレーザーを照射し、透過した光をアバランシェフォトダイオードで検出し、スペクトルアナライザーを用いて共鳴スペクトルを取得した結果をFig.2に示す。300~600 kHzの範囲に複数の共鳴モードによるピークが得られた。一方で、この共鳴スペクトルの同定は困難であった。すなわち、この周波数帯における共鳴は約1 mmの空間内における共鳴モードに相当し、数十~100  $\mu\text{m}$ 程度のサイズをもつFCS内におけるフォノン共鳴と裏付けることはできなかった。この点を鑑みると、まず単一レーザー光束を用いたフォノン共鳴スペクトルの取得の妥当性を検証する必要がある。これについては、今後1 mm程度のキャピラリーを用いたフォノン共鳴の取得を行い、既報と同様の結果を得ることができるか、詳細に検証する。これについては、申請者が本年度導入したレーザーシステムを用いて実験を行い、より確立した手法の確立を目指す。加えて、フォノン共鳴スペクトル測定とは別の視点で、氷/FCS界面のキャラクタリゼーションを行う。すなわち、光熱変換吸収分光法を用いた氷/FCSの界面熱伝導測定による当該界面の動的キャラクタリゼーションを行う。この手法では、パルスレーザーをFCSに照射し、電流値のロックイン検出により熱伝導率の変化を計測するものである。汎用物理シミュレーションを用いて、氷/FCS界面の熱伝導率がサーマルウェーブの伝播に与える影響を目下解析中である。

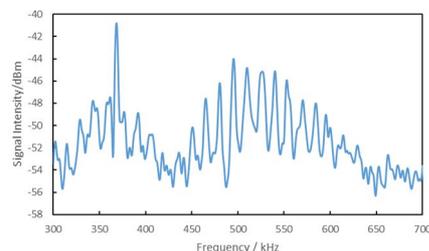


Fig.2 Phonon resonance spectrum in the FCS formed in frozen aqueous solution of glycerol.

##### 氷表面のダングリングボンドとガリウム(III)錯体との配位子交換反応

水溶液の凍結による相分離で生じた凍結濃縮溶液(FCS)中では、化学反応が促進されることやバルク水とは異なる性質を持つことが報告されている。申請者らこの特異性のメカニズムを解明するという観点から、FCSおよび氷/FCS界面の物性解明を行ってきた。その中で、氷表面の-OH ダングリングボンドにおけるプロトン解離が液体状態の水分子よりも促進されることを見出した。そのため、-OH ダングリングボンドは高い反応性を有しており、FCS内の反応の促進に関与しているのではないかと考えた。そこで、-OH ダングリングボンドが有する反応性を明らかにするために、本研究では氷表面におけるトリス(2-メチル-8-キノリノラート)ガリウム(III)錯体( $\text{Ga}(\text{MQ})_3$ )の配位子交換反応について熱力学的な観点から検討した。申請者らは、これまでに $\text{Ga}(\text{MQ})_3$ がシラノール効果により配位子交換反応を起こすことを報告している。本講演では $\text{Ga}(\text{MQ})_3$ と氷との配位子交換反応を分光学的な手法により追跡し、その吸着および反応挙動について解析した結果を報告する。氷粒子の添加前後における $\text{Ga}(\text{MQ})_3$ ヘキサソル溶液の蛍光スペクトルをFig. 3に示す。氷の量が増加すると蛍光スペクトルの強度が小さくなることを確認した。また、氷粒子の添加前後における吸収スペクトルをFig. 4に示す。添加前の溶液のスペクトルに比べて、添加後のスペクトルでは370 nmにおける吸光度は減少し、310 nmにおける吸光度は上昇した。前者はMQ、後者はMHQによる吸収であることから、 $\text{Ga}(\text{MQ})_3$ から配位子であるMHQが遊離していることが推察される。この結果から、氷/ヘキサソル界面において、 $\text{Ga}(\text{MQ})_3$ が氷表面と配位子交換反応を起こすことを見出した。

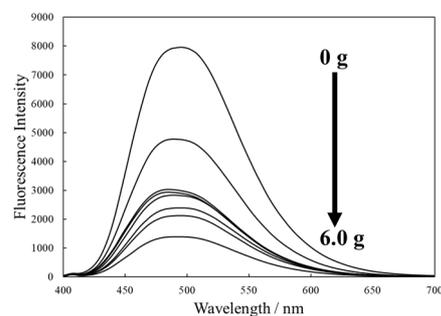


Fig. 3. Fluorescence spectra of  $\text{Ga}(\text{MHQ})_3$  in hexane dispersing various amount of ice particles.

