

令和 3 年 10 月 14 日現在

機関番号：13102

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18H03390

研究課題名(和文) その場環境分析を志向した高感度ナノ薄膜試験紙の進化

研究課題名(英文) The evolution of highly sensitive dye nanoparticle-coated test strips aimed to on-site environmental analysis

研究代表者

高橋 由紀子 (TAKAHASHI, Yukiko)

長岡技術科学大学・工学研究科・准教授

研究者番号：00399502

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,600,000円

研究成果の概要(和文)：水試料中のppbレベルのイオン試験紙「ナノ薄膜試験紙」を大気および固体表面の直接分析へと応用展開し、ナノ薄膜試験紙のナノ薄膜の構造改良や色素ナノ粒子の安定性の向上、ナノ薄膜へのコーティングによる機能付加により、その場分析を強く志向した形態へと進化させた。具体的には、大気中の粒子状マンガンのパッシブ検出法、環境水中の鉄のメインの形態である腐植酸鉄の定量法、金属アレルギーやRoHS指令分析で必要とされる合金やメッキの固体表面ニッケル、鉛、スズ、また耕作土壌中のカドミウムなどのサンプルを通して、直接成分分析の「タッチテスト」および定量化を目指した「タッチテストデバイス」の開発を行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

世界初の大气および固体表面の高感度簡易分析となり、これまでラボにて複雑な前処理と機器分析を経て結果を得ていた超微量環境分析を、構造的にも機能的にもその場環境分析に適した形に進化させ、その場で・迅速に・誰でも可能な分析法とする。原理面、応用面についても検討し、イオン以外の形態のターゲットを検出するためのナノ薄膜固相の評価、大気中微粒子や固体表面の成分分析等の新たな試料への展開、現場で前処理無しに規制値レベルを判定可能な方法へブラッシュアップした。

研究成果の概要(英文)：In this study, we have developed new types of test strips available for ultra-trace analysis at monitoring sites: the test strips are improved based on dye nanoparticle test strips (DNTSs) for aquatic samples from the view point of stability of dye particles, structure of dye particle layer and functional coating on the layer. We also propose practical examples: an advanced test strip for on-site analysis of manganese aerosol fine particles in the working environment, on-site and direct detection of Fe(III)-funic acid in surface water, touch test for qualitative test of the metal on the surface of metal alloy such as nickel, lead, tin, etc, and its applied formula touch test device for quantitative analysis of a target metal. Preserving the organic dye nanoparticles and the thin layers was continuously carried out as well as inquiring stability of organic dye aggregates.

研究分野：ナノ材料、分析化学

キーワード：高感度試験紙 簡易表面分析 簡易水分析 簡易大気分析 色素ナノ粒子

### 1. 研究開始当初の背景

近年、超微量有害物質の分析ニーズは急増している。大気汚染防止法、土壌汚染防止法などの見直しも進んだが、測定自体は工業排水試験法(JIS K 0102)で、主に ICP や ICP-MS、原子吸光などの機器分析を用いた定量であり、試料に応じた前処理が必須で、いずれも煩雑かつインフラが必要なため、その場分析に適用できない。しかしながら、製造現場や耕作地、家庭などで超微量分析の需要は高く、多くの場合は時間をかけた精度の高い数値データよりも、規制値を超えているか否かその場で迅速に判定できることが重要視される。これまで開発を進めてきた水試料中の ppb レベルのイオン試験紙「ナノ薄膜試験紙」を、本研究課題にて大気および固体表面試料の直接分析へと応用展開し、その場分析を強く志向した形態を目指す。

ナノ薄膜試験紙は、ppb レベルで市販のイオン試験紙に比べて 3-4 桁高感度であり、これは有機比色試薬のナノ粒子 100% の薄膜から成る構造的長、すなわち試薬が 400-700 nm の薄膜 (ナノ粒子薄膜) として局在するため、全てのシグナルを検出可能という原理に基づいている。本研究課題ではそこからさらに考えを進め、図 1 にあるようなナノ粒子薄膜の利点、すなわち、試料との接触に有利、最表面のみに試薬が局在および薄膜であるためコーティングなどの積層化、構造化が容易であることから、ナノ薄膜試験紙を発展させた(1)~(6)の分析法を着想した。併せて応用上重要な(7)色素ナノ粒子の保存安定性の研究も行う。

