

令和 4 年 6 月 21 日現在

機関番号：32682

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2021

課題番号：19K20467

研究課題名（和文）ペーパー分析デバイスと光ファイバーセンサーを融合した新しい現場分析法の開発

研究課題名（英文）A novel fiber optic sensor combined with a paper-based analytical device for on-site analysis

研究代表者

岡崎 琢也 (Okazaki, Takuya)

明治大学・理工学部・助教

研究者番号：60772556

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：本研究ではペーパー分析デバイスと光ファイバー全反射減衰（ATR）法を融合したセンシング技術を開発した。測定モデルをフェナントロリン吸光光度法に基づく鉄(II)とした。露出させた光ファイバーコアに試薬を含浸したろ紙を付着させ、ろ紙への試料溶液の滴下によって生じる鉄(II)フェナントロリン錯体を光ファイバーの透過光から測定できた。試料量は80～120 μL であり、高い感度と選択性を示し、試料をそのまま滴下するだけのワンステップで測定が完了する。流路としてのろ紙への吸着によって、夾雑物モデルとしての10 μM エチルバイオレットの影響を低減させることができ、地下水や河川水への応用も達成した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

環境水の分析において、夾雑物の影響を受けない簡易分析法の開発は重大な課題である。一般的な簡易分析法では、目視による色の比較で対象濃度を判定するため正確な測定値が得難く、測定値に個人差が影響する点にも課題がある。近年発展しているペーパー分析デバイスはワンステップで測定が完了し、極めて低コストで大量生産が可能である。一方で試薬の呈色を利用する系ではモル吸光係数が感度を制限する。本研究成果は、センサーの利用によって少試料量において高い選択性と感度を持ち、ペーパー分析のようなワンステップ分析を可能とした。測定機器が必要だが、低コストで可搬性が高いため、環境水のオンサイト分析などへの応用が期待できる。

研究成果の概要（英文）：In this study, we developed a sensing technique that combines a paper analytical device and a fiber optic attenuation total reflection (ATR) method. The model for the measurement was iron(II), which is based on phenanthroline absorption spectrophotometry. The sample solution was dropped onto the paper, and the iron(II) phenanthroline complex formed could be measured from the light transmitted through the fiber optic. This method has high sensitivity and selectivity and requires only 80 to 120 microliter of sample. The measurement was completed in a single step by simply dropping the sample. The influence of 10 μM ethyl violet as a contaminant model could be reduced by a flow path with the paper. This method was successfully applied to groundwater and river water.

研究分野：化学センシング

キーワード：光ファイバーセンサー 全反射減衰法 ペーパー分析デバイス イオン会合体 フェナントロリン

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

環境水の分析において、夾雑物の影響を受けない高い選択性をもつ簡易分析法の開発は重大な課題である。試験紙やパックテストに代表される簡易分析法は、迅速・簡便で低コスト、安全に測定が可能なものを指し、その場で測定値が得られることから環境分野では水質の測定において重要な役割を担っている。ほとんどの簡易分析法では目的物質が呈色反応によって可視光吸収を呈し、標準色との目視による比較で濃度を判定する。しかし、そのため正確な測定値が得難く、色調の濃淡判定に個人差が影響する点に課題を残している。さらに、現場での水質分析では腐植物質などの着色した溶存物や懸濁物質が、測定値に強い妨害を与えることが問題となる。

近年「ペーパー(紙基板)分析デバイス」と呼ばれる簡易分析の研究分野が高い注目を集めている。このデバイスでは基本的に紙などの小さな紙に流路が形成されており、分析物の呈色試薬が含浸されている。スポットにサンプル水を滴下するだけで、流路下流での色の濃さや、呈色した領域の数や長さなどから測定値が得られる。低コストで、懸濁物質の影響を受けにくく幅広い発展性を持つ優れた手法である。目視だけでなく、デジタルカメラなどの機器による検出も検討されているが、依然として着色した共存物の影響を受ける点と試料量の少なさに起因した測定感度の不足は特に環境分析において克服すべき課題である。

申請者が開発を進めてきた「光ファイバーを利用した全反射減衰(ATR)法」は、光ファイバーのコアをむき出しにし、その光の全反射界面から数百 nm に発生するエバネッセント波を利用した吸光光度法であり、少量溶液の吸収スペクトルを正確に測定できる。