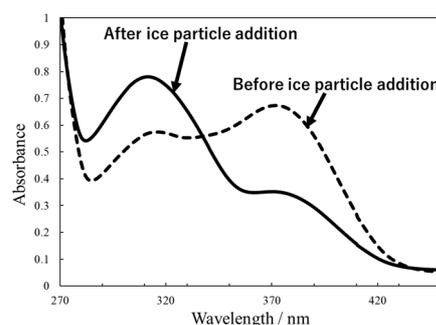


Fig. 4. Absorption spectra of  $\text{Ga}(\text{MHQ})_3$  in hexane before and after addition of ice particles

##### 凍結濃縮溶液と接する鉄の溶解挙動の可視化と腐食促進条件の解明

様々な初期濃度のNaCl溶液を用いた鉄の溶解反応をFig. 5に示す。FCSの幅は塩の初期濃度に依存する。様々な初期濃度の凍結水溶液と接する鉄の溶解反応を追跡したところ、初期濃度が高くなるほど鉄の溶解頻度および量が増加することがわかった。また、FCSのサイズおよび構造の制御のため1~2 mmの幅を持つ模倣的なFCS(模倣FCS)への鉄の溶解反応の観察を行った結果をFig. 6に示す。この時、鉄の局部腐食および溶解した鉄イオンの球面拡散が観察された。大きい幅を有するFCS内では溶解した鉄イオンは球面的に拡散されるものの、自発的に形成され

る FCS(自発的 FCS)では数十マイクロメートルの幅しか有していないため拡散は平面的なものになると考えられる。さらに自発的 FCS は複雑なチャネル構造を持つ。幅が狭くなるほど FCS 内でのイオンの拡散性は低下すると考えられ、溶解した鉄イオンと 1,10-フェナントロリンの錯体は鉄線近傍に滞留する。それゆえ、鉄の溶解は抑制されると考えられる。また、鉄表面を SEM で観察したところ、幅約 1  $\mu\text{m}$  のピットが多く観察された。このことから、鉄の腐食は鉄表面の微細な溝を起点に腐食が起こり、FCS 幅が広いほど鉄表面のピットを被覆する確率が増加することによって鉄の溶解が生じやすくなると考えられる。

溶存酸素による影響の検討を行ったところ、自発的 FCS において曝気による鉄の溶解の著しい促進が観察され、溶存酸素が鉄の溶解挙動に影響を及ぼすことが示された。一方で、模倣 FCS では曝気の有無による影響を受けないことが分かった。模倣 FCS では幅が広く直線的な構造であるのに対して自発的 FCS では狭く複雑な構造を有する。これにより鉄線近傍への酸素供給が妨げられるため、曝気無し条件において鉄の溶解が生じにくいと考えられる。共存イオンの種類が与える影響を検討したところ、塩化物イオンおよびフッ化物イオンで著しい溶解が観察された。一方で、ヨウ化物イオンおよび臭化物イオンでは著しい溶解は見られなかった。各塩溶液に浸漬した鉄線表面の XPS 測定を行ったところ、他の塩化物と比較してカチオンであるセシウムイオンの顕著な吸着が見られた。NaI では NaCl と同等のナトリウムイオンの吸着が観察されたものの、ヨウ化物イオンの吸着量は塩化物イオンの半分であった。この傾向は水溶液中における鉄の腐食と同じである。このことから、FCS と接する鉄の溶解挙動にイオンが与える影響は通常の水溶液中での溶解反応と同様に議論できることを見出した。

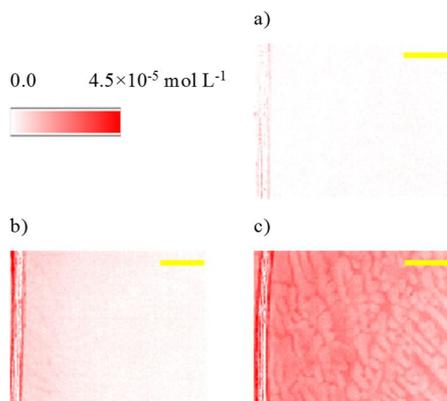


Fig. 5 Concentration mapping at 40 minutes for various initial concentrations of NaCl solutions. (a) 0.050, (b) 0.50, (c) 0.70 mol L<sup>-1</sup>, Scale: 500 $\mu\text{m}$