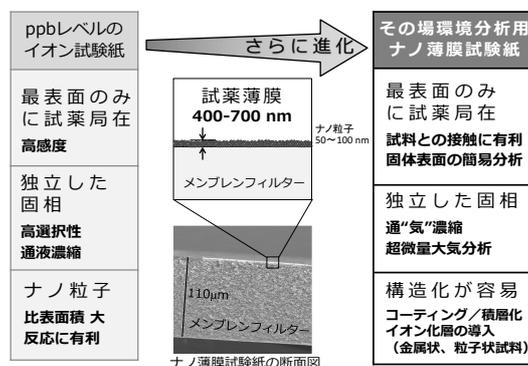


図 1 色素ナノ粒子薄膜の利点

(1) 大気中水銀検出：水溶液サンプルに対して  $Hg^{2+}$  の ppb レベルでの検出が可能ナノ繊維かならなるナノ薄膜試験紙<sup>1)</sup>にて、通気濃縮による高感度化を狙い、同時にイオンではない形態 (大気中全水銀の約 95%が金属状水銀  $Hg^0$  の検出が可能か、また捕集量を ICP-MS にて求めた。日本の大気中平均濃度が  $2 \text{ ng m}^{-3}$  であり、汚染レベルの  $\mu\text{g m}^{-3}$  までが測定範囲となるよう、試験紙の最適化、通気量や流速を調査した。(2) マンガンエアロゾルの現場分析：マンガンエアロゾルは長期にわたって吸入すると脳に蓄積され、神経疾患などを患う恐れがある。現在は作業環境測定基準<sup>2)</sup>に従い測定が行われているが操作が煩雑である。マンガン微粒子の溶解およびイオン化のための前処理層を色素ナノ粒子薄膜層の上にコーティングした試験紙を作製する。(3) 地表水中の腐植酸鉄の定量：地表水中の溶存鉄の多くが  $Fe(III)$  とフミン酸 (HA) などの天然有機化合物 (NOM) が結合した腐植酸鉄 ( $Fe(III)NOM$ ) の形態で存在し<sup>3)</sup>、微生物や植物の成長に大きな影響を与える。 $Fe(II)$ 用ナノ薄膜試験紙を用いた、前処理と比色を同時に行う簡便な方法を開発する。(4) 合金表面の簡易分析タッチテスト：ナノ薄膜試験紙を親水化処理することで、金属表面に接触させ元素分析を行う、タッチテストの開発を行う。合金およびメッキ製品を対象とした、ニッケル用タッチテストを例に、ニッケルの有無やおよその量を機器分析に依らずに誰でも簡便に判定することを目的とする。(5) 合金表面の定量分析タッチテストデバイス：(4)のタッチテストの接触後に、TLCのように展開溶媒のラテラルフローを用いた金属イオンの展開を行い、色素ナノ粒子薄膜層での色の伸長や強度によって固体表面の定量分析を行う。(6) 土壌中のカドミウム検出：タッチテストの応用として、ゲル層をナノ薄膜試験紙へコーティングし、汚染土壌から直接カドミウムを検出する方法を開発する。(7) 色素ナノ粒子の保存安定性の研究：水銀および銀検出としてニーズの高いジチゾンナノ繊維を対象として、光および熱による退色の詳細な観察および退色メカニズムの解明、さらに退色を抑制する方法の開発を行う。

### 2. 研究の目的

これまでに水試料中のイオンをターゲットとして開発を進めてきたナノ薄膜試験紙を、大気中の超微量金属または粒子状金属の通気濃縮および固体表面の金属の簡易分析へと新たに応用展開し、同時に変化しやすく現場でしか測定できない水試料中のイオンの状態分析へ挑戦し、その過程で対象に合わせて改良することで、構造的にも機能的にもその場分析に適した形に進化させる。世界初の大気および固体表面の高感度簡易分析であり、これまでラボにて複雑な前処理と機器分析を経て結果を得ていた超微量環境分析を、その場で・迅速に・誰でも可能とする。

### 3. 研究の方法

(1) 大気中水銀検出：水銀蒸気発生装置から  $Hg^0$  蒸気をシリンジで採取しテドラーバック内で適宜希釈し、それをジチゾンナノ薄膜試験紙に、過マンガン酸カリウム捕集液<sup>4)</sup>を通してローボリウムポンプで通気させることで、色検出を試みた。 $Hg^0$  の捕集率を ICP-MS から算出した。(2) マンガンエアロゾルの現場分析： $Mn^{2+}$ イオン用の比色試薬アゾ試薬 3,5-diBr-PADAP をナノ