2. 研究の目的

本研究の目的はペーパー分析デバイスと光ファイバー-ATR 法を融合した新しいセンシング技術を開発することである。この手法は、光ファイバー-ATR 法の利点である必要試料量の少なさ、可搬性、感度・精度・選択性の高さをペーパー分析デバイスへ活用しており、測定操作では前処理を要さず、採水した試料をそのまま滴下するだけのワンステップで完了する。

センサーは、光源と分光検出器、光ファイバーとろ紙から構成されている。コアを露出した光ファイバーの下部に呈色試薬を含浸したろ紙が配置されている。流れた試料中の目的物質はここで呈色し、センサーに触れることによって吸収スペクトルが得られる。

光ファイバー-ATR 法では、懸濁物質の存在下でも色素の吸収スペクトルを明瞭に検出でき、本法ではさらにペーパーデバイスでのろ過という二段階で懸濁物質の影響を排除できる。また、ATR 法における光ファイバー表面への電荷選択性を利用することで、着色した溶存物による干渉も避けられる。後述するようなペーパー分析デバイスと光ファイバー-ATR 法を組み合わせさせたセンサーデバイスを作製しその性能を評価した。

3. 研究の方法

プラスチッククラッドのマルチモード光ファイバー(FT200EMT, コア直径 200 μm)のコアを露出させ、種々のセンサーを作製した。このセンサーの両端を重水素ハロゲン光源と分光検出器にそれぞれ接続した。測定モデルを鉄(II)とし、フェナントロリン吸光度法によって計測した。使用した試薬の濃度は特筆ない場合 JIS 工場排水試験方法 K0102 57.1 に従う。

4. 研究成果

まず、センサーへの鉄(II)フェナントロリン錯体の応答を評価するために光ファイバーコアを 8 cm 露出させ U 字型に加工したものを使用した。水溶液を鉄(II)濃度 10 mg/L, フェナントロリン濃度 0.05 g/L になるよう調製し、生成した鉄(II)フェナントロリン錯体溶液をセンサーに暴露した結果、吸収スペクトルは検出されなかった。そこで、界面活性剤としてドデシル硫酸ナトリウム(SDS)を添加し、イオン会合体とすることで光ファイバー表面へ濃縮する手法を試みた。吸着を利用するため測定時間は 5 分とした。図 1 に示すように、試料中の SDS 濃度の増加によって鉄フェナントロリン錯体に起因する 519.5 nm の吸光度は増加した。また、明瞭な吸収スペクトルが得られた。

続いて、以上の条件において最適な SDS 濃度を 0.8 mM として鉄(II)への光ファイバー-ATR 法による検量線を作成した。図 2 左のように鉄(II)濃度の増加に伴うスペクトル変化と図 2 右のようにピーク吸光度の増加がみられた。一方直線性を示す範囲は比較的狭く、0.5 mg/L までとなった。これは錯体に起因する吸光度だけでなくイオン会合体の生成と吸着もまた図 1 のように濃度に依存するためだと考えられる。K0102 の公定法においては、0.2 $\text{L mg}^{-1} \text{cm}^{-1}$ 程度の検量線の傾きが得られる。図 2 右の挿入図における傾きは 0.46 と、本法が比較的高い感度を有することが示された。

