学位論文

環境水質評価のための新しい分光学的分析法の開発と応用に関する研究

2015 年 3 月

富山大学大学院 理工学教育部

岡崎　琢也

目　次

第 1 章　緒言 1
1.1　はじめに 1
1.2　水質評価と分光学的分析法 2
1.3　本研究の目的 2
1.4　参考文献 5
第 2 章　メンブランフィルターを利用する地下水中ヒ素の吸光光度法及び目視定量法の開発 6
2.1　緒言 6
2.1.1　ヒ素による飲料水の汚染 7
2.1.2　ヒ素の分析法 8
2.1.3　ヒ素の現場分析法 9
2.1.4　モリブデンブルー法と問題点 10
2.1.5　炭酸カルシウム用いた共存リンの除去 10
2.1.6　メンブランフィルターを用いた高感度化 11
2.1.7　ヒ素－モリブデンブルー膜捕集法の目視分析への応用 12
2.1.8　本章における研究目的 12
2.2　実験方法 13
2.2.1　使用試薬と器具 13
2.2.2　確立した実験操作－吸光光度法 16
2.2.3　確立した実験操作－目視法 16
2.3　結果と考察－吸光光度法 18
2.3.1　混合呈色試薬における還元剤の影響 18
2.3.2　吸収スペクトル 19
2.3.3　検量線と測定精度 20
2.3.4　炭酸カルシウムによる共存リンの除去 21
2.3.5　共存鉄イオンによる妨害の除去 23
2.3.6　他の共存イオンの影響 25
2.3.7　実試料への応用 26
2.4　まとめ－吸光光度法 29
2.5　結果と考察－目視法 30
2.5.1　現場分析のための装置の最適化 30
2.5.2　メンブランフィルターの最適化 30
2.5.3　標準色列の作製 31

2.5.4　読み取り精度と正確さ 32
2.5.5　共存リンと鉄の影響 33
2.5.6　他の共存イオンの影響 34
2.5.7　実試料への応用 35
2.6　まとめ－目視法 37
2.7　参考文献 38
第 3 章　光ファイバーセンサーによる炭酸カルシウム及びシリカスケール生成のリアルタイム測定法 42
3.1　緒言 42
3.2　実験方法－炭酸カルシウムスケール 44
3.2.1　使用試薬と装置 44
3.2.2　センサーによる炭酸カルシウムスケール生成の測定 45
3.2.3　センサー上に生成するスケールの重量及び被覆表面積の測定 45
3.2.4　松代温泉における現地試験 45
3.3　結果と考察－炭酸カルシウムスケール 47
3.3.1　コア直径及び測定波長の影響 47
3.3.2　濁度の影響 50
3.3.3　露出したコア長さの影響 50
3.3.4　カルサイト過飽和度の影響 53
3.3.5　センサーのキャラクタリゼーション 55
3.3.6　センサーの再生と再使用 58
3.3.7　松代温泉における現地試験 60
3.4　実験方法－シリカスケール 62
3.4.1　使用試薬と装置 62
3.4.2　シリカスケール生成の測定 62
3.4.3　澄川地熱発電所における現地試験（熱水） 62
3.4.4　澄川地熱発電所における現地試験（蒸気） 63
3.5　結果と考察－シリカスケール 65
3.5.1　シリカスケールの測定に及ぼす波長の影響 65
3.5.2　走査型電子顕微鏡による表面観察 67
3.5.3　澄川地熱発電所での熱水を用いた室内試験 68
3.5.4　澄川地熱発電所における現地試験（熱水） 69
3.5.5　澄川地熱発電所における現地試験（蒸気） 70
3.6　まとめ 73

3.7　参考文献 74
第 4 章　エバネッセント波－光ファイバーセンサーによる陰イオン界面活性剤の測定法の開発 76
4.1　緒言 76
4.2　実験方法 79
4.2.1　使用試薬と装置 79
4.3　結果と考察 80
4.3.1　スペクトルに及ぼす pH の影響 80
4.3.2　エチルバイオレットのコアへの吸着について 82
4.3.3　SDS の定量 84
4.4　まとめ 86
4.5　参考文献 87
第 5 章　インジウムスズ酸化物を被覆した光ファイバーセンサーによる Lossy mode 共鳴－ストリッピングボルタンメトリーに基づく重金属の分光電気化学的センサーの開発 88
5.1　緒言 88
5.2　実験方法 90
5.2.1　使用試薬と装置 90
5.2.2　測定方法 90
5.3　結果と考察 92
5.3.1　電位の印加に伴うスペクトル変化 92
5.3.2　検量線の作成 95
5.3.3　電極応答のキャラクタリゼーション 96
5.4　まとめ 98
5.5　参考文献 99
第 6 章　総括 102

第1章　緒言

1.1　はじめに

水は全ての生命の源である。地球表層における天然水の総量は，約 14 億 km^3 であり，そのうち 96.5%が海水，残り 3.5%が雪氷水，地下水，永久凍土中の氷，湖沼水，土壌水，水蒸気，河川水と見積もられている [1,2]。このうち，人間活動に利用できる河川水や地下水，湖沼水は地球表層水全体のわずか 0.04%，56 万 km^3 である。水は，固体，液体，気体の三態をとりながら自然界を循環し，この太古から続くサイクルは，全ての生命を支える重要な基盤である。現在，人間が利用する水は農業用水，工業用水，生活用水に分類され，日本における例では，それぞれの利用割合はおよそ 68%，14%，18%となる。人間の活動に水は欠かせず，人類は環境水と密接に関わりながら発展してきた。

近代都市の水環境問題は，人口の爆発的増加をもたらした 18 世紀半ばから 19 世紀にかけたヨーロッパでの産業革命から始まった。下水道が未発達であった当時，糞尿は河川へ流されており，不衛生な水環境がコレラを急速に蔓延させたと言われている [3]。重化学工業が急速に発展した 1950～1960 年代は，化学物質の排出による人為的な水環境問題が多発した。栃木県渡良瀬川流域での足尾銅山鉱毒事件や，熊本件水俣湾，新潟県阿賀野川流域での有機水銀による水俣病の発生，富山県神通川流域でのカドミウムによるイタイイタイ病の発生，宮崎県の土呂久鉱山での土呂久鉱毒事件といった重大な問題が引き起こされた。一方，ヨーロッパでは，都市や工場から排出した窒素酸化物や硫黄酸化物によって酸性雨が発生し，森林への被害が問題となった。公害を中心とした環境問題の多くは，発生源と被害が局所的であったことから，原因の特定と削減によって解決に導かれてきた。

