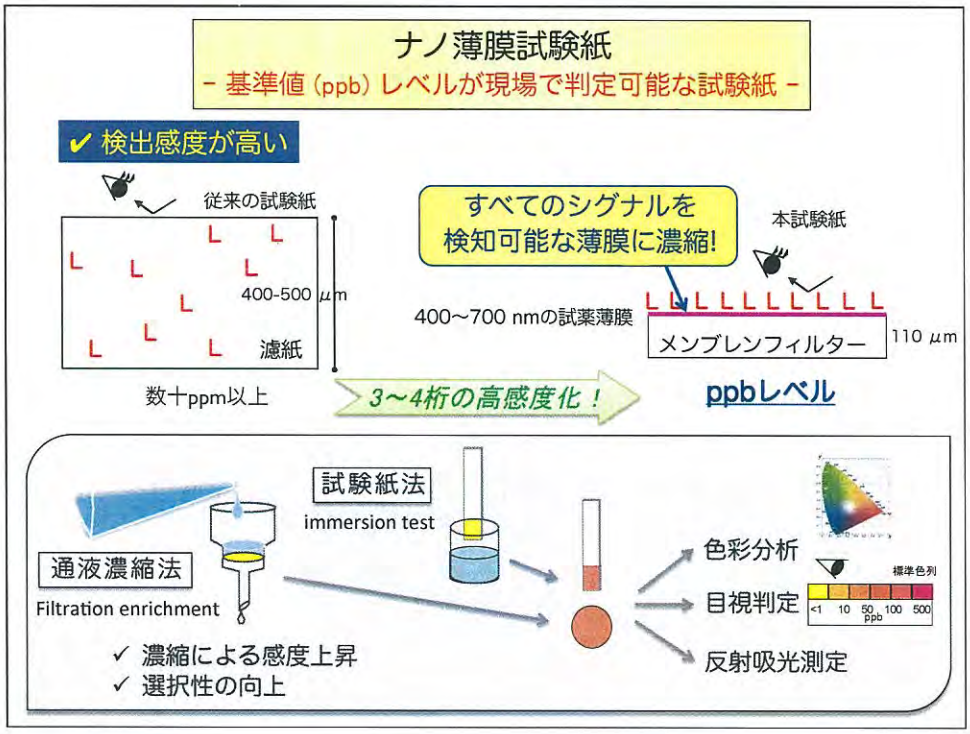
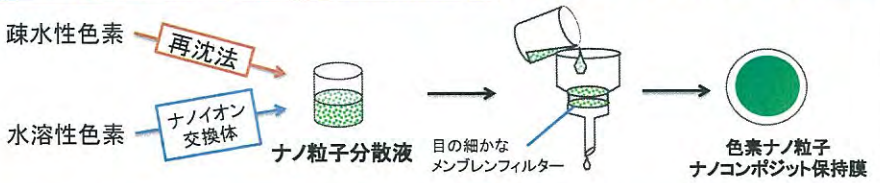
2013年3月15日
H24終了課題成果報告会用資料

研究課題番号	B-1005
課題名	環境基準項目の無機物をターゲットとした 現場判定用高感度ナノ薄膜試験紙の開発
研究代表者名	髙橋 由紀子
所属	長岡技術科学大学 環境建設系
研究実施期間	H22-24
累積予算額	14,025 千円