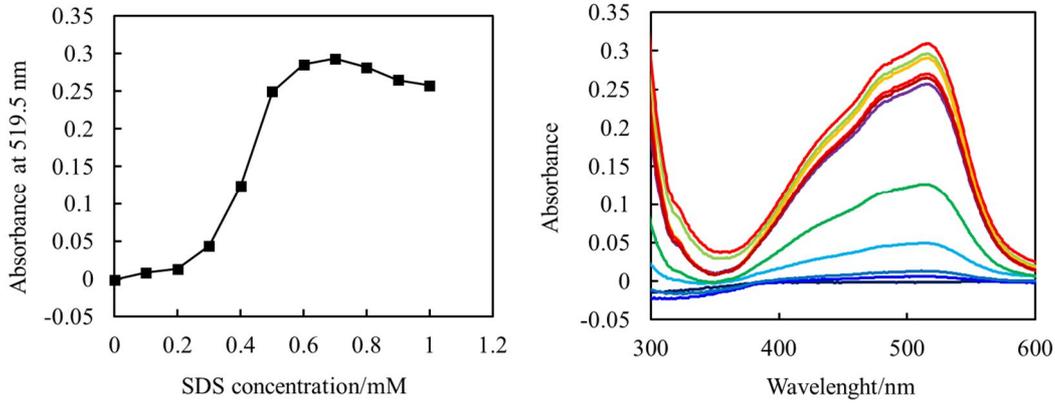


図1 光ファイバー-ATR 法によるフェナントロリン鉄錯体の検出に対する SDS 濃度の影響, ピーク吸光度と濃度 (左), 吸収スペクトルの変化 (右); スペクトルの各濃度は左図に対応する

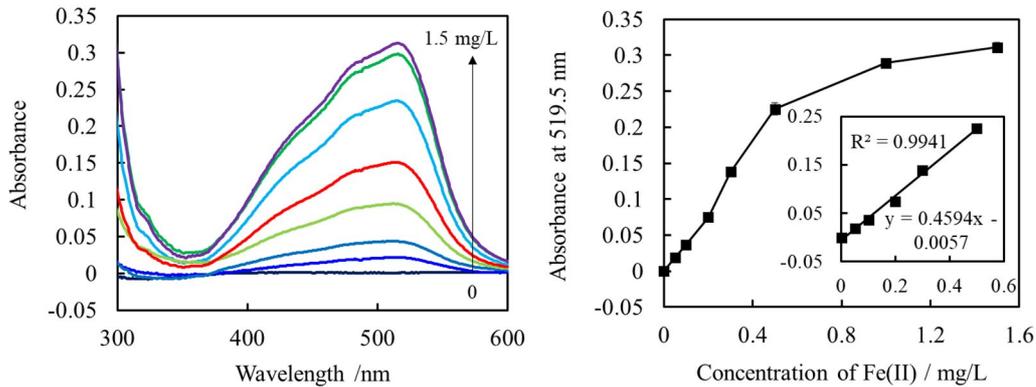


図2 光ファイバー-ATR - フェナントロリン法における各鉄(II)濃度の吸収スペクトル (左) と検量線 (右・n = 3)

以上の条件を踏まえ, ろ紙を利用したペーパー分析への応用を行った。ろ紙を $0.5 \times 2.5 \text{ cm}^2$ の大きさに切断し, 試薬を含侵させて実験を行った。試薬の含侵では, シャーレの上に置いたろ紙へ試薬を滴下し, 90° のオープンにて 10 分程度乾燥させた。光ファイバーは露出コアを 2 cm とし, ジャケット箇所をスライドガラスにテープによって固定した。試薬を含侵したろ紙はスライドガラスとコアの間に挿入された。まず, 滴下する試料の体積を $80 \mu\text{L}$ とし, 前述の濃度条件となるようにフェナントロリンと SDS 溶液を含侵させたが, 吸収スペクトルは得られなかった。これは, ろ紙にしみ込んだ試薬が試料溶液に再溶解して鉄(II)と反応し, 光ファイバー表面へ分配するには不足していたことが考えられる。そこで, フェナントロリンを $30 \mu\text{g}$, SDS $69 \mu\text{g}$ を基準としてろ紙に含侵する量を増加させて測定値を評価した。その結果, 図 3 のように添加量 10 倍にて安定した吸光度が得られた。

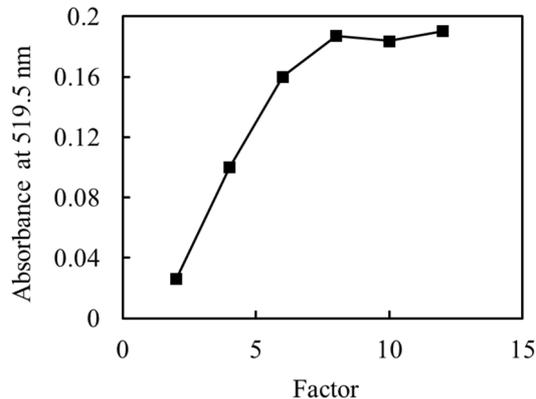


図3 フェナントロリンを $30 \mu\text{g}$, SDS $69 \mu\text{g}$ を 1 とした, ろ紙に含侵させる試薬量における吸光度; 鉄(II)濃度 5 mg/L