粒子化し薄膜としてメンブレンフィルター表面に保持させた膜を基にして、pH 緩衝成分である  $0.05 \text{ mol L}^{-1}$  ホウ砂を含んだ 3 wt%ゼラチンゲルをメンブレンフィルター全体に含浸させ、さらに酸化マンガン微粒子を還元溶解し  $\text{Mn}^{2+}$  とするための  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$ -アスコルビン酸を含んだ 5 wt%ゼラチンゲルを 3,5-diBr-PADAP ナノ粒子薄膜層の上からコーティングした。マンガンエアロゾルの再現は困難であるため、平均粒径が約  $1 \mu\text{m}$  の  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  微粒子を約  $2.3 \mu\text{m}$  のベーマイト微粒子を用いて任意の割合で希釈した混合粉体をメンブレンフィルターに接触させることで試験紙を評価した。

(3) 地表水中の腐植酸鉄の定量: Fe(III)NOM の前処理に放線菌シデロフォア的一种であるデフェロキサミン (DFO) を用い、Fe(III)DFO 錯体の  $10^{31}$  という高い安定度定数<sup>5)</sup>に基づいて、Fe(III)NOM から Fe(III)を分離する。さらに Fe(III)DFO を Fe(II)錯体へと還元し、ここでバソフェナントロリンスルホン酸 (Bathphen-s) を比色試薬とする Fe(II)用ナノ薄膜試験紙<sup>6)</sup>と反応させることで Fe(II)錯体から Fe(II)(Bathphen-s)<sub>n</sub> ( $\beta$ :  $10^{22}$ )<sup>7)</sup>への置換反応で試験紙上の赤色発色として腐植酸鉄の定量を行う。

(4) 合金表面の簡易分析タッチテスト: ナノ薄膜試験紙はイオン試験紙のため、接触により金属をイオン化させる層が必須であり、水溶性ポリマーやゼラチンなどで試験紙をコーティングする。このイオン化層には様々な物質を含浸可能で、人工汗やマスキング剤、緩衝剤など、金属の溶解条件を変化させることができる。ニッケル検出用のタッチテストとして、3,5-diBrPADAP ナノ粒子からなる試験紙を用いてコーティングのよる高機能化を評価する。

(5) 合金表面の定量分析タッチテストデバイス: 固体表面分析としては、RoHS 指令などの見直しで使用制限物質が追加され、固体表面分析のニーズはさらに高まると考えられる。しかし、精密分析は、前処理が必須かつ専門家しか行えず、煩雑であることからスクリーニングとしての固体表面分析においてより簡便で迅速かつ定量的な分析法が求められる。毛細管現象を利用して試験紙に水分と金属イオンを流して、金属との接触時間と呈色長さから検量線を判定して定量を行うデバイスを作製、評価した。

(6) 土壌中のカドミウム検出: カドミウムは WHO の飲料水基準 3 ppb、人への摂取は 99%以上食品由来で、中でも米からの割合が 46%と非常に高い。そのため米中のカドミウムの基準値を 0.4 ppm としており、土壌中のカドミウムが原因であるとされ、評価方法が求められている。Cd(II)用試験紙の裏面を土壌からの溶出を目的に酸を含んだイオン化層でコーティングし、ナノ薄膜自体はアルカリ性となるような多層構造の試験紙を開発する。

(7) 色素ナノ粒子の保存安定性の研究: ジチゾンナノ繊維は光、酸素による酸化の影響を受けやすく、還元剤を添加して暗所、除酸素下で保存した場合でも徐々に退色が進行する。退色要因である光や熱影響について詳細な調査を行い、ラジカル捕捉剤やゼラチンによる保存性向上の検討を行った。

#### 4. 研究成果

##### (1) 大気中水銀検出

$\text{Hg}^{2+}$ 検出の際のジチゾン試験紙の赤銅色への色変化から 10 ng 程度の水銀を検出可能と算出されている。実験時の飽和水銀蒸気量  $12.123 \text{ ng L}^{-1}$  (室温  $19.0^\circ\text{C}$ )から水銀絶対量を 242 ng に設定し、25 mmφ に切断した試験紙へ通気した。ICP-MS の測定結果から、支持体であるメンブレンフィルターへの  $\text{Hg}^0$  の捕集率 6.9%に対してジチゾンナノ繊維膜の水銀捕集率は 18.8%でありジチゾンナノ繊維へ  $\text{Hg}^0$  は捕集され、またこれは呈色可能な量であることが確認できた。しかし試験紙の赤銅色への色変化は確認されず、 $\text{Hg}^0$  では赤銅色の錯体が形成されないためと考察した。