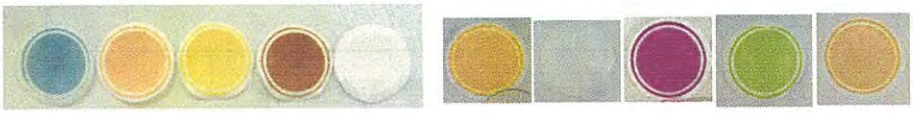
1



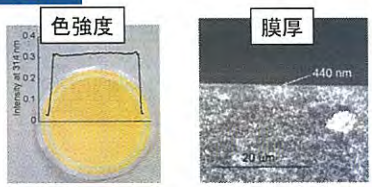
✔ ナノ物質を用いるため、成形膜化が容易　２つのナノサイズ化を経る製膜法



✔ 汎用性が高く、多くのターゲットに対応　おおよその色素を膜にできる



✔ 均一



✔ 高反応性

ナノ → 表面積が大きく、反応性が高い

✔ 省資源

薄いので、使用試薬量が抑えられる

3

研究開発目的

14項目の無機イオンに対する、基準値レベルが現場で判定可能なナノ薄膜試験紙の創出

項目	環境基準	排水基準
カドミウム	10 ppb	100 ppb
鉛	10 ppb	100 ppb
六価クロム	50 ppb	500 ppb
総水銀	0.5 ppb	5 ppb
ニッケル	—	
モリブデン	70 ppb	
全もしくは溶解性マンガン	200 ppb	10 ppm
全亜鉛	30 ppb	2 ppm
銅		3 ppm
溶解性鉄		10 ppm
セレン	10 ppb	100 ppb
ほう素	1 ppm	海域以外10 ppm 海域230 ppm
ふっ素	800 ppb	海域以外8 ppm 海域15 ppm
砒素	10 ppb	100 ppb

既存の有機比色試薬群（1ターゲットに付き10から20程度）で試験紙を作製し、各評価項目でスクリーニングする。

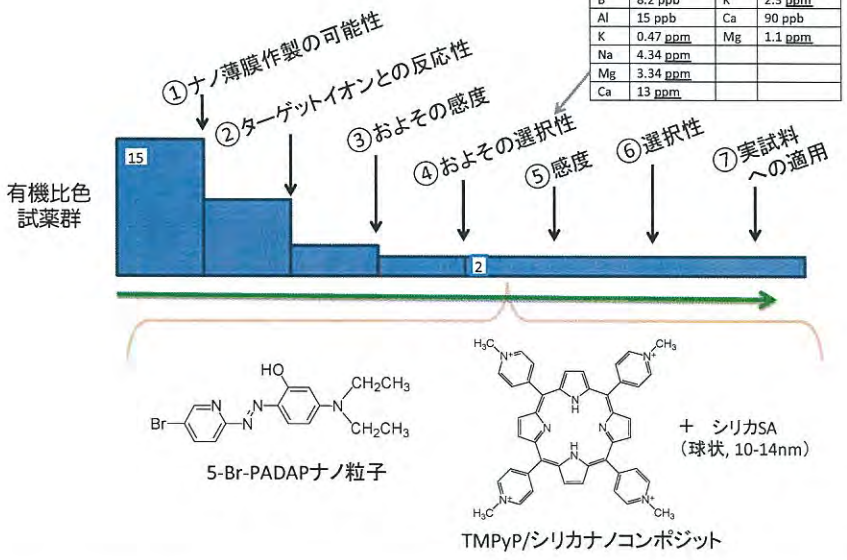
反応系自体を新たに創出

4

評価基準

例：Cd試験紙

河川mix		米mix	
Cr	0.16 ppb	Fe	21 ppb
Cu	0.37 ppb	Zn	18 ppb
Fe	6.4 ppb	Cu	2.7 ppb
Mn	0.2 ppb	Mn	20.5 ppb
Zn	0.17 ppb	Na	10 ppb
B	8.2 ppb	K	2.3 ppm
Al	15 ppb	Ca	90 ppb
K	0.47 ppm	Mg	1.1 ppm
Na	4.34 ppm		
Mg	3.34 ppm		
Ca	13 ppm		