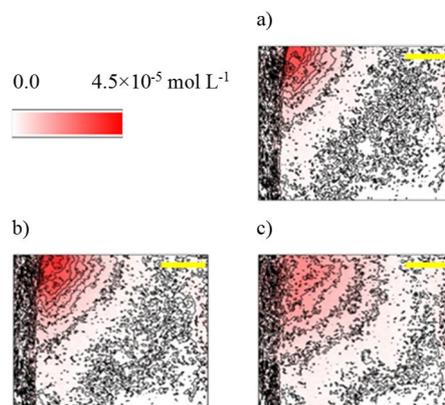


Fig. 6 Concentration mapping in mimetic FCS with NaCl solution. (a) 60 min, (b) 65 min, (c) 70 min, Scale: 500 $\mu\text{m}$

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計21件（うち査読付論文 21件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 1件）

|                                                                                                                                                                          |                               |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|
| 1. 著者名<br>Inagawa Arinori, Maeda Minami, Uehara Nobuo                                                                                                                    | 4. 巻<br>34                    |
| 2. 論文標題<br>In situ Visualization of Ferrous Ions Dissolved from Pure Iron Wire into Thin Frozen Aqueous Solution Films by Combination of Microscopy and Image Processing | 5. 発行年<br>2022年               |
| 3. 雑誌名<br>Sensors and Materials                                                                                                                                          | 6. 最初と最後の頁<br>915 ~ 925       |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.18494/SAM.2021.3448                                                                                                                       | 査読の有無<br>有                    |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難                                                                                                                                   | 国際共著<br>-                     |
| 1. 著者名<br>Inagawa Arinori, Saito Kana, Fukuyama Mao, Numata Munenori, Uehara Nobuo                                                                                       | 4. 巻<br>1182                  |
| 2. 論文標題<br>Geometrical pH mapping of Microfluids by principal-component-analysis-based xyz-spectrum conversion method                                                    | 5. 発行年<br>2021年               |
| 3. 雑誌名<br>Analytica Chimica Acta                                                                                                                                         | 6. 最初と最後の頁<br>338952 ~ 338952 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.1016/j.aca.2021.338952                                                                                                                    | 査読の有無<br>有                    |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難                                                                                                                                   | 国際共著<br>-                     |
| 1. 著者名<br>稲川有徳                                                                                                                                                           | 4. 巻<br>1                     |
| 2. 論文標題<br>色彩情報が拓く比色分析の多様化                                                                                                                                               | 5. 発行年<br>2022年               |
| 3. 雑誌名<br>ぶんせき                                                                                                                                                           | 6. 最初と最後の頁<br>22 ~ 23         |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>なし                                                                                                                                           | 査読の有無<br>有                    |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難                                                                                                                                   | 国際共著<br>-                     |
| 1. 著者名<br>稲川有徳、上原伸夫                                                                                                                                                      | 4. 巻<br>76                    |
| 2. 論文標題<br>デジタルカラー画像の色彩情報を用いた比色分析の開発とその展開                                                                                                                                | 5. 発行年<br>2022年               |
| 3. 雑誌名<br>日本海水学会誌                                                                                                                                                        | 6. 最初と最後の頁<br>2-10            |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>なし                                                                                                                                           | 査読の有無<br>有                    |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難                                                                                                                                   | 国際共著<br>-                     |

|                                                                                                                     |                 |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------|
| 1. 著者名<br>Inagawa Arinori, Kimura Miwa, Uehara Nobuo                                                                | 4. 巻<br>-       |
| 2. 論文標題<br>Total protein assay by PCA-based RGB-spectrum conversion methods with smartphone-acquired digital images | 5. 発行年<br>2022年 |
| 3. 雑誌名<br>Analytical Sciences                                                                                       | 6. 最初と最後の頁<br>- |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>なし                                                                                      | 査読の有無<br>有      |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難                                                                              | 国際共著<br>-       |

|                                                                                                        |                       |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| 1. 著者名<br>Kadowaki Yuto, Yanagihara Yuko, Inagawa Arinori, Uehara Nobuo                                | 4. 巻<br>107           |
| 2. 論文標題<br>Quantitative Reduction of Iron under Nitrogen Atmosphere for Potassium Dichromate Titration | 5. 発行年<br>2021年       |
| 3. 雑誌名<br>Tetsu-to-Hagane                                                                              | 6. 最初と最後の頁<br>566-576 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.2355/tetsutohagane.TETSU-2021-019                                       | 査読の有無<br>有            |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難                                                                 | 国際共著<br>-             |