##### (2) マンガンエアロゾルの現場分析

マンガンエアロゾルを現場で測定する方法として、微粒子の前処理と検出を同時に行う試験紙であり、図 2 のような多層構造をしている。支持体であるメンブレンフィルターの上に試薬ナノ粒子が pH 9.5 の緩衝成分を含んだゼラチンマンガンエアロゾルの代替として、平均粒径が約  $1 \mu\text{m}$  の  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  微粒子と約  $2.3 \mu\text{m}$  のベーマイト微粒子の混合粉体を試験紙に接触させ評価したところ、検出下限は  $0.02 \mu\text{g cm}^{-2}$ 、定量範囲は  $0.08 \sim$  約  $1.2 \mu\text{g cm}^{-2}$  であった。ゼラチンが緩衝成分の移動を抑制したこと、および還元溶解層と直に接している 3,5-diBr-PADAP ナノ粒子薄膜層によって駆動力が生じたことによりマンガン微粒子用試験紙として発色したと考える。

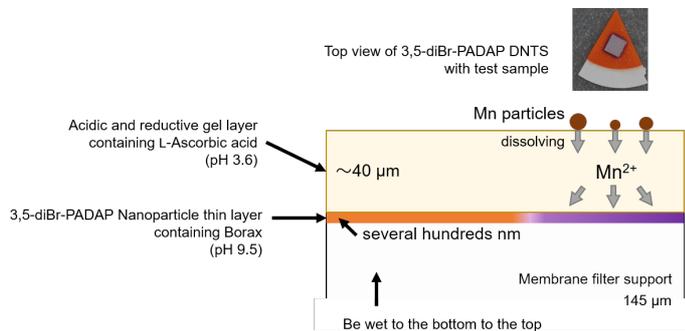
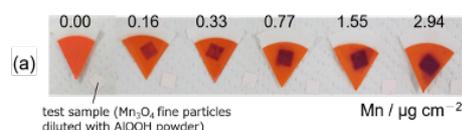


図 2 マンガンエアロゾル検出のためのマンガン微粒子用試験紙断面



(a)  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  粒子とマンガン微粒子用試験紙の反応

脳に蓄積されるマンガンは神経疾患をもたらすと言われているが、そのほぼすべてがエアロゾル由来で、微粒子から肺胞を経由して吸収されていると報告され、日本でも新たな許容濃度が 2021 年 4 月 1 日から設けられており、マンガンエアロゾルの作業環境測定にニーズが国内外で

増加している。現在の分析法は、最初ろ過捕集され、ろ過材から塩酸、硝酸、過酸化水素水等で抽出され、原子吸光度計や ICP 発光分光分析装置、ICP 質量分析装置で測定する<sup>6)</sup> 煩雑な方法である。本試験紙はパッシブ法にて現場で直接測定するため簡便であり、日常的に測定ができるため、インパクトが強いと予想する。

### (3) 地表水中の腐植酸鉄の定量

溶存する鉄は河川や湖沼、海などでは、ほぼ腐植酸鉄という有機物質と結合している形態で存在し、かつ ppm から ppb、ppt と濃度範囲も広く超微量分析を要求し、さらに濁度もあるため、既存法では正確な測定が難しい。図 4 に示すような 4 つのステップからなる定量法の確立に成功した。腐植酸鉄を含む pH 8 に調整されたサンプル水溶液 20 mL に、 $5.0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  となるよう DFO を添加し室温で 40 分静置した後 (Step I)、さらに  $1 \text{ mol L}^{-1}$  となるよう L-アスコルビン酸を添加した (Step II)。この pH 3 の溶液に Bathphen-s/Latex-NR<sub>3</sub><sup>+</sup> 試験紙を浸漬させ 60 分後 (Step III) に取り出し、NaOH で pH 12 に調整した水溶液に 10 分間浸して洗い (Step IV)、取り出して試験紙の赤色の強度変化 ( $\Delta A^*$ ) を測定する。この方法により 15 ppb~約 1 ppm の Fe(III)HA を定量可能であり、共存イオンの調査から河川水への適用の可能性を示した。