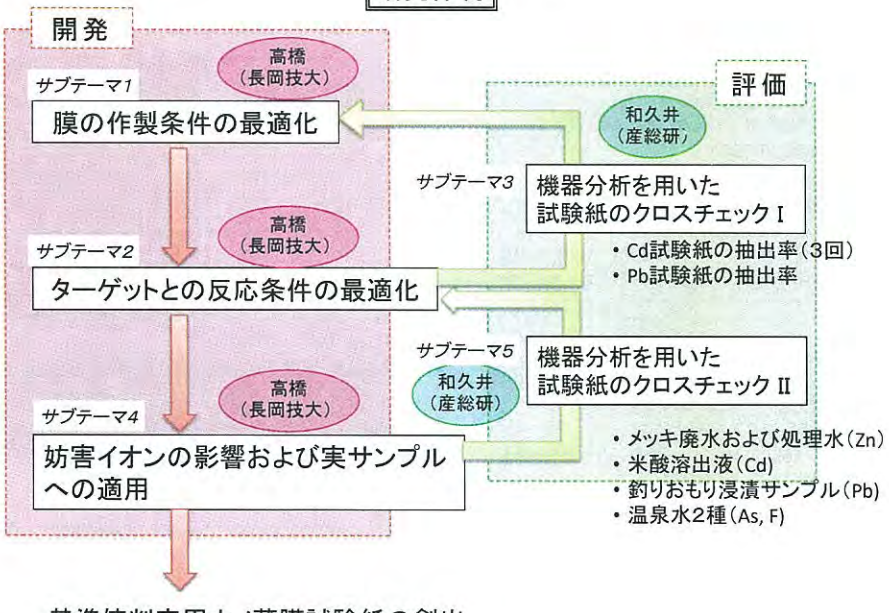
5-Br-PADAPナノ粒子

＋ シリカSA
（球状, 10-14nm）

TMPyP/シリカナノコンポジット

5

研究体制



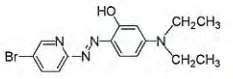
基準値判定用ナノ薄膜試験紙の創出

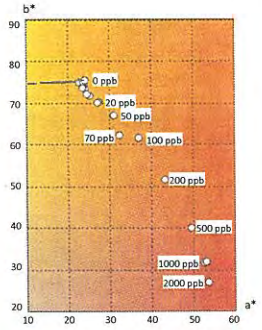
成果

項目	環境基準	排水基準	規制値を測定可能な試験紙の完成	備考
カドミウム	10 ppb	100 ppb	○	
鉛	10 ppb	100 ppb	○	
六価クロム	50 ppb	500 ppb	○	Cr(III)
総水銀	0.5 ppb	5 ppb	○	
ニッケル	—			未完
モリブデン	70 ppb			未完
全もしくは溶解性マンガン	200 ppb	10 ppm	○	
全亜鉛	30 ppb	2 ppm	○	
銅		3 ppm		未完
溶解性鉄		10 ppm	○	
セレン	10 ppb	100 ppb		未完
ほう素	1 ppm	海域以外10 ppm 海域230 ppm	○	
ふっ素	800 ppb	海域以外8 ppm 海域15 ppm	○	
砒素	10 ppb	100 ppb	○	

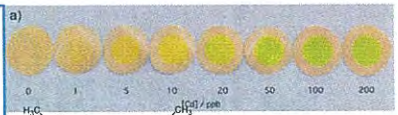
Cd（15試薬→2試薬）

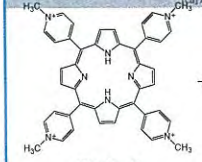
5-Br-PADAPナノ粒子からなるCd(II)試験紙
- 検出方法: immersion test
- 検量線:色彩計
  $\Delta E^*(a^*,b^*) = 73.677\ (1\text{-}\ e^{-0.0036283\,C})$
  (r^2 = 0.99494)
- 検出レンジ: ～700ppb
- 検出限界(3σ, n = 7): 7.14 ppb
- 分析時間: 60分
- 妨害: Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II)
- 適用可能なサンプル:河川水、水道水





TMPyP/シリカナノコンポジットからなるCd(II)試験紙
- 検出方法: Filtration enrichment
- 検量線:TLCスキャナにて
- I = 16506.44 (1 – $e^{-0.05c}$)　(r = 0.9929)
- 検出レンジ:～200ppb
- 検出限界(3σ, n = 8): 0.102 ppb
- 分析時間: 23分 (100 ml)
- 妨害: Pb(II), Zn(II), Cu(II), Fe(III), Mn(II)
- 適用可能なサンプル:現状では無し。
- （有効なマスキング条件が見つからず。）