|                                                                                                                                                      |                               |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|
| 1. 著者名<br>Uehara Nobuo, Masubuchi Yoshiki, Inagawa Arinori                                                                                           | 4. 巻<br>618                   |
| 2. 論文標題<br>Manipulation of aggregation-induced emission of thermoresponsive fluorescent polymers having Au(I)-S groups for a fluorescent chemosensor | 5. 発行年<br>2021年               |
| 3. 雑誌名<br>Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects                                                                           | 6. 最初と最後の頁<br>126459 ~ 126459 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.1016/j.colsurfa.2021.126459                                                                                           | 査読の有無<br>有                    |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難                                                                                                               | 国際共著<br>-                     |

|                                                                                                                                           |                         |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------|
| 1. 著者名<br>Kanzaki Chisako, Matoba Shota, Inagawa Arinori, Fukuhara Gaku, Okada Tetsuo, Narushima Tetsuya, Okamoto Hiromi, Numata Munenori | 4. 巻<br>94              |
| 2. 論文標題<br>Linear Momentum of a Microfluid Realizes an Anisotropic Reaction at the Ends of a Supramolecular Nanofiber                     | 5. 発行年<br>2021年         |
| 3. 雑誌名<br>Bulletin of the Chemical Society of Japan                                                                                       | 6. 最初と最後の頁<br>579 ~ 589 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.1246/bcsj.20200279                                                                                         | 査読の有無<br>有              |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難                                                                                                    | 国際共著<br>-               |

|                                                                                                                         |                         |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------|
| 1. 著者名<br>Hanada Kazutoshi、Watanabe Shun、Inagawa Arinori、Uehara Nobuo                                                   | 4. 巻<br>61              |
| 2. 論文標題<br>Sulfated Steelmaking Slags as Se(IV) Adsorbents: Effects of Preparation Conditions on Adsorption Performance | 5. 発行年<br>2021年         |
| 3. 雑誌名<br>ISIJ International                                                                                            | 6. 最初と最後の頁<br>506 ~ 512 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.2355/isijinternational.ISIJINT-2020-420                                                  | 査読の有無<br>有              |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難                                                                                  | 国際共著<br>-               |

|                                                                                                                  |                               |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|
| 1. 著者名<br>Inagawa Arinori、Saito Kana、Sasaki Asuka、Uehara Nobuo                                                   | 4. 巻<br>31                    |
| 2. 論文標題<br>Dataset for reproducing absorption spectra of methyl orange from the RGB values of microscopic images | 5. 発行年<br>2020年               |
| 3. 雑誌名<br>Data in Brief                                                                                          | 6. 最初と最後の頁<br>105998 ~ 105998 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.1016/j.dib.2020.105998                                                            | 査読の有無<br>有                    |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難                                                                           | 国際共著<br>-                     |

|                                                                                                                               |                         |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------|
| 1. 著者名<br>Inagawa Arinori、Masuda Nozomi、Nikata Toshiyuki、Uehara Nobuo                                                         | 4. 巻<br>49              |
| 2. 論文標題<br>Sample Enrichment for Microchip Electrophoresis by Extraction Induced by Phase Separation of Aqueous Ionic Liquids | 5. 発行年<br>2020年         |
| 3. 雑誌名<br>Chemistry Letters                                                                                                   | 6. 最初と最後の頁<br>974 ~ 977 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.1246/cl.200330                                                                                 | 査読の有無<br>有              |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難                                                                                        | 国際共著<br>-               |

|                                                                                            |                             |
|--------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------|
| 1. 著者名<br>Fujino Saori、Inagawa Arinori、Harada Makoto、Okada Tetsuo                          | 4. 巻<br>4                   |
| 2. 論文標題<br>Size-Tunable Micro-/Nanofluidic Channels Fabricated by Freezing Aqueous Sucrose | 5. 発行年<br>2019年             |
| 3. 雑誌名<br>ACS Omega                                                                        | 6. 最初と最後の頁<br>13570 ~ 13576 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.1021/acsomega.9b01966                                       | 査読の有無<br>有                  |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスとしている (また、その予定である)                                                     | 国際共著<br>-                   |