21 世紀に入り，地球環境問題がより深刻化した。地球環境問題は，国境や地域を越境して拡大する問題とされる。特に地球温暖化は，気温や海水温の上昇が海面上昇や凍土の融解など様々な影響をもたらしている。他の地球環境問題として，東アジアで拡大し続ける酸性雨や砂漠化，水質とは直接関係を持たないが，オゾン層の破壊や熱帯林の減少などが挙げられる。また，2011 年に発生

した東日本大震災に伴う福島第一原発事故では，放出された放射性物質による水環境への影響が懸念されている。これらの地球環境問題は，様々な問題や利害が複雑に絡み合っており，影響が広域にわたることから，根本的な解決が困難である。そこで，今日の環境科学の役割は，幅広い学問分野の知識と，様々な環境の情報をもって総合的な環境アセスメントを行うことであると言える。

1.2 水質評価と分光学的分析法

水質評価に分光分析法は不可欠である。現在，化学的な水質評価試験の大部分は分光分析法に基づいており，例として，JIS の工場排水試験法 K 0102 では約 7 割が分光分析法によって占められる[3)]。まず，代表的な分光分析法として紫外可視吸光光度法, 原子吸光光度法, ICP 発光分光法がよく知られている。また，フーリエ変換赤外分光法や蛍光分光法，ラマン分光法もよく知られており，高速液体クロマトグラフィーでは紫外可視及び蛍光検出器が，ガスクロマトグラフィーでは炎光検出器が分光検出器でよく使用される。他にも，X 線回折法や蛍光 X 線分析法，核磁気共鳴法（NMR）なども分光分析法の一種に分類される[4)]。分光分析法は，17 世紀，太陽光をプリズムによって 7 色に分光したニュートンの人類初の分光実験に始まり，光源，分光器，検出器の発展を経て化学と共に進歩を続けてきた。

1.3 本研究の目的

本論文では，環境水質の評価を目的としたいくつかの新しい分光学的分析法の開発と応用について報告する。

第 2 章では，汎用性の高い分光学的分析法である吸光光度法に膜濃縮と前処理による選択性の向上を組み合わせたヒ素の新規簡易分析法の開発について記述した。ヒ素は，国内の水道水質基準や WHO 飲料水基準において 0.01 mg/L 以下に規制されている。ヒ素による環境汚染は世界各地で見られ，バングラデシュやインドの西ベンガル州などにおいて飲用されている地下水の汚染が特に深刻である。そのため，簡便かつ高感度なヒ素の分析法の開発が望まれている。

そこで，本章では，簡便迅速で低コストなヒ素の吸光光度法であるモリブデンブルー法に着目した。しかし，この手法は測定感度が低く飲料水基準レベルの測定が困難である。そこで，モリブデンブルー陰イオンを陽イオン界面活性剤とのイオン会合体としてメンブランフィルター上に捕集し，フィルターごと少量の有機溶媒に溶解することで高感度化を図った。一方，モリブデンブルー法はヒ素と同じ条件で呈色するリンによって正の妨害を受ける。そこで，リン酸イオンと高い親和性を持つ炭酸カルシウムに着目し，試料に含まれるリンを測定前にカラム通液処理によって除去する方法について検討した。また，この方法を更に発展させ，より簡易的に現場で分析できる目視法を開発した。この方法では，メンブランフィルターに捕集したモリブデンブルーの色の濃淡からヒ素の濃度をより簡便に測定する。これらの方法は，その簡便さと感度から環境水中ヒ素のモニタリングに有用であり，様々な地域での利用が期待できる。

一方，より正確に環境水質を評価する場合，リアルタイムに連続的な測定値を得ることが望ましいと考えた。そこで，センシング技術に焦点を当て，分光学的センサーである光ファイバーATR（全反射減衰）センサーに着目した。この手法を用いて，地熱水から生成するスケールを遠隔地からリアルタイムに測定可能なセンサーを開発し，第 3 章で論じている。地熱発電をはじめとした地熱利用において，配管や設備へのスケール生成は，熱交換効率や流量の低下を引き起こすことから，深刻な問題になっている。現在，スケールの生成を評価する手法としては，視認や超音波，放射線の照射などが用いられているが，コストや簡便性，感度などに課題を残している。そこで，炭酸カルシウム及びシリカスケール生成を評価する新規光ファイバーセンサーの開発を試みた。光ファイバーの光導波路であるコアを露出させてセンシング領域とし，スケール生成に伴う伝播光強度の変化を検出した。伝播光強度は，光ファイバーのコア上に析出したスケールの屈折率によって変化することから，スケールのモニタリングが可能となる。このセンサーは，より軽量，安価，高感度であり，遠隔地からスケール生成の情報をリアルタイムに得られる利点があるため，革新的な評価手法となり得る。

また，このセンサーを用いて溶媒抽出を必要としない簡便な陰イオン性界面活性剤の定量法を開発し，第 4 章に記述した。現在，陰イオン界面活性剤を定

量する公定法は，溶媒抽出を必須とし，有機溶媒の使用に伴う健康や環境への影響，測定操作の煩雑さといった点に問題がある。そこで，光ファイバーATR手法を利用し，コア表面の電荷への分配に着目した。光ファイバーATR 手法における検出場は，露出したコアから厚さ数百 μm にあるため，その分配はシリカコアの負電荷に強く影響を受ける。実験では，正電荷を持つエチルバイオレットの吸着に起因する吸光度を測定し，陰イオン界面活性剤とのイオン会合体の生成に伴って減少する吸光度から陰イオン界面活性剤を定量した。この手法は，公定法と比較してはるかに簡便であり，溶媒抽出を必要としないことから迅速でもある。

最後に，光ファイバーを利用した分光電気化学センサーを開発した結果を第 5 章で報告する。分光電気化学分析は，光化学測定と電気化学測定の情報が同時に得られる，二元の選択性を有した分析法である。しかし，電気化学的な反応領域に対する光路長の短さが，感度不足の原因となっている。そこで，光路長を自由に設定できる光ファイバーATR 手法を応用した分光電気化学的重金属センサーを開発した。光ファイバーセンサーにインジウムスズ酸化物を被覆して電極とし，重金属のストリッピングボルタンメトリーを行うことで電極応答と光応答に起因する二元の選択性が得られる。また，インジウムスズ酸化物のような無機酸化物を光導波路に被覆すると一定以上の膜厚で Lossy mode 共鳴と呼ばれる光の減衰が発生することを見出した。重金属の電気化学的な還元に伴う光ファイバー表面への被覆によってこの減衰波長がシフトすることを利用した重金属の検出を試み，その応答に関する解析を行った。