Fe(III)DFO 錯体の安定度定数は極めて高いため、Step II の L-アスコルビン酸は無添加では試験紙の赤色発色は観測されず、 $1 \text{ mol L}^{-1}$  という高濃度の添加によってはじめて発色が観測されることを見出した。これは Fe(III)DFO 錯体の分解と還元が同時に起こり、Fe(III)DFO とは性質の異なる安定度定数の低い錯体 Fe(II)(DFOdec)<sub>n</sub> に変換される可能性を電気化学測定より示した。Fe(II)(DFOdec)<sub>n</sub> の構造同定には至らなかったが、 $1 \text{ mol L}^{-1}$  L-アスコルビン酸の添加は pH の低下をもたらし、Fe(II)(Bathphen-s)<sub>n</sub> への置換反応に基づいた試験紙の呈色が起きたと考察した。

鉄はほぼすべての生物にとって必須な微量金属であり、地表水中での管理は水産業、農業で重要である。本研究成果によって、現場での鉄濃度モニタリングが可能となる。

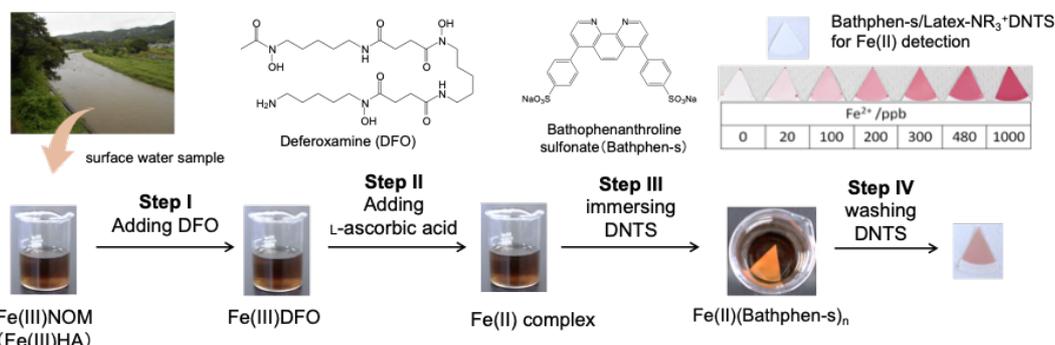


図 4 腐植酸鉄の定量法

### (4) 合金表面の簡易分析タッチテスト

ナノ薄膜試験紙にコーティングするイオン化層として PVA、ゼラチン、コラーゲン分解物 (UDX) を試み、デップコーティングもしくは粒子製造時に混合する形で導入した。ニッケル検出用の 3,5-diBrPADAP ナノ薄膜試験紙をモデルとして、白銅 100 円玉表面のニッケルの検出を試みた。図 5 より、UDX のコーティング無しもしくはデップコーティングでは変色があまり進行せず不均一に発色したが、混合の場合は均一にかつ迅速に発色し、すなわち色素ナノ粒子層に UDX が入り込むことで、イオン化層として十分機能し、かつ薄膜内での Ni(II)イオンの拡散が十分になされたことがわかる。

表 1 にイオン化層の材料による比較を示すが、PVA は Ni(II) の拡散を阻害しこれは Ni(II)への錯形成由来と考察し、またイオン化層の pH も発色強度に影響することがわかった。図 5 のデップコーティングの結果も併せて、イオン化層は厚みや導入方法を最適化し、ターゲットイオンへの錯形成の無いものを発色に適した pH となるように導入するのが好ましいことがわかる。イオン化層には、人工汗の各種塩類、マスキングのための有機分子などの多くの成分を保持することができ、チオ尿素をマスキング剤として添加した場合、白銅に含まれる 75%の銅をマスキングし、ニッケルのみを検出できた。イオン化層により合金表面の様々な環境下での暴露試験が可能であることを示唆している。

### (5) 合金表面の定量分析タッチテストデバイス

(4)で機器分析によらず、表面の定性分析は可能となったが、さらに定量分析への可能性を模索するため、水の蒸発に基づくラテラルフローにより、イオン化層でイオンとなった Mn<sup>2+</sup>を一方方向へ展開させて、その呈色長さや強度を測定する図 6 に示すようなタッチテストデバイスの