|                                                                                                                                              |                               |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|
| 1. 著者名<br>Uehara Nobuo, Sonoda Natsumi, Iwamatsu Tsubasa, Haneishi Chikara, Inagawa Arinori                                                  | 4. 巻<br>585                   |
| 2. 論文標題<br>Spontaneous growth of gold nanoclusters to form gold nanoparticles in the presence of high molecular weight poly(ethylene glycol) | 5. 発行年<br>2020年               |
| 3. 雑誌名<br>Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects                                                                   | 6. 最初と最後の頁<br>124113 ~ 124113 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.1016/j.colsurfa.2019.124113                                                                                   | 査読の有無<br>有                    |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難                                                                                                       | 国際共著<br>-                     |

|                                                                                                                                                                    |                         |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------|
| 1. 著者名<br>Inagawa Arinori, Uehara Nobuo, Okada Tetsuo                                                                                                              | 4. 巻<br>1110            |
| 2. 論文標題<br>Interaction between antifreeze protein and ice crystal facet evaluated by ice-channel electrophoretic measurements of threshold electric field strength | 5. 発行年<br>2020年         |
| 3. 雑誌名<br>Analytica Chimica Acta                                                                                                                                   | 6. 最初と最後の頁<br>122 ~ 130 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.1016/j.aca.2020.03.025                                                                                                              | 査読の有無<br>有              |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難                                                                                                                             | 国際共著<br>-               |

|                                                                                                  |                               |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|
| 1. 著者名<br>Inagawa Arinori, Sasaki Asuka, Uehara Nobuo                                            | 4. 巻<br>-                     |
| 2. 論文標題<br>Reproducing absorption spectra of pH indicators from RGB values of microscopic images | 5. 発行年<br>2020年               |
| 3. 雑誌名<br>Talanta                                                                                | 6. 最初と最後の頁<br>120952 ~ 120952 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.1016/j.talanta.2020.120952                                        | 査読の有無<br>有                    |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難                                                           | 国際共著<br>-                     |

|                                                                                                                   |                 |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------|
| 1. 著者名<br>Chisako Kanzaki, Arinori Inagawa, Gaku Fukuhara, Tetsuo Okada, Munenori Numata                          | 4. 巻<br>-       |
| 2. 論文標題<br>Proton-gradient-driven self-assembly of porphyrin and in situ dynamic analysis in a microflow platform | 5. 発行年<br>2020年 |
| 3. 雑誌名<br>ChemSystemsChem                                                                                         | 6. 最初と最後の頁<br>- |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>なし                                                                                    | 査読の有無<br>有      |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難                                                                            | 国際共著<br>-       |

|                                                         |                     |
|---------------------------------------------------------|---------------------|
| 1. 著者名<br>稲川有徳、岡田哲男                                     | 4. 巻<br>3           |
| 2. 論文標題<br>氷マイクロフルイデックス：氷内部に形成したナノ・マイクロ構造を利用した分離・分析場の構築 | 5. 発行年<br>2020年     |
| 3. 雑誌名<br>ぶんせき                                          | 6. 最初と最後の頁<br>85-93 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>なし                          | 査読の有無<br>有          |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難                  | 国際共著<br>-           |

|                                                                                      |                         |
|--------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------|
| 1. 著者名<br>MAEDA Minami、UEHARA Nobuo、INAGAWA Arinori                                  | 4. 巻<br>33              |
| 2. 論文標題<br>Dissolution Behavior of Iron in Contact with Frozen Electrolyte Solutions | 5. 発行年<br>2022年         |
| 3. 雑誌名<br>Journal of Ion Exchange                                                    | 6. 最初と最後の頁<br>142 ~ 146 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.5182/jaie.33.142                                      | 査読の有無<br>有              |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難                                               | 国際共著<br>-               |

|                                                                                                                                                                                            |                         |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------|
| 1. 著者名<br>Maeda Minami、Inagawa Arinori、Uehara Nobuo                                                                                                                                        | 4. 巻<br>96              |
| 2. 論文標題<br>Contact Area Dependence of the Dissolution of Ferrous Ions from Pure Iron Wires into Freeze-Concentrated Solutions Revealed by a Combination of Microscopy and Image Processing | 5. 発行年<br>2023年         |
| 3. 雑誌名<br>Bulletin of the Chemical Society of Japan                                                                                                                                        | 6. 最初と最後の頁<br>367 ~ 372 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.1246/bcsj.20230021                                                                                                                                          | 査読の有無<br>有              |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難                                                                                                                                                     | 国際共著<br>-               |