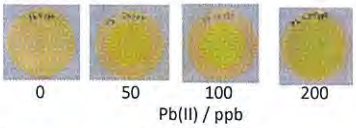
TMPyP + シリカSA（球状, 10-14nm）

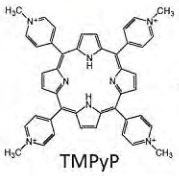
pH 10

8

Pb（10試薬→1試薬）

TMPyP/シリカナノコンポジットからなるPb(II)試験紙
- 検出方法: Filtration enrichment
- 検量線:TLCスキャナにて
  $I = 3066.4+15641(1 - e^{-0.0588c})$ (r = 0.9701)
- 検出レンジ:～100ppb
- 検出限界(3σ, n = 7): 0.99 ppb
- 分析時間: 23分 (100 ml)
- 妨害: Al(III), Cr(VI), Mn(II), Fe(III), Cu(II), Cd(II), Zn(II)
  マスキング剤3種混合液を添加することで除去可能。
- サンプル:河川水



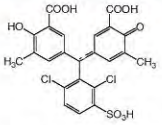


\+ シリカSA（球状, 10-14nm）

pH 8

Cr（14試薬→1試薬）

クロムアズロールS/LatexNR_3^+ナノコンポジットからなるCr(III)試験紙
- 検出方法: immersion test
- 検量線:色彩計 検討中
- 検出レンジ:～1000ppb
- 分析時間: 検討中
- 妨害: 検討中
- サンプル:河川水



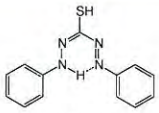
\+ LatexNR_3^+ (100 nm)

pH 5

クロムアズロールS

Hg

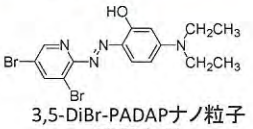
ジチゾンナノ繊維からなるHg(II)試験紙
- 検出方法: Filtration enrichment
- 検量線:TLCスキャナにて
  $I = 1953.54 - 1799.44\,e^{-c/6.08}$ (r > 0.9990)
- 検出レンジ:～100ppb
- 検出限界(3σ, n = 10): 0.057 ppb
- 分析時間: 11分 (100 ml)
- 妨害: Cu(II), Zn(II), Fe(II), Ag+。EDTAおよび酸化剤$KBrO_3$等で除去可能。
- サンプル:河川水、水道水、工業排水、海水



ジチゾン

Mn（11試薬→1試薬）

ジチゾンナノ繊維からなるHg(II)試験紙
- 検出方法: Filtration enrichment
- 検量線:色彩計
  $\Delta E^*(L^*, a^*, b^*) = 65.28\,(1 - e^{-0.00725\,C})$ (r > 0.9954)
- 検出レンジ:～800ppb
- 検出限界(3σ, n = 5): 8.2 ppb
- 分析時間: 60分
- 妨害: Cu(II), Zn(II), Fe(III)。マスキング剤2種混合液を添加することで除去可能。
- サンプル:河川水、井戸および水道水

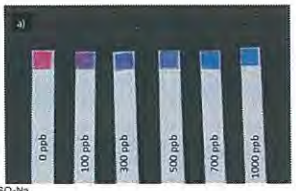


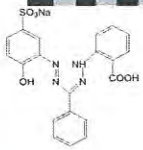
3,5-DiBr-PADAPナノ粒子
（非販売品）

Zn

Zincon/LatexNR$_3^+$ナノコンポジットからなるZn(II)試験紙

- 検出方法: Immersion test
- 検量線:TLCスキャナにて
  $I = 972.63 + 1982.6\,(1 - e^{-0.002747c})$ ($r^2 = 0.98599$)
- 検出レンジ:〜1500 ppb
- 検出限界(3σ, n = 10): 48.6 ppb
- 分析時間: 60分
- 妨害: Ni(II), Mn(II), Co(II), Cu(II), Cr(III)。
  マスキング剤3種混合液を添加することで除去可能。
  Cr(III)については検液に$KBrO_3$を添加し数分加熱。
- サンプル:河川水、水道水、メッキ廃水