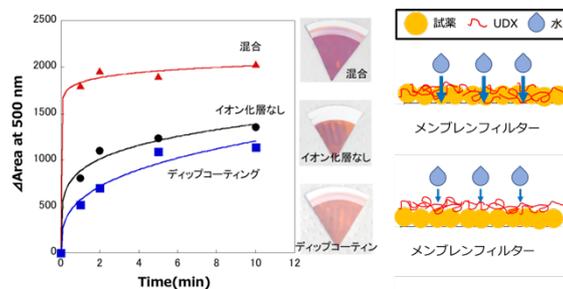


図 5 イオン化層の導入方法の比較

表 1 イオン化層材料の比較

	1分	10分	処理方法 分子量
イオン化層なし			
コラーゲン分解物 1 g/L 混合			アルカリ処理 等電点 5 数千程度
酸処理 ゼラチン 1 g/L 混合			酸処理 等電点 7~9 3~10万
PVA 1 g/L 混合			酸処理80% 重合度1500 約8万

開発を行った。モデルとしてニッケル検出用の 3,5-diBrPADAP ナノ薄膜試験紙を用い、上下をラミネートコートし、金属接触口に穴をあけ、そこにイオン化層のゼラチンなどを満たしてフローの方向の末端に大気開放口を設ける。この状態で 100 円表面と湿らせた接触口を接触させると接触時間に応じて、赤紫色の呈色距離が伸びた。また ICP-OES にて赤紫色呈色部分の Ni 量を測定したところ、 $10^{-8}$  mol 程度の高感度検出が可能であり、かつ呈色長さとの相関が得られ、すなわち呈色距離で固体表面の超微量検出の可能性が示された。本法は展開する水の量が少なく、ラテラルフローが遅く呈色に数時間を要したが、ラミネートを外し、接触口側を十分量の展開溶媒に浸すことで、数分で展開できることがわかっている。さらにスズ、亜鉛、銀などのターゲットまた、展開溶媒の速度が異なる各種多孔質担体を試みている。

(4)、(5)通して、固体表面に接触することで元素分析をする方法自体、存在しないため、国内外においても独創性と新規性は保証されている。固体表面分析の競合技術は X 線や電子線などによる表面励起に基づいた機器分析であり、オージェ分光法 (AES)、X 線光電子分光 (XPS)、二次イオン質量分析 (SIMS)、蛍光 X 線分析 (XRF) 等が挙げられる。機器分析の検出限界は XPS や XRF で 1%、AES で 0.1%程度、SIMS では ppm レベルであるが、半導体関連などの材料開発に限定される。本タッチテストおよびタッチデバイスでは、将来的にこれらに匹敵する感度を狙う。簡易法としてハンドヘルドの XRF も市販され現場で使用されているが、これより簡便、高感度、格段の低コストであり、何より安全である。加えて、表面の加工処理、分析センターや装置内に持ち込む必要がなく、その場で測定可能である。結果として、固体表面の超微量分析を身近に、誰でも気軽に行うことができる世界初の方法となりうる。

#### (6) 土壌中のカドミウム検出

TMPyP/シリカナノ薄膜試験紙<sup>8)</sup>は水試料中のカドミウムイオンを通液濃縮により、検出限界 0.102 ppb、分析時間 23 分(100 mL) 分析可能である。そこで、試験紙裏面に pH 緩衝ゲル及び土壌中カドミウムの抽出及びイオン化のための酸性ゲルを導入し、土壌にのせることで検出を目指した。土壌から試験紙へのカドミウムイオンの抽出量は  $3.7 \times 10^{-9}$  mol、抽出率は 0.69 % であり、一方亜鉛イオン  $3.5 \times 10^{-9}$  mol、抽出率 1.2 % で抽出されてしまい妨害した。

#### (7) 色素ナノ粒子の保存安定性の研究

ジチゾンナノ繊維膜について、図 7 にあるように、暗所除酸素下での退色は温度が主要因であることを見出した。分解速度定数  $k$  のアレニウスプロットより、活性化エネルギー  $95.12 \text{ kJ mol}^{-1}$  で頻度因子  $2.34 \times 10^{10} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$  であった。FESEM では作製直後は 繊維幅が平均 90 nm であったが、30°C 暗所除酸素下で 7 週間後には 30 nm 程度と時間とともに細くなり、同時に退色することが観察された。保存性向上を目指しラジカル捕捉剤およびゼラチンの添加を検討した。0.03 M 4-メトキシフェノールを含んだゼラチンをジチゾン膜に塗布するとほぼ 4 ヶ月以上退色しなかった。スピントラップ剤を用いた ESR 分析では、30°C 暗所除酸素下で保存したジチゾンナノ繊維分散液のラジカル種由来と推定される ESR 信号強度の経時的な増加が観察された。GC-MS による分解生成物の分析では、アニリン由来のピークが確認された。これらの結果より、熱によりジチゾンのアゾ結合が開裂し、生成したラジカルが他のジチゾン分子の水素を引き抜くことで、新たなラジカルを生成し連鎖的に反応が進行し退色したと推定した。