|                                                                                                                                                                               |                 |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------|
| 1. 著者名<br>Kimura Yusuke、Inagawa Arinori、Uehara Nobuo                                                                                                                          | 4. 巻<br>-       |
| 2. 論文標題<br>Rapid acquisition of absorption spectra to monitor proton migration in nanoliter space using the RGB-spectrum-conversion method with a 10 <sup>7</sup> ms interval | 5. 発行年<br>2023年 |
| 3. 雑誌名<br>Analytical Sciences                                                                                                                                                 | 6. 最初と最後の頁<br>- |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.1007/s44211-023-00348-y                                                                                                                        | 査読の有無<br>有      |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難                                                                                                                                        | 国際共著<br>-       |

|                                                                                                                                               |                         |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------|
| 1. 著者名<br>Inagawa Arinori, Imura Ken-ichi, Uehara Nobuo                                                                                       | 4. 巻<br>15              |
| 2. 論文標題<br>Fabrication of paper-based analytical devices by a laminating method with thermal ink ribbons, sticky notes, and office appliances | 5. 発行年<br>2023年         |
| 3. 雑誌名<br>Analytical Methods                                                                                                                  | 6. 最初と最後の頁<br>537 ~ 542 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.1039/D2AY01981G                                                                                                | 査読の有無<br>有              |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難                                                                                                        | 国際共著<br>-               |

〔学会発表〕 計27件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 9件)

|                                                                                                                                    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1. 発表者名<br>A. Inagawa, N. Uehara                                                                                                   |
| 2. 発表標題<br>Development of colorimetric analysis procedure with smartphone-captured images based on RGB-spectrum conversion methods |
| 3. 学会等名<br>RSC Tokyo International Conference 2020 (国際学会)                                                                          |
| 4. 発表年<br>2020年                                                                                                                    |

|                                                                                                               |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1. 発表者名<br>A. Yasuda, N. Uehara, A. Inagawa                                                                   |
| 2. 発表標題<br>Selective detection of acidic amino acids using aggregation of cationic stimuli-responsive polymer |
| 3. 学会等名<br>RSC Tokyo International Conference 2020 (国際学会)                                                     |
| 4. 発表年<br>2020年                                                                                               |

|                                                                                                          |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1. 発表者名<br>Y. Awaya, A. Inagawa, N. Uehara                                                               |
| 2. 発表標題<br>Development of Near-Infrared Fluorescent Organic-Inorganic Hybrids for Polysaccharide Sensors |
| 3. 学会等名<br>RSC Tokyo International Conference 2020 (国際学会)                                                |
| 4. 発表年<br>2020年                                                                                          |

|                                                                                                                         |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1. 発表者名<br>H. Shimazu, A. Inagawa, N. Uehara                                                                            |
| 2. 発表標題<br>Effect of molecular structure on fluorescence fluctuation of water-soluble polymer incorporating fluorophore |
| 3. 学会等名<br>RSC Tokyo International Conference 2020 (国際学会)                                                               |
| 4. 発表年<br>2020年                                                                                                         |

|                                                                       |
|-----------------------------------------------------------------------|
| 1. 発表者名<br>稲川有徳、上原伸夫                                                  |
| 2. 発表標題<br>RGB- スペクトル変換法によるスマートフォン画像を利用した比色分析法の開発 ”、令和2年度分析イノベーション交流会 |
| 3. 学会等名<br>令和2年度分析イノベーション交流会                                          |
| 4. 発表年<br>2020年                                                       |

|                                               |
|-----------------------------------------------|
| 1. 発表者名<br>稲川有徳、高山俊也、上原伸夫                     |
| 2. 発表標題<br>氷表面のダンゲリングボンドとガリウム(III)錯体との配位子交換反応 |
| 3. 学会等名<br>第80回分析化学討論会                        |
| 4. 発表年<br>2020年                               |

|                                              |
|----------------------------------------------|
| 1. 発表者名<br>佐々木明日香、上原伸夫、稲川有徳                  |
| 2. 発表標題<br>透過顕微画像のRGB値を用いた微小空間における吸収スペクトルの再現 |
| 3. 学会等名<br>第80回分析化学討論会                       |
| 4. 発表年<br>2020年                              |

|                                              |
|----------------------------------------------|
| 1. 発表者名<br>増田望実、上原伸夫、稲川有徳                    |
| 2. 発表標題<br>イオン液体/水系の相分離を利用したマイクロチップ電気泳動の高感度化 |
| 3. 学会等名<br>第80回分析化学討論会                       |
| 4. 発表年<br>2020年                              |