1.4 参考文献

1) 不破敬一郎, 森田昌敏, *地球環境ハンドブック*, 第 2 版, 朝倉書店, 東京都, **2002**
2) 日本分析化学会北海道支部, *水の分析*, 第 5 版, 田中　俊逸, 田村　紘基, 都築　俊文, 工藤　英博, 鈴木　智宏, 笹木　圭子, 株式会社化学同人, 東京都, **2005**
3) 日本工業標準調査会, *JIS K 0102*, **2013**
4) 社団法人日本化学会, *実験化学講座　9 －物質の構造 I　分光　上－*, 第 5 版, 丸善株式会社, 東京都, **2005**

第2章　メンブランフィルターを利用する地下水中ヒ素の吸光光度法及び目視定量法の開発

2.1　緒言

ヒ素は，原子量 74.92，原子価，－3，3，5 の元素であり，その毒性がよく知られている。古くから毒物として用いられてきた歴史があり，日本では特に 1955 年の森永ヒ素ミルク事件や 1998 年の和歌山カレー事件などがよく知られている。

ヒ素は様々な化学形態を持ち，その形態によって毒性が全く異なる。まず，無機態のヒ素として亜ヒ酸とヒ酸がある。亜ヒ酸（H_3AsO_3, As_2O_3）の急性毒性 LD_{50}（マウス）は 15 mg/kg であり，一方，ヒ酸（H_3AsO_4, As_2O_5）の LD_{50} は 48 mg/kg と亜ヒ酸と比較して高い数値が報告されている [1)]。有機態のヒ素は様々な形態を持つが，そのほとんどが無機態ヒ素に比べて低い毒性を持つ。一般的な有機態ヒ素として，モノメチルアルソン酸（MMA），ジメチルアルシン酸（DMA），トリメチルアルシン（TMA）があり，これらはヒ酸のヒドロキシ基がそれぞれの数だけメチル基に置き換わった構造である。報告されている LD_{50}（マウス）は MMA で 1800 mg/kg，DMA で 1200 mg/kg TMA で 10600 mg/kg となっており，無機態ヒ素と比較して毒性が非常に低いことを示している [2)]。

ヒ素は，形態によって高い毒性を示すため，飲料水中の存在量は厳しく規制されている。WHO（世界保健機関）によるヒ素の飲料水基準が 1993 年に改正され，0.05 mg/L から 0.01 mg/L に強化された。日本でも，そのガイドラインを踏まえる形で，同年に水道水質基準が 0.05 から 0.01 mg/L に改定され，他の多くの国々も同様に従っている。しかし，中国，バングラデシュ，ネパール，アルゼンチンやメキシコなどのヒ素汚染が深刻な国々では，未だ 0.05 mg/L を基準としている [3)]。

2.1.1　　ヒ素による飲料水の汚染

世界中で最も深刻なヒ素汚染による被害が見られる地域は，インド，バングラデシュに位置するベンガル地方である[3-5]。この地域では，ヒ素を含むヒマラヤの鉱脈がガンジス川によって侵食運搬され，長年に渡って堆積したため，ほとんどの地層にヒ素が多く含まれている。この地層から，地下水に大量のヒ素が溶出し，結果としてそれを飲料水としている多くの住民に健康被害が見られている。しかし，地層から地下水へ溶出した原因は人為的であり，「緑の革命」にあると言われている[7]。

「緑の革命」は，1960 年代にインドやバングラデシュで行われた食糧増産政策である。アメリカの近代農業をモデルにしており，品種改良，大量の化学肥料，十分な灌漑の三本柱で推し進められた。この大量の化学肥料が灌漑水によって地下水に混ざり，繁殖したバクテリアが地下水を還元的雰囲気とし，ヒ素を含む鉄鉱石を還元溶解した。そのために地下水中に多くのヒ素が溶出したと言われている。また，発展途上国であるバングラデシュでは，経済的理由から 1970 年代ほとんど衛生的な水が使われておらず，河川水や池水が飲用されていた。そこで，ユニセフなどの国際的な援助によって，衛生的な地下水を供給できる菅井戸が多く設置された。この菅井戸から得る飲用水はヒ素を多く含み，健康被害の原因になっている一方で，衛生的であることから感染症による死者を減らす結果となっている。これらのことが，ヒ素汚染問題をより複雑にしており，他の国に比べて解決の糸口がつかめない理由である。そのため，これまで世界中でこの件に関わるヒ素処理に関して膨大な数の研究結果が報告されてきた[2]。よって，ヒ素の汚染状況の把握と，解決に向けた検討と実践のための，ヒ素のモニタリングは重要な役割を担っている。

2.1.2　　ヒ素の分析法

水環境中のヒ素分析の公定法として，ジエチルジチオカルバミド酸銀法（Ag-DDTC 法），水素化物発生原子吸光法，水素化物発生 ICP-AES 法がある。Ag-DDTC 法では，まず，ヒ素を塩酸酸性中で亜鉛によって還元，水素化ヒ素（アルシン，AsH_3）を発生させる。次に，ジエチルジチオカルバミド酸銀を含むブルシンークロロホルム中に通すことで赤紫に呈色させ，この吸光度を測定する。この反応では，可溶性の錯体又はコロイド性の銀が生成すると言われている [8]。低コストな測定が可能であり，還元気化法のため選択性が高いことから，ヒ素分析の公定法として採用されている [9]。しかし，煩雑な操作で特殊な器具を用い，１試料の測定に１時間以上を要する。そして，感度が低く，環境基準や水道水質基準である 0.01 mg/L の測定を行うには，鉄共沈による濃縮操作を必要とする。

水素化物発生原子吸光法，水素化物発生 ICP-AES 法は，Ag-DDTC 法と同様に還元剤でアルシンを発生させ，各装置に導入することで高感度に測定する公定法である。近年，還元剤としては，亜鉛や塩化スズに比べて還元力が強いこと，純度が高いことから水素化ホウ素ナトリウムがよく用いられている。原子吸光法では，発生したアルシンを石英セルに通しながらフレームによって原子化し，励起波長である 193.7 nm などの吸光を検出する。ICP 法では誘導結合プラズマ中にアルシンを噴霧し，193.7 nm の発光を検出する。還元気化と元素分析による高選択性かつ高感度な検出を可能にすることから，これらの方法は，ヒ素の分析法として最もよく用いられている。しかし，設備コストやガスなどのランニングコストが問題になり，バングラデシュなどの地域での運用は厳しい。

2.1.3　　ヒ素の現場分析法

バングラデシュやインドのような広大なフィールドを対象とする際，より簡便で迅速な現場測定であることが望ましい。特に，ヒ素は酸化状態が pH や酸化還元電位に敏感であるため，サンプリング後の輸送中に形態が変化し，正確な形態別濃度が得難いことが知られている [10)]。また，その地域の人間が飲用する地下水を評価するためには特別なトレーニングを必要としない，より簡便なスクリーニングが重要である。