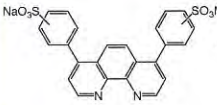


+ LatexNR$_3^+$ (100 nm)

Fe

BathophenS/LatexNR$_3^+$ナノコンポジットからなるFe(II)試験紙

- 検出方法: Immersion test
- 検出レンジ:色彩計、目視にて 〜200 ppb
- 検出限界(3σ, n = 10): 約 10 ppb
- 分析時間: 30分
- 妨害: 水道水質基準の基準値の無機物質からは妨害無し。
- 検出方法:検液は100倍希釈し、Fe(II)に還元してから測定。
- サンプル:河川水、水道水・・・



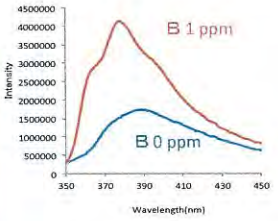
+ LatexNR$_3^+$ (100 nm)

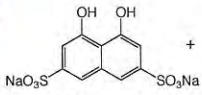
11

B (14試薬→1試薬)

クロモトロープ酸/LatexNR$_3^+$ナノコンポジットからなるB試験紙

- 検出方法: Immersion test
- 検出レンジ:蛍光分光器
  (青色蛍光、ex: 313 nm, em: 380 nm)
- 分析時間: 検討中
- 妨害: 検討中
- サンプル:河川水





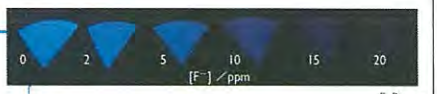
+ LatexNR$_3^+$ (100 nm)

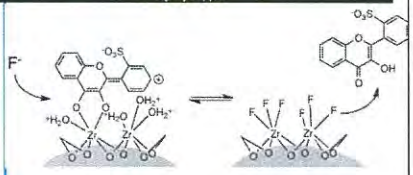
クロモトロープ酸

12

F

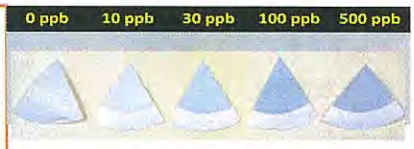
Flav-s/ZrO_2ナノコンポジットからなる F 試験紙
- 検出方法: Immersion test
- 検量線:蛍光分光器
  $I = 1.89\times10^5 + 1.79\times10^6 \exp(0.652[F^-])$ (r^2 = 0.996)
- 検出レンジ:〜5 ppm
- 検出限界(3σ, n = 10): 0.13 ppm
- 分析時間: 120分
- 妨害:Fe, Al, Cu, PO_4^{3-}
- サンプル:河川水





As

Mo/LatexNR$_3^+$ナノコンポジットからなるAs(V)試験紙
- 検出方法: Immersion test
- 検量線:MORITEX MHAA-100および
  大塚電子MCPD-3700 840 nmの反射吸収強度測定
  I = −0.013951 + 0.097784log(c) (r^2 = 0.97276)
- 検出レンジ:2〜1000 ppb
- 検出限界(3σ, n = 8): 2.35 ppb
- 目視:10〜500 ppb
- 分析時間: 40℃ 6時間
- 妨害: P