|                                                |
|------------------------------------------------|
| 1. 発表者名<br>保田あさ陽、上原伸夫、稲川有徳                     |
| 2. 発表標題<br>カチオン性刺激応答性高分子の静電相互作用を利用した呈味性アミノ酸の検出 |
| 3. 学会等名<br>第80回分析化学討論会                         |
| 4. 発表年<br>2020年                                |

|                                                      |
|------------------------------------------------------|
| 1. 発表者名<br>岩松翼、稲川有徳、上原伸夫                             |
| 2. 発表標題<br>ポリエチレングリコールを用いて調製した金ナノ粒子の崩壊に基づくチオール化合物の定量 |
| 3. 学会等名<br>第80回分析化学討論会                               |
| 4. 発表年<br>2020年                                      |

|                                                                             |
|-----------------------------------------------------------------------------|
| 1. 発表者名<br>Arinori Inagawa Tetsuo Okada                                     |
| 2. 発表標題<br>Charging of ice surfaces studied by zeta potential determination |
| 3. 学会等名<br>9th International Colloids Conference (国際学会)                     |
| 4. 発表年<br>2019年                                                             |

|                                                                                           |
|-------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1. 発表者名<br>Chisako Kanzaki, Arinori Inagawa, Gaku Fukuhara, Tetsuo Okada, Munenori Numata |
| 2. 発表標題<br>Controlled Self-assembly of Porphyrins in Microflow Space                      |
| 3. 学会等名<br>International Society of Heterocyclic Chemistry Congress (国際学会)                |
| 4. 発表年<br>2019年                                                                           |

|                                                                                                       |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1. 発表者名<br>Ryo Saito, Arinori Inagawa, Nobuo Uehara                                                   |
| 2. 発表標題<br>Fluorescence Fluctuation of Stimuli-Responsive Polymers Conjugated with Fluorescent Moiety |
| 3. 学会等名<br>RSC Tokyo International Conference 2019 (国際学会)                                             |
| 4. 発表年<br>2019年                                                                                       |

|                                                                              |
|------------------------------------------------------------------------------|
| 1. 発表者名<br>Yuto Kadowaki, Arinori Inagawa, Nobuo Uehara                      |
| 2. 発表標題<br>Extraction of Free MgO in Steel Slugs with 2,2,2-Trichloroethanol |
| 3. 学会等名<br>RSC Tokyo International Conference 2019 (国際学会)                    |
| 4. 発表年<br>2019年                                                              |

|                                                                                                            |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1. 発表者名<br>Yuuki Awaya, Arinori Inagawa, Nobuo Uehara                                                      |
| 2. 発表標題<br>Near-Infrared Fluorescent Silica Gel Containing Gold(I)-Thiol Moiety Prepared by Sol-Gel Method |
| 3. 学会等名<br>RSC Tokyo International Conference 2019 (国際学会)                                                  |
| 4. 発表年<br>2019年                                                                                            |

|                                                                |
|----------------------------------------------------------------|
| 1. 発表者名<br>稲川有徳、上原伸夫、岡田哲男                                      |
| 2. 発表標題<br>氷グレインパウダリー電気泳動法による氷-不凍たんぱく質間に働く相互作用力の単一分子レベルでの定量的評価 |
| 3. 学会等名<br>日本分析化学会第68年会                                        |
| 4. 発表年<br>2019年                                                |

|                                                   |
|---------------------------------------------------|
| 1. 発表者名<br>岩松翼・稲川有徳・上原伸夫                          |
| 2. 発表標題<br>金ナノクラスターとポリエチレングリコールとの反応に及ぼすチオール化合物の影響 |
| 3. 学会等名<br>日本分析化学会第68年会                           |
| 4. 発表年<br>2019年                                   |

|                                                |
|------------------------------------------------|
| 1. 発表者名<br>上原伸夫・増淵由樹・稲川有徳                      |
| 2. 発表標題<br>凝集誘起増感に基づく刺激応答型蛍光性金ポリマーを用いるたんぱく質の定量 |
| 3. 学会等名<br>日本分析化学会第68年会                        |
| 4. 発表年<br>2019年                                |

|                                                    |
|----------------------------------------------------|
| 1. 発表者名<br>稲川有徳・上原伸夫・岡田哲男                          |
| 2. 発表標題<br>氷グレインパウダリー電気泳動法による氷-不凍たんぱく質間に働く相互作用力の評価 |
| 3. 学会等名<br>第39回キャピラリー電気泳動シンポジウム                    |
| 4. 発表年<br>2019年                                    |