続いて以上の条件を用いて検量線を作成した。図 4 のように Fe(II) 濃度に対応した直線性の高い検量線が得られた。吸収スペクトルからは, 300 nm 前後に図 2 左より強大なピークが見られ

たが鉄(II)濃度に概ね対応していたため、鉄フェナントロリンイオン会合体のドデシル硫酸に起因すると思われる。検量線(図4右)からは直線性が得られた。一方、感度は直線範囲で1/10程度となった。まず露出させた光ファイバーコア長さが1/4になっているため吸光度としての感度も同じ割合で低下する。さらに鉄フェナントロリン錯体そのものがろ紙に吸着したことも原因として挙げられる。ブランク値から算出した検出限界(3)は、0.069 mg/Lであった。

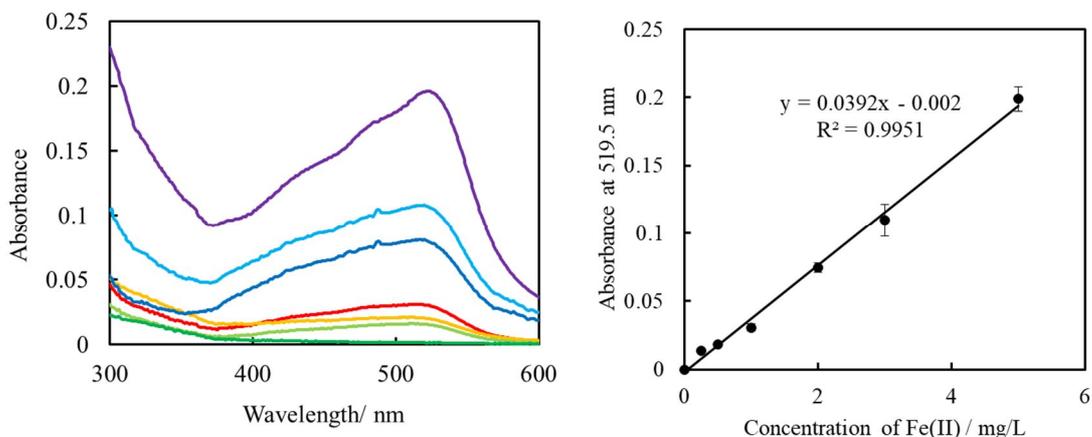


図4 紙 - 光ファイバーATR 測定における濃度ごとの応答, 吸収スペクトル(左), 検量線(右)

続いて、夾雑物の影響を調査した。モデル色素として、光ファイバーによく吸着する色素であるエチルバイオレットを選択した。本検討では、ろ紙そのものの吸着を利用するため、まずはろ紙なしの状態にて $10 \mu\text{M}$ 溶液に暴露したところ、546 nm にて吸光度 0.14 となった。また、これは一般的な吸光度法において 1 cm セルにて吸光度 1 前後を示す。試薬を含浸したろ紙に $0.5 \times 4 \text{ cm}^2$ の流路としてのろ紙をさらに接続し、鉄 5 mg/L とエチルバイオレット $10 \mu\text{M}$ の混合溶液 120 μL を流路に流して測定した結果、吸光度は 0.103 ± 0.001 ($n=3$) となった。エチルバイオレットなしの場合、 0.113 ± 0.011 ($n=3$) であり、回収率は 91% となった。100% よりわずかに少ない原因はエチルバイオレットが SDS を消費した可能性が考えられるが、おおむねエチルバイオレットの影響を除去できることが分かった。