<引用文献>

- 1) Y. Takahashi, S. Danwittayakul, and T. M. Suzuki, *Analyst*, **134**, 1380 (2009).
- 2) 日本作業環境測定協会、作業環境測定ガイドブック 4[金属類], p.99 (2019) .
- 3) L. M. Laglera, C. V. D. Berg: *Limnol. Oceanogr.*, **54**, 610 (2009).
- 4) 環境省告示第九十四号
- 5) H. Keberle: *Ann. NY Acad. of Sci.*, **119**, 758 (1964).
- 6) 高橋由紀子、分析化学 (*Bunseki Kagaku*)、**63**, 525 (2014) .
- 7) K. Ueno, T. Imamura, K. L. Cheng, *Handbook of Analytical Organic Reagents*, (1992), (CRC press).
- 8) K. K. Latt, Y. Takahashi, *Anal. Chim. Acta*, **689**, 103 (2011).

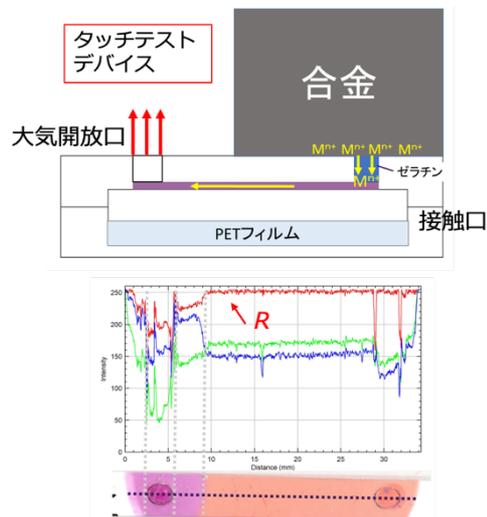


図 6 タッチテストデバイスの概念図

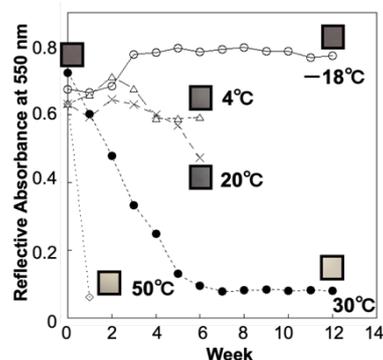


図 7 ジチゾンナノ繊維膜退色の温度依存性

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 岸本悠吾、高野景子、高橋由紀子	4. 巻 70(7・8)
2. 論文標題 マンガンエアロゾルの現場分析を目指したナノ薄膜試験紙の開発	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 分析化学	6. 最初と最後の頁 443-449
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス 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 -

1. 著者名 丸山彩、牛木万里、高橋由紀子	4. 巻 70(7・8)
2. 論文標題 地表水中の腐植物質と結合した鉄の定量法	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 分析化学	6. 最初と最後の頁 459-467
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス 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 -

〔学会発表〕 計15件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 梶原雅、高橋由紀子
2. 発表標題 コラーゲン分解物をイオン化層としたナノ薄膜試験紙のタッチテストへの試行
3. 学会等名 日本分析化学会第67年会
4. 発表年 2018年～2019年

1. 発表者名 岸本悠吾、高橋由紀子
2. 発表標題 大気中の粒子状マンガンのその場分析を目指したナノ薄膜試験紙の試作
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2018年～2019年

1. 発表者名 丸山彩、高橋由紀子
2. 発表標題 河川及び湖沼中の溶存鉄( )の検出を目指したナノ薄膜試験紙を用いる現場分析法の開発
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2018年～2019年

1. 発表者名 高橋由紀子
2. 発表標題 有機色素ナノ粒子からなる機能性膜の開発
3. 学会等名 新潟大学ユビキタスグリーンケミカルエネルギー連携教育研究センター・第9回研究シンポジウム(招待講演)
4. 発表年 2018年～2019年