|                                               |
|-----------------------------------------------|
| 1. 発表者名<br>稲川有徳・上原伸夫・岡田 哲男                    |
| 2. 発表標題<br>氷グレインパウダリーを用いる不凍たんぱく質と氷の相互作用の定量的評価 |
| 3. 学会等名<br>第79回分析化学討論会                        |
| 4. 発表年<br>2019年                               |

|                                              |
|----------------------------------------------|
| 1. 発表者名<br>石田翔太・稲川有徳・関本奏子                    |
| 2. 発表標題<br>郵送型検査キットによる体臭測定と、その応用によるバイオマーカー探索 |
| 3. 学会等名<br>第79回分析化学討論会                       |
| 4. 発表年<br>2019年                              |

|                                                  |
|--------------------------------------------------|
| 1. 発表者名<br>神崎千沙子・稲川有徳・福原学・岡田哲男・沼田宗典              |
| 2. 発表標題<br>定常的なエネルギー供給により実現する高活性超分子の創製とその速度論的安定化 |
| 3. 学会等名<br>第17回ホスト ゲスト・超分子化学シンポジウム               |
| 4. 発表年<br>2019年                                  |

|                                            |
|--------------------------------------------|
| 1. 発表者名<br>齋藤凌・稲川有徳・上原伸夫                   |
| 2. 発表標題<br>蛍光スペクトルに揺らぎを示す刺激応答型蛍光性高分子の創製と評価 |
| 3. 学会等名<br>令和元年度日本分析化学会関東支部若手交流会           |
| 4. 発表年<br>2019年                            |

|                                                      |
|------------------------------------------------------|
| 1. 発表者名<br>粟屋友貴・稲川有徳・上原伸夫                            |
| 2. 発表標題<br>金(I)-チオール部位を有する蛍光性シリカゲルのゾルゲル法による創製とその物性評価 |
| 3. 学会等名<br>令和元年度日本分析化学会関東支部若手交流会                     |
| 4. 発表年<br>2019年                                      |

|                                                      |
|------------------------------------------------------|
| 1. 発表者名<br>粟屋友貴・稲川有徳・上原伸夫                            |
| 2. 発表標題<br>金( )-チオール部位を有する蛍光性シリカゲルのゾルゲル法による創製とその物性評価 |
| 3. 学会等名<br>日本分析化学会第68年会                              |
| 4. 発表年<br>2019年                                      |

|                                            |
|--------------------------------------------|
| 1. 発表者名<br>齋藤凌・稲川有徳・上原伸夫                   |
| 2. 発表標題<br>蛍光スペクトルにゆらぎを示す刺激応答型蛍光性高分子の創製と評価 |
| 3. 学会等名<br>日本分析化学会第68年会                    |
| 4. 発表年<br>2019年                            |

|                                                 |
|-------------------------------------------------|
| 1. 発表者名<br>門脇優人・稲川有徳・上原伸夫                       |
| 2. 発表標題<br>トリクロロエタノールを用いる製鋼スラグからの遊離状態のMgOの抽出と定量 |
| 3. 学会等名<br>日本分析化学会第68年会                         |
| 4. 発表年<br>2019年                                 |

〔図書〕 計1件

|                                                                                                                             |                 |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------|
| 1. 著者名<br>Arinori Inagawa                                                                                                   | 4. 発行年<br>2019年 |
| 2. 出版社<br>Springer Singapore                                                                                                | 5. 総ページ数<br>125 |
| 3. 書名<br>Ice Microfluidics Ice as Size-Tunable Separation Field and Physicochemical Nature of Freeze Concentrated Solutions |                 |

〔産業財産権〕

〔その他〕

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| プレスリリース：計測化学研究室が画像解析による新しい顕微分光法を開発<br><a href="http://www.chem.utsunomiya-u.ac.jp/home/info.html#d200324">http://www.chem.utsunomiya-u.ac.jp/home/info.html#d200324</a><br>プレスリリース：稲川有徳助教がSpringer Thesis Award を受賞<br><a href="http://www.chem.utsunomiya-u.ac.jp/home/info.html#d190527">http://www.chem.utsunomiya-u.ac.jp/home/info.html#d190527</a> |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

6. 研究組織

| 氏名<br>(ローマ字氏名)<br>(研究者番号) | 所属研究機関・部局・職<br>(機関番号) | 備考 |
|---------------------------|-----------------------|----|
|---------------------------|-----------------------|----|

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

| 共同研究相手国 | 相手方研究機関 |
|---------|---------|
|---------|---------|