現在，最も使用されているヒ素の現場分析法は，グートツァイト法であり，フィールドキットという名称で知られている。この方法は，現場にてヒ素を還元してアルシンとし，臭化第二水銀を含むろ紙片と反応させて，黄色から黄褐色への変化を標準色列と比較しながら目視で判定する。迅速で，選択性が高い一方で，いくつかの問題が指摘されている。まず，感度と精度が低く，検出限界が 0.01 mg/L であることから，基準値の 0.01 mg/L を正確に定量することが難しい [11)]。また，現場測定の過程で発生するアルシンが測定者の健康に影響することが Hussam らに指摘されている [12)]。現在，水銀に関する水俣条約をはじめとした水銀を使用した製品の使用を禁止する世界的な取り組みの中で，臭化第二水銀を使用するこの方法は望ましくない。

そこで，現在これらの問題を改善した新規現場分析法の研究例として，モリブデンを担持したキレート樹脂，CdTe 量子ドット，キレート剤を含浸させたメンブランフィルターや，改善されたフィールドキットなどを用いた様々な報告がされている [13-19)]。一方で，これらの中でも安全性や簡便性，低コスト，高選択性を満たす報告は少ない。また，前述のようにヒ素は形態によって毒性が異なる。そのため，飲用水のヒ素リスクをより正確に評価するためには，形態別にスクリーニングできる手法であることが望ましい。前項で述べた Ag-DDTC 法，原子吸光法や ICP 法やフィールドキットは，全ヒ素測定の手法であるため，形態別分析には特別な操作が必要となる。

2.1.4　　モリブデンブルー法と問題点

モリブデンブルー法は古くから，リン，ヒ素（V），ケイ素の分析に用いられてきた吸光光度法である[20]。1920 年にリン，ヒ素が青色を示す反応が見出されてから，モリブデンブルー法として確立され，現在もリンとケイ酸測定の公定法となっている[21,22]。

モリブデンブルー法は，酸性条件においてモリブデン酸がリン酸やヒ酸などを取り込みながら重縮合して無機の高分子を生成する反応に基づいている。これにより生成される高分子は，ヘテロポリ酸と呼ばれ，Keggin 型錯体の構造をとるアニオンである[23]。ヘテロポリ酸アニオンはモリブデンイエローと呼ばれ，黄色の吸光を示すことから，モリブデンイエロー吸光光度法としても用いられている。このヘテロポリ酸のモリブデンの一部を 6 価から 5 価に還元すると，ヘテロポリ酸が非常に濃い青色を示すため，より高い感度で選択性の高い波長にて吸光度を測定することができる。また，アンチモンが共存することでモリブデンの一部がアンチモンと置き換わり，感度が増大することが知られている[24]。

モリブデンブルー法では，還元剤と混合したモリブデン呈色試薬を試料に添加し，吸光度を測定する。そのため，非常に簡便であり，低コストな測定が可能である。しかし，環境水のヒ素分析に用いる際，二つの重大な問題点がある。一つ目が共存するリンによる妨害である。共存するリンやケイ素などもヘテロポリ酸及びモリブデンブルーを生成するため，正の妨害を示す。特に，リンはヒ素と同じ条件で呈色し，環境中においてもヒ素より高濃度で存在することが多いため，ヒ素の測定を強く妨害することが知られている。もう一つの問題点は，測定感度が ppm オーダーであるため，飲料水や環境基準レベルの測定に適用できないことである。

2.1.5　　炭酸カルシウム用いた共存リンの除去

リンによる妨害の影響を除去するために，試料の前処理に着目した。リンを除去する前処理については共沈濃縮法としてこれまで多くの報告がされており，

水酸化マグネシウム共沈法[25]，水酸化第二鉄共沈法[26]，水酸化アルミニウム共沈法[27]，炭酸カルシウム共沈法[28]などがある。本研究では，コスト面や扱いやすさで有利な炭酸カルシウムに着目し，より簡便な吸着剤として用いた。吸着剤としての炭酸カルシウムとリンの反応については，澤田らによってカルサイト[29,30]，バテライト[31]などの結晶構造ごとに詳細な検討が行われている。また，炭酸カルシウムはヒ素（V）を同様に吸着することも知られており[32]，吸着剤としての性質，性能も評価されている[33,34]。このため，試料中のヒ素（V）とリンを炭酸カルシウム前処理によって除去することで，ヒ素（III)の分析が可能となる。また，あらかじめヒ素（V）をヒ素（III）に還元することによって無機態総ヒ素が測定でき，無機ヒ素の形態別分析が可能である。

2.1.6　メンブランフィルターを用いた高感度化

モリブデンブルー法の高感度化として，膜捕集によるリンーモリブデンブルー法が田口らによって報告されている[35,36]。これはリンーモリブデンブルーアニオンを陽イオン界面活性剤とのイオン会合体としてメンブランフィルターに捕集する方法である。ここで使用されているメンブランフィルターは有機溶媒に対して可溶であるため，試料水よりも少量の有機溶媒によって溶解し吸光度を測定することで ppb オーダーの高感度・簡易定量を達成している。

Matsubara らは，ヒ素ーモリブデン酸とマラカイトグリーンをイオン会合体とし，膜捕集することでヒ素を高感度に定量する方法を開発した[37]。一方で，この方法は，ヒ素とリンの共存した試料の吸光度を測定し，ヒ素を還元した試料のリンのみの測定値を差し引くことに基づいている。前述のように，リンはヒ素に比べて環境中で高濃度に存在することから，誤差の影響を強く受けることが考えられる。また，この方法では，マラカイトグリーンの色素を利用した間接的なヒ素濃度を検出している。一方，波多らは，ヒ素ーモリブデンイエローを陽イオン界面活性剤とのイオン会合体として膜捕集し，ICP-AES 法及び黒鉛炉原子吸光法での高感度化に達成している[38,39]。また，ヒ素モリブデンブルー法の高感度化として，Morita らはヒ素ーモリブデン酸をエチルバイオレットとのイオン会合体とし，コロイド化させて吸光度を測定する手法を開発した[40,41]。

これは，簡便で高い感度を持つ一方で，エチルバイオレットによる間接的な検出であり，呈色が不安定である傾向が見られた。

2.1.7　　ヒ素ーモリブデンブルー膜捕集法の目視分析への応用

モリブデンブルー法によってヒ素は青色を示し，膜捕集法によって青色のモリブデンブルーを含むイオン会合体はメンブランフィルター上に捕集される。そのため，このメンブランフィルター上の青色の濃さはヒ素濃度を反映することが期待できる。そこで，あらかじめ既知濃度の色の強度から標準色列を作成し，試料における色の強度を目視によって比色することで，濃度を判定することができると考えた。このようにメンブランフィルター上に有色の成分を捕集し，色の濃さによって濃度を比色判定する方法は，リン[42]，ニッケル[43]，アンチモン[44]，六価クロム[45]，マンガン[46]，ホルムアルデヒド[47]，尿タンパク質[48]などに用いられている。この方法によって，現場にて分析機器を用いずに，より簡便，低コストで高感度な測定が可能になると考えた。