1. 発表者名 Y. Takahashi, W. Ando, K. Takano
2. 発表標題 Distinctive fluorescence of water-soluble flavonol induced by the surface bonding on ZrO <sub>2</sub> nanoparticle and its application to a test strip for fluoride ion detectio
3. 学会等名 ACS national meeting Spring 2019 (国際学会)
4. 発表年 2018年～2019年

1. 発表者名 岡田真樹、高橋由紀子
2. 発表標題 ジチゾンナノ繊維膜の保存性向上のための基礎検討
3. 学会等名 日本分析化学会第68年会
4. 発表年 2019年～2020年

1. 発表者名 梶原雅、穴井健太、金子悠、高橋由紀子
2. 発表標題 固体人工物表面のニッケル検出用"タッチテスト"法の開発
3. 学会等名 2019日本分析化学会関東支部新潟地区部会（招待講演）
4. 発表年 2019年～2020年

1. 発表者名 丸山彩、高橋由紀子
2. 発表標題 環境水中の腐植物質と結合した3価鉄イオンのナノ薄膜試験紙を用いる現場分析法の開発
3. 学会等名 2019日本分析化学会関東支部新潟地区部会
4. 発表年 2019年～2020年

1. 発表者名 篠田涼介、高橋由紀子
2. 発表標題 土壌中カドミウム検出を志向したナノ薄膜試験紙の評価
3. 学会等名 2019日本分析化学会関東支部新潟地区部会
4. 発表年 2019年～2020年

1. 発表者名 岸本悠吾、高橋由紀子
2. 発表標題 大気中粒子状マンガンのナノ薄膜試験紙による直接定量を目指した分析法の開発
3. 学会等名 第9回CSJ化学フェスタ2019
4. 発表年 2019年～2020年

1. 発表者名 篠田涼介、高橋由紀子
2. 発表標題 土壌中カドミウムの現場分析を目指したナノ薄膜試験紙の応用
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2019年～2020年

1. 発表者名 岡田真樹、篠原英樹、杉本利和、高橋由紀子
2. 発表標題 ジチゾンナノ繊維膜の暗所での退色機構の解明
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2019年～2020年

1. 発表者名 高橋 由紀子、丸山 彩
2. 発表標題 腐食物質と結合した鉄の定量法
3. 学会等名 第80回分析化学討論会
4. 発表年 2020年～2021年

1. 発表者名 岡田真樹、堰代大智、高橋由紀子
2. 発表標題 遮光および除酸素下におけるジチゾンナノ繊維の退色とその抑制
3. 学会等名 日本分析化学会第69年会
4. 発表年 2020年～2021年

1. 発表者名 Aya MARUYAMA, Yukiko TAKAHASHI
2. 発表標題 Quantitative Analysis of Iron Bound to Natural Organic Matter in Freshwater
3. 学会等名 WET2020-online (国際学会)
4. 発表年 2020年～2021年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計3件

産業財産権の名称 呈色反応組成物、呈色反应用膜、及び退色を抑制する方法	発明者 高橋由紀子、岡田真樹、篠原英樹、杉本利和	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2019-153024	出願年 2019年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 呈色反应用組成物、呈色反应用膜、及び退色を抑制する方法	発明者 高橋由紀子、岡田真樹、篠原英樹、杉本利和	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、PCT/JP2020/031808	出願年 2020年	国内・外国の別 外国

産業財産権の名称 固体表面の金属成分を検出する検出材、検出システムおよび検出方法	発明者 高橋由紀子、木菱隆志、大角空ノ輔	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2021-143567	出願年 2021年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	岡田 真樹  (Okada Masaki)	長岡技術科学大学・物質材料工学専攻・修士学生  (13102)	
研究協力者	丸山 彩  (Maruyama Aya)	長岡技術科学大学・物質材料工学専攻・修士学生  (13102)	

6. 研究組織（つづき）

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	梶原 雅  (Kajiwara Masashi)	長岡技術科学大学・物質材料工学専攻・修士学生  (13102)	
研究協力者	岸本 悠吾  (Kishimoto Yugo)	長岡技術科学大学・物質材料工学専攻・修士学生  (13102)	
研究協力者	篠田 涼介  (Shinoda Ryosuke)	長岡技術科学大学・物質材料工学専攻・修士学生  (13102)	
研究協力者	堰代 大智  (Sekishiro Taichi)	長岡技術科学大学・物質材料工学専攻・修士学生  (13102)	
研究協力者	木菱 隆志  (Kibishi Takashi)	長岡技術科学大学・物質材料工学専攻・修士学生  (13102)	

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