ヘテロポリ酸の還元

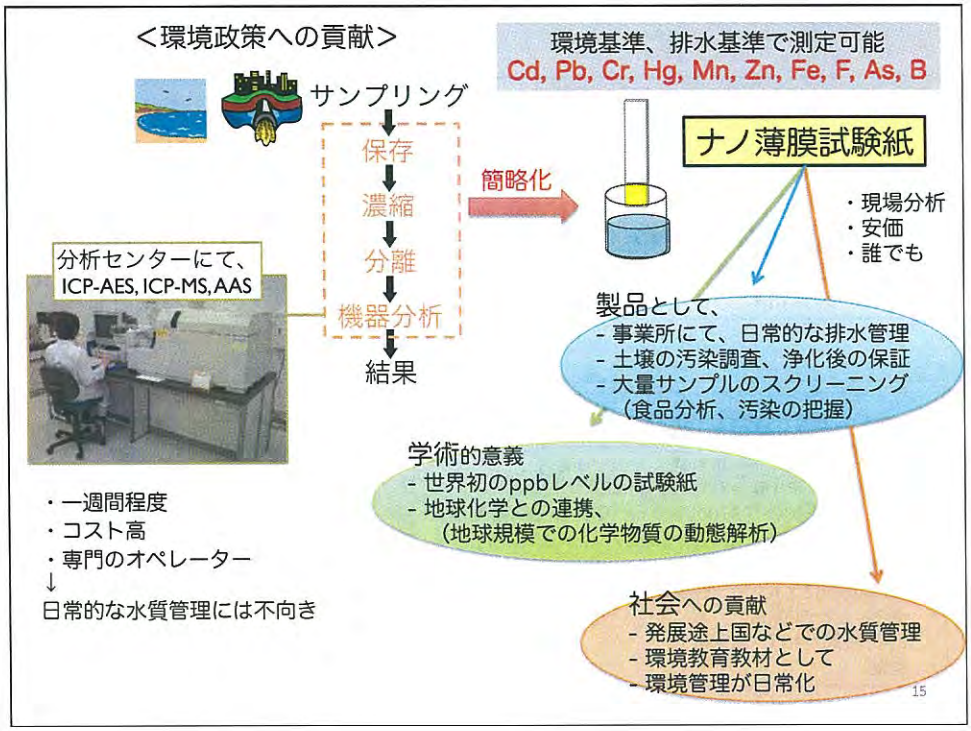
13

＜科学的意義＞

1. ナノ薄膜試験紙とすることで、高感度化、選択性の向上を実証！
   → 世界初のppbレベルの試験紙、高感度試験紙のプラットフォーム
2. ナノ薄膜試験紙の汎用性を実証！
   → 製膜可能（97%以上捕集）な試薬は約67%。
3. ナノコンポジット用ナノイオン交換体（担体）の探索
   → ZrO_2, TiO_2, CeO_2は良好な担体。
4. F試験紙およびAs試験紙、新しい反応系の発見。
5. Immersion testにおける反応時間短縮への知見。
   → ナノ薄膜の添加剤による浸透性の改善

- 論文：3報、投稿予定2報（ZnおよびF試験紙）、投稿準備中2報（AsおよびPb試験紙）
- 著書：準備中２件
- 学会発表：
  日本分析化学会第59年会（２件）、Pacifichem2010、ICAS2011、日本分析化学会第60年会、日本化学会第92春季年会、日本分析化学会第61年会（3件）、日本化学会第93春季年会
- 受賞：日本分析化学会関東支部新世紀賞（2013年1月10日）

14


<環境政策への貢献>
環境基準、排水基準で測定可能
Cd, Pb, Cr, Hg, Mn, Zn, Fe, F, As, B
サンプリング
保存
濃縮
分離
機器分析
結果
簡略化
ナノ薄膜試験紙
・現場分析
・安価
・誰でも
分析センターにて、
ICP-AES, ICP-MS, AAS
・一週間程度
・コスト高
・専門のオペレーター
↓
日常的な水質管理には不向き
製品として、
- 事業所にて、日常的な排水管理
- 土壌の汚染調査、浄化後の保証
- 大量サンプルのスクリーニング
(食品分析、汚染の把握)
学術的意義
- 世界初のppbレベルの試験紙
- 地球化学との連携、
(地球規模での化学物質の動態解析)
社会への貢献
- 発展途上国などでの水質管理
- 環境教育教材として
- 環境管理が日常化
15