2.1.8　　本章における研究目的

本章では，モリブデンブルー法と膜捕集による濃縮法を組み合わせた，地下水中ヒ素定量のための高感度簡易分析法について記述する。それぞれ添加する試薬の最適条件を検討し，共存イオンの影響や測定誤差を評価した。また，妨害となる共存リンを除去するために，炭酸カルシウムを充填したカラムによる前処理を検討した。

一方で，この成果をより簡便に現場でヒ素定量を可能とする目視法に応用した。濃縮とリン除去のための専用の装置を作製し，フィルターの素材や孔径など，測定条件を最適化した。標準色列を作製して読み取り試験を実施し，正確さについての評価とした。

これらの方法を，実際の地下水のヒ素分析に応用し添加回収試験を行った。目視法では，バングラデシュでサンプリングされた井戸水についても検討を行った。

2.2 実験方法

2.2.1 使用試薬と器具

モリブデン酸アンモニウム四水和物 6 g，酒石酸アンチモニルカリウム 0.24 g を 2.9 M の硫酸で溶解しモリブデン酸溶液とした。ヒ素（III）の測定の場合は，酸化処理に硫酸を添加することから，硫酸濃度を 2.2 M とした。1.35 g の硫酸ヒドラジンを 100 mL の水に溶かし，モリブデン酸還元試薬とした。混合呈色試薬は，50 mL の呈色試薬に対して 10 mL の還元試薬を添加し，よく混合して 20 分以内に使用した。臭化 *n*-ドデシルトリメチルアンモニウム（C_{12}TMAB）溶液は，0.2 g の C_{12}TMAB を 250 mL の水に溶解して調製した。その後，2 mL の 6.5 %塩化アルミニウム溶液を加え，pH を 8.5 に調整して 25 分間の撹拌後，水酸化アルミニウムをろ別し，リン除去のための精製処理を行った [49]。炭酸カルシウムは関東化学から購入した 12-15 μm の粒径のものを使用した。全ての試薬は高純度のものを使用し，水は 18.2 MΩ・cm の超純水を使用した。

分光光度計は日立ハイテク製の U-2000A 型を使用し，原子吸光光度計は Varian 製の SpectrAA-55B 及び VGA-77 水素化物発生装置を用いた。吸光光度法では，アドバンテック製のセルロース混合エステルタイプのメンブランフィルター（孔径 0.45 μm，直径 25 mm）を用いた。リンの除去装置について概略図を Figure 2-1 に示す。炭酸カルシウムカラムは，ポリプロピレンのシリンジに炭酸カルシウムを充填して作製し，ガラス繊維ろ紙を挟むことで微小粒子の流出を防いだ。

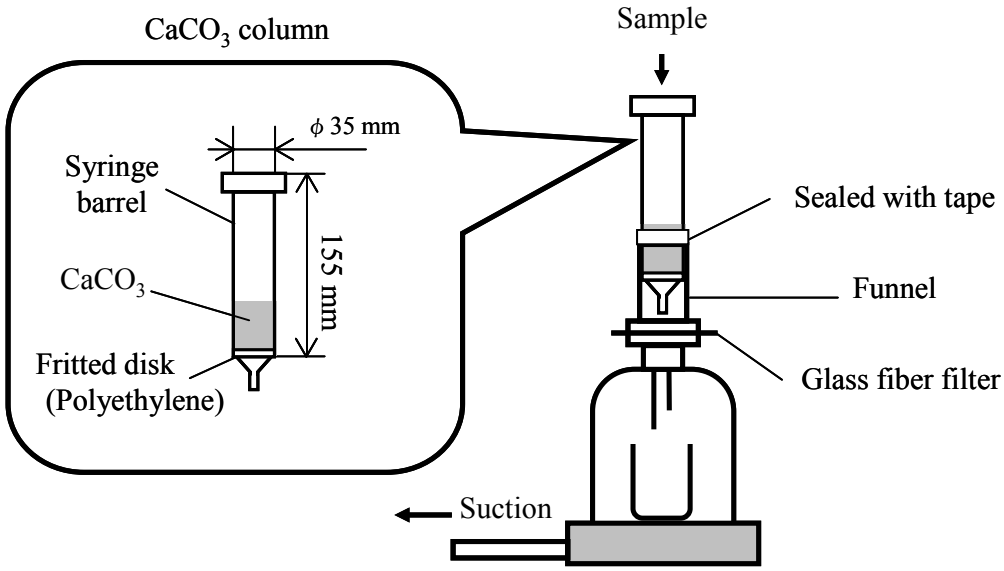


Figure 2-1　炭酸カルシウムによるリン除去装置の概略図

目視分析では，呈色したフィルターをキヤノン製のCanoScan 5000スキャナーでコンピュータに画像として取り込んだ。現場測定のために使用した装置の概略図をFigure 2-2に示した。図のAでは，リン除去のためのカートリッジとその構成を示した。SUPELCO製の小型カートリッジ（φ13 mm, 長さ49 mm）に炭酸カルシウムを充填し，リン除去カートリッジとした。図のBは，小型の膜濃縮装置である。シリンジから，コネクターを介して直径5 mmのメンブランフィルターに，膜濃縮が可能となる。これは，株式会社共立理化学研究所から購入した。メンブランフィルターはアドバンテック製のセルロース混合エステル，セルロースアセテート，ポリエーテルスルホン，Pall Life Science製のナイロン 6,6について検討した。

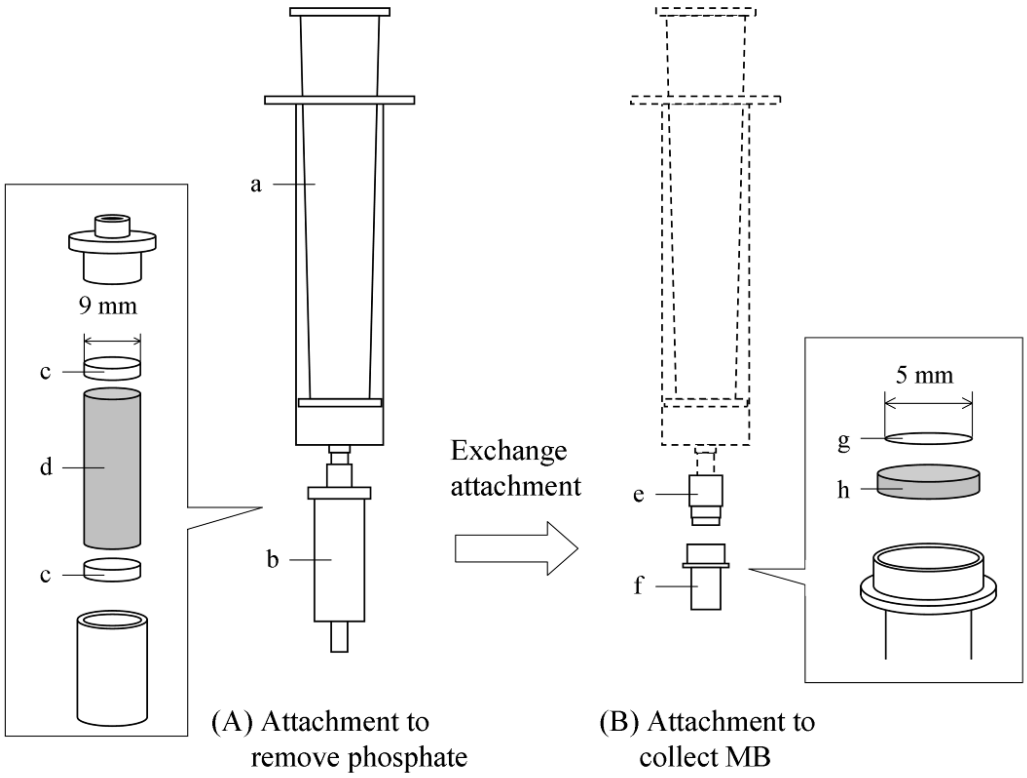


Figure 2-2 目視法のための測定装置（A）リン処理装置,（B）膜捕集のフィルターホルダー　a: ポリプロピレンシリンジ，　b: ポリプロピレンカートリッジ，　c: フリットディスク，　d: 炭酸カルシウム粉末，　e: ポリプロピレン中空コネクター; f: メンブランフィルターホルダー，g: メンブランフィルター，　h: 焼結ベース材

2.2.2　　確立した実験操作－吸光光度法

炭酸カルシウムによるリン及びヒ素（V）の除去

ヒ素が 0.5 μg 以上含まれる試料を 100 mL 分取し，0.1 M の塩化カルシウム溶液を 1 mL 添加した。その後, 炭酸カルシウムカラムに通液し，リン及びヒ素（V）を除去した。5 mL の 0.1 M 塩化カルシウム溶液をカラムに流し，残存する水に含まれるヒ素（III）を試料へ移した。

吸光光度法によるヒ素（III）の測定

試料に 2 mL の 2.5 M 硫酸を加えた後, 0.3 %の過マンガン酸カリウム溶液を呈色するまで滴下し，5 分間静置してヒ素（III）をヒ素（V）へ酸化した。モリブデン酸と硫酸ヒドラジンの混合呈色試薬を 8 mL 加え, 15 分間静置してヒ素をモリブデンブルーへ呈色させた。その後，1 mL の C_{12}TMAB 溶液を加えイオン会合体とし，ろ過によってメンブランフィルターに捕集した。2 mL の 2-メトキシエタノールによってフィルターごと溶解し，吸光度を測定した。

吸光光度法による全量無機ヒ素の測定

100 mL の試料に 2 mL の 2.5 M 硫酸を加え，0.05 mL の 0.08 M チオ硫酸ナトリウム溶液を加えた。溶液を煮沸してヒ素（V）をヒ素（III）に還元し，アンモニア水で中和した。その後，前述の手順でリンを除去し，ヒ素（III）を測定した。ヒ素（V）は全量無機ヒ素濃度からヒ素（III）濃度を差し引いて算出した。

高濃度の鉄が含まれる環境水への応用

試料に鉄が含まれると，炭酸カルシウムに茶色の水酸化鉄を生じ，ヒ素（III）を吸着するため, 鉄のマスキングが必要となる。ヒ素を 0.5 μg 以下，鉄を 0.1 mg 以下含む試料を 100 mL 分取し，10 mg/L の Na_2HPO_4 溶液を 1 mL 添加しリン酸鉄としてマスキングした。その後，試料を中和し，ヒ素（III）及び全量ヒ素を測定した。

2.2.3　　確立した実験操作－目視法

炭酸カルシウムによるリン及びヒ素（V）の除去

ヒ素を 0.05 μg 含む試料をシリンジに 10 mL 分取し, 0.1 mL の 0.1 M 塩化カル

シウム溶液を加え，炭酸カルシウムカートリッジでリン及びヒ素（V）を除去した。

目視によるヒ素（III）の測定

炭酸カルシウムカートリッジをメンブランフィルターホルダーに交換し，試料に 2.5 M 硫酸を 0.2 mL 加えた。0.3%の過マンガン酸カリウム溶液を呈色するまで滴下し，2 分間放置することでヒ素（III）をヒ素（V）へ酸化した。0.9 mL の混合呈色試薬を加え 15 分放置してモリブデンブルーを生成させた。100 μL の C_{12}TMAB 溶液を加えイオン会合体とし，シリンジを加圧してフィルターへ捕集した。呈色したフィルターを標準色列と比較し，濃度を判定した。

目視による全量無機ヒ素の測定

10 mL の試料に 0.2 mL の 2.5 M 硫酸を加え，0.08 mL の 0.08 M チオ硫酸ナトリウムを加えた。15 分放置してヒ素（V）をヒ素（III）に還元し，アンモニア水で中和した。その後，前述の手順でリンを除去し，ヒ素（III）を測定した。

高濃度の鉄が含まれる環境水への応用

ヒ素を 0.05 μg 以下，鉄を 0.01 mg 以下含む試料を 10 mL 分取し，10 mg/L の Na_2HPO_4 溶液を 0.1 mL 添加しリン酸鉄としてマスキングした。その後，試料を中和し，ヒ素（III）及び全量ヒ素を測定した。

2.3　結果と考察－吸光光度法

2.3.1　混合呈色試薬における還元剤の影響

ヒ素モリブデンブルーでは，モリブデン酸濃度や還元剤の濃度が呈色に対して強く影響することから，これまでいつくかの還元剤が用いられてきた [50,51]。本実験では，L-アスコルビン酸と硫酸ヒドラジンを還元剤として用いた。まず，リン公定法で利用されている 0.41 M の L-アスコルビン酸と 12 mM のモリブデン酸を用いた場合，吸光度が上昇して一定値に達するまで 140 分を要した。これは，ヒ素の重合がリンに比べて遅いことが原因だと考えられる。次に，種々の濃度の硫酸ヒドラジンについて検討の結果を Figure 2-3 に示した。1.3 mM の硫酸ヒドラジンを用いた場合（線 b），吸光度は 10 分で一定値に達した。それ以上の濃度では，吸光度が上昇して安定するまでに 20 分を要した。そこで，1.3 mM の硫酸ヒドラジン濃度と 15 分の静置時間を最適条件とした。

また，呈色試薬は還元剤との混合から時間経過によって吸光度の減少をもたらすことから，調製から 20 分以内に使用した。20 分以内では，測定誤差が 1% 以内であった。

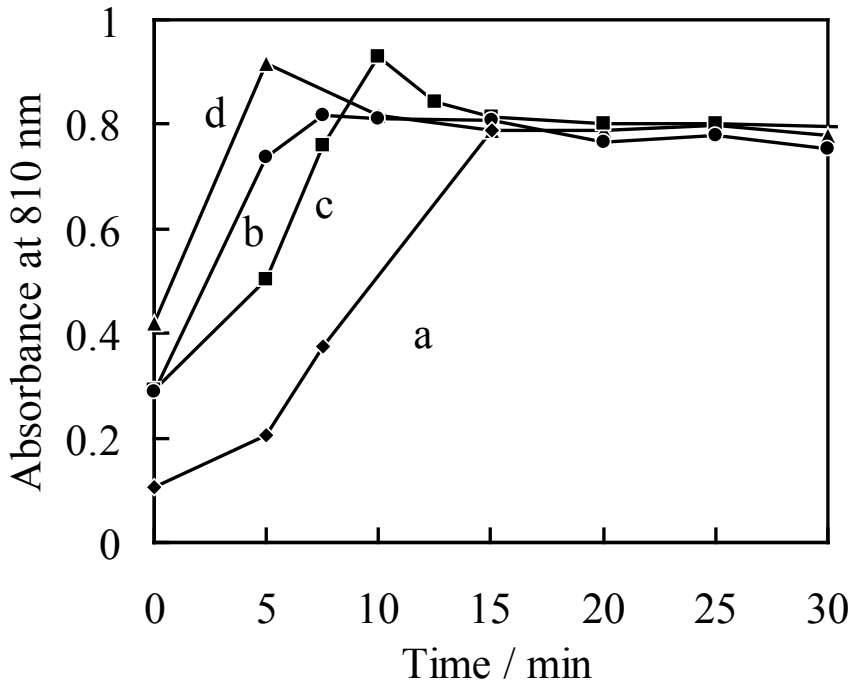


Figure 2-3 モリブデンブルーの呈色に及ぼす硫酸ヒドラジンの影響，ヒ素（V）0.08 mg/L; モリブデン酸, 4.2 mM; 硫酸ヒドラジン (a) 0.43 mM, (b) 1.3 mM, (c) 1.7 mM, (d) 2.1 mM

2.3.2 吸収スペクトル

Figure 2-4 に 2-メトキシエタノール中でのヒ素モリブデンブルー及び試薬ブランクの吸収スペクトルを示す。極大吸収波長は 810 nm で見られ，本実験ではこの波長での測定値を使用した。

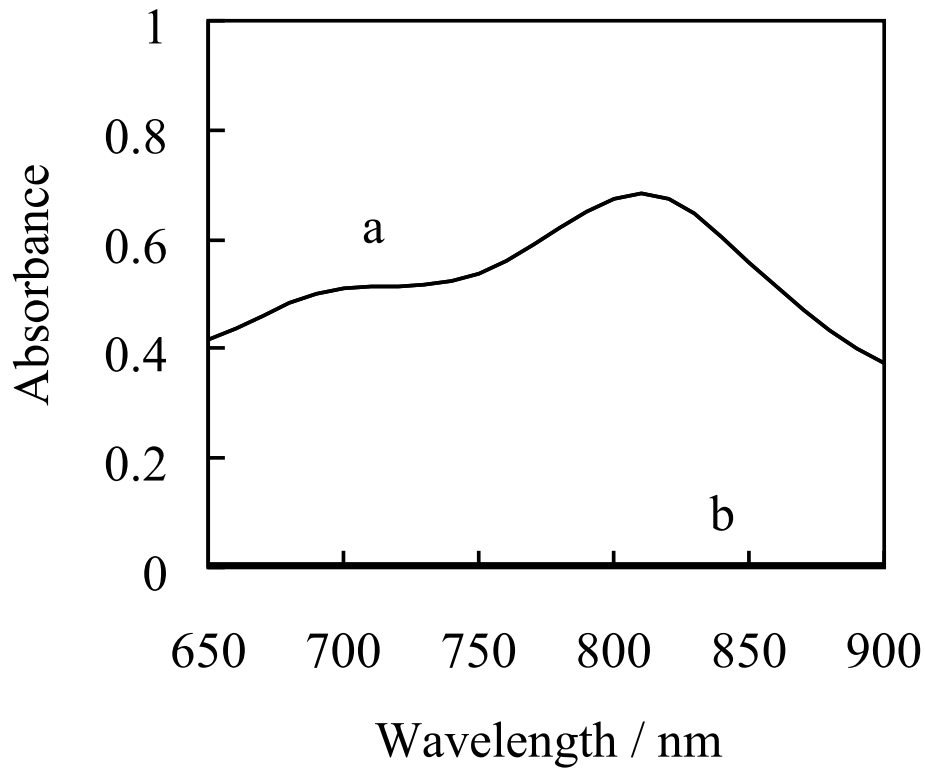


Figure 2-4　2-メトキシエタノールでのヒ素モリブデンブルーのスペクトル(a) ヒ素（V）; 0.08 mg/L, モリブデン酸; 4.2 mM, 硫酸ヒドラジン; 1.3 mM; (b) 試薬ブランク

また，C_{12}TMAB 濃度やメンブランフィルターの素材，孔径に関しては，先行研究であるリンのモリブデンブルー膜捕集の最適条件をそのまま用いた。

2.3.3　検量線と測定精度

検量線をヒ素（III）及びヒ素（V）において 5-100 μg/L の濃度範囲で作成した結果，相関係数は両方とも 0.999 であった。検出限界は 0.3 μg/L (3σ)であり，定量下限は 1.0 μg/L (10σ)であった。Table 2-1 に各濃度におけるヒ素の測定精度を相対標準偏差として示し，ヒ素（III）及びヒ素（V）の両方にて，全て 4%以下の精度で測定された。また，形態別に混合している場合でも 100%近い回収率が得られた。

Table 2-1 各濃度におけるヒ素の測定精度 (n=5)

Concentration of As ($\mu g\ L^{-1}$)		Absorbance at 810 nm	RSD (%)	Recovery (%)
As(V)	As(III)			
	5	0.036	3.6	
	10	0.076	2.9	
	40	0.333	3.1	
	80	0.677	1.3	
	100	0.889	1.2	
5		0.034	3.8	
10		0.073	2.9	
40		0.331	1.3	
80		0.685	1.2	
100		0.889	1.8	
20	80	0.903	1.7	102
50	50	0.905	0.5	102
80	20	0.934	1.5	105

2.3.4 炭酸カルシウムによる共存リンの除去

カルシウムイオン共存下における炭酸カルシウムカラムのリン除去性能を評価した。炭酸カルシウムの粒径は，処理効率・時間に直接影響し，一般的に，粒径の細かい粒子は処理効率を向上させる。しかし，6 μm の粒径の炭酸カルシウムを 10 g 充填した場合，カラムに目詰まりが見られ，溶液は流れなかった。一方，粒径 12-15 μm の炭酸カルシウムを充填した場合，5 分で通液が終了したため，この粒径を使用した。炭酸カルシウムによるリン除去に関して，カルシウムイオン濃度の影響を Figure 2-5 に示した。

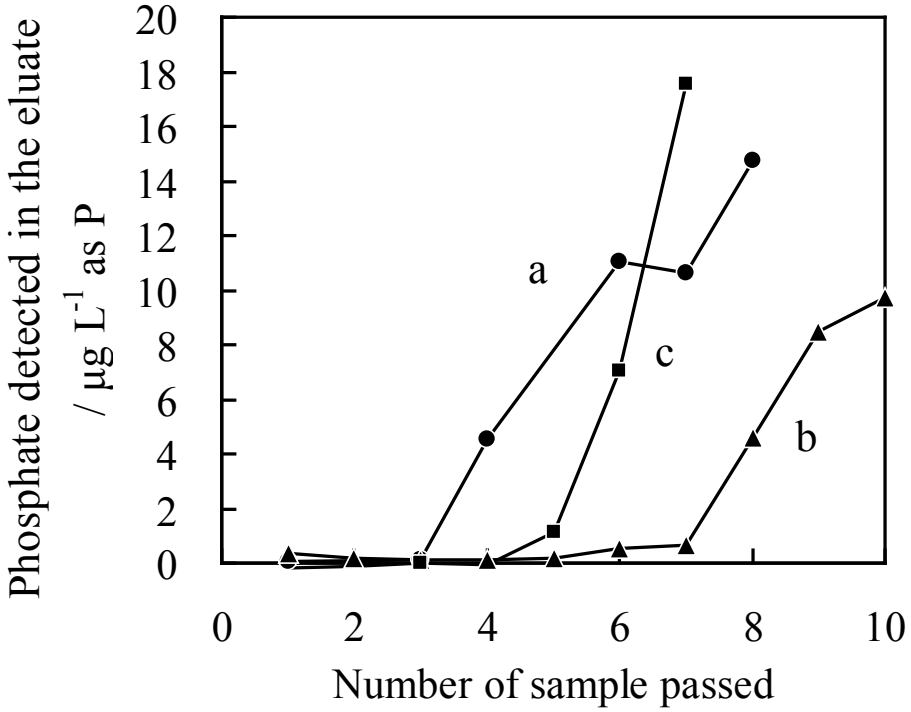


Figure 2-5　炭酸カルシウムによるリン除去への共存カルシウムイオンの影響, カルシウムイオン濃度(a) 0 M, (b) 0.001 M, (c) 0.01 M

まず，0.1 mg/L のリンと種々濃度の塩化カルシウムを含む溶液を調製した。これを 100 mL ずつ炭酸カルシウム充填カラムに通液し，溶出液中のリン濃度を，膜捕集法で測定した。カルシウムを含まない試料の場合，4 回目の通液から溶液中にリンが漏洩した。一方，0.001 M の場合，7 回までリン漏出は見られなかった。しかし，0.1 M では 6 回目でリン漏出が見られた。このことから，0.001 M のカルシウム濃度が最適だと判断した。

Suzuki らは，炭酸カルシウム表面におけるリンの吸着を以下の平衡で示しており [43]，共存するカルシウムイオンの増加が反応を促進することがわかる。

$$Ca^{2+} + HPO_4^{2-} \rightleftharpoons CaHPO_4 \quad \text{(on the surface of } CaCO_3\text{)} \qquad (1)$$

カルシウムと炭酸は炭酸カルシウムから放出され，加水分解によって反応の

界面で HCO_3^-が生成する。

$$CaCO_3(s) \rightleftharpoons Ca^{2+} + CO_3^{2-} \quad (2)$$

$$CO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + OH^- \quad (3)$$

ここで，放出された Ca^{2+}と OH^-は $CaHPO_4$ の生成を促進したと予想できる。しかし，カルシウム濃度が高過ぎた場合，式(2)の反応が進行せずに OH^-の放出が制限され，リン除去性能の向上とならなかったことが考えられる。

Table 2-2 に種々のリン濃度と 0.01 mg/L のヒ素の測定値と回収率を示す。この結果から，最大 0.2 mg/L のリンを含む全ての試料において，100%近い回収率が得られた。このことから，炭酸カルシウムカラムによって 0.2 mg/L までのリンの影響を受けずに 10 μg/L のヒ素を測定できることがわかった。

Table 2-2　0.01 mg/L のヒ素（V）測定に及ぼすリンの影響(n=3)

Concentration of phosphate (mg/L as P)	Absorbance at 810 nm	Recovery of As (%)
0	0.076 ± 0.002	
0.05	0.072 ± 0	95
0.07	0.076 ± 0.002	100
0.1	0.074 ± 0.003	97
0.2	0.071 ± 0.001	94

2.3.5　共存鉄イオンによる妨害の除去

バングラデシュなどの地域において，ヒ素に汚染されている地下水のほとんどは高濃度の鉄イオンを含んでおり，それは硫砒鉄鉱など多くの鉱物がヒ素と鉄を同時に含んでいるためである[52]。鉄は pH が中性付近から水酸化鉄のコロイドを形成し，これは同時にヒ素を三価，五価共に共沈するため，ヒ素（III）の

回収率を低下させることが予想される[3)]。ヒ素 0.1 mg/L の測定値に及ぼす鉄の影響を Figure 2-6 の線 a に示す。吸光度は 0.1 mg/L の鉄によって 50%程度に低下した。これは，カラム処理の際，炭酸カルシウム表面への鉄の沈殿生成によってヒ素（III）が共沈したためと考えられる。

そこで，試薬添加による鉄のマスキングについて検討した。まず鉄と安定な錯体を形成する EDTA をマスキング剤として用いたところ，鉄を含まない試料においても吸光度の低下が見られた。これは EDTA がヒ素－モリブデンブルーの生成に影響を与えたことが考えられる。