最後に、環境水試料への応用として富山県富山市市街地の地下水と多摩川の河川水を採水し、本法を応用した。はじめに、それぞれの全鉄濃度を公定法に従いフェナントロリン吸光度法によって測定したところ検出限界以下となった。そこで、鉄(II)溶液の添加回収実験を行った。その結果、それぞれの試料にて添加濃度に対する直線的な吸光度増加を得たことから、環境水試料へ応用可能であることが示された。以上のことから、本研究にて鉄(II)をモデル物質として、夾雑物の影響を避けワンステップで試料を滴下して吸光度測定可能なセンサーデバイスの作製を達成した。今後はより使用性の高いデバイスへの発展や、他の分析物への応用を進める。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 5件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Okazaki Takuya, Kuramitz Hideki, Watanabe Tomoaki, Ueda Akira	4. 巻 93
2. 論文標題 Scale sensor: Rapid monitoring of scale deposition and inhibition using fiber optics in a geothermal system and comparison with other monitoring devices	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Geothermics	6. 最初と最後の頁 102069 ~ 102069
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.geothermics.2021.102069	査読の有無 無
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 Okazaki Takuya, Orii Tatsuya, Tan Shin-Yinn, Watanabe Tomoaki, Taguchi Akira, Rahman Faidz A., Kuramitz Hideki	4. 巻 92
2. 論文標題 Electrochemical Long Period Fiber Grating Sensing for Electroactive Species	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Analytical Chemistry	6. 最初と最後の頁 9714 ~ 9721
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.analchem.0c01062	査読の有無 無
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 Okazaki Takuya, Watanabe Tomoaki, Kuramitz Hideki	4. 巻 20
2. 論文標題 Evanescent-Wave Fiber Optic Sensing of the Anionic Dye Uranine Based on Ion Association Extraction	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Sensors	6. 最初と最後の頁 2796 ~ 2796
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/s20102796	査読の有無 有
オープンアクセス 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 -
1. 著者名 Okazaki Takuya, Taniguchi Hiroaki, Wagata Hajime, Ito Mizuki, Kuramitz Hideki, Watanabe Tomoaki	4. 巻 印刷中
2. 論文標題 Spectroelectrochemical Evaluation of a ZnO Optically Transparent Electrode Prepared by the Spin-spray Technique	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Electroanalysis	6. 最初と最後の頁 印刷中
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/elan.202000028	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 Okazaki Takuya, Seto Ryuichi, Watanabe Tomoaki, Ueda Akira, Kuramitz Hideki	4. 巻 印刷中
2. 論文標題 U-Shaped Polymer Cladding and Hetero-Core Fiber Optic Sensors for Monitoring Scale Formation in Geothermal Brine	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Analytical Letters	6. 最初と最後の頁 印刷中
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1080/00032719.2020.1732400	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 Okazaki Takuya, Umeki Senshin, Orii Tatsuya, Ikeya Ryusuke, Sakaguchi Aya, Yamamoto Takamichi, Watanabe Tomoaki, Ueda Akira, Kuramitz Hideki	4. 巻 9
2. 論文標題 Investigation of the effects of electromagnetic field treatment of hot spring water for scale inhibition using a fibre optic sensor	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Scientific Reports	6. 最初と最後の頁 印刷中
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41598-019-47088-6	査読の有無 有
オープンアクセス 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 -

1. 著者名 MIZUNA Kenta, MURASHIMA Ryo, OKAZAKI Takuya, SAZAWA Kazuto, KURAMITZ Hideki, TAGUCHI Shigeru, NAKAYAMA Keiko, YAMAMOTO Tamotsu, TAKAMURA Yuzuru, HATA Noriko	4. 巻 36
2. 論文標題 Organic Ion-associate Phase Extraction/Back-microextraction for the Preconcentration and Determination of Lithium Using 2,2,6,6-Tetramethyl-3,5-heptanedione by Liquid Electrode Plasma Atomic Emission Spectrometry and GF-AAS in Environmental Water	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Analytical Sciences	6. 最初と最後の頁 595 ~ 600
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2116/analsci.20SBP13	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1件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件)

1. 発表者名 T. Okazaki, H. Taniguchi, H. Wagata, M. Ito, H. Kuramitz, T. Watanabe
2. 発表標題 Spectroelectrochemical Evaluation of ZnO Optically Transparent Electrode Prepared by Spin-Spray Technique
3. 学会等名 PACRIM13
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔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
--	---------------------------	-----------------------	----

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
---------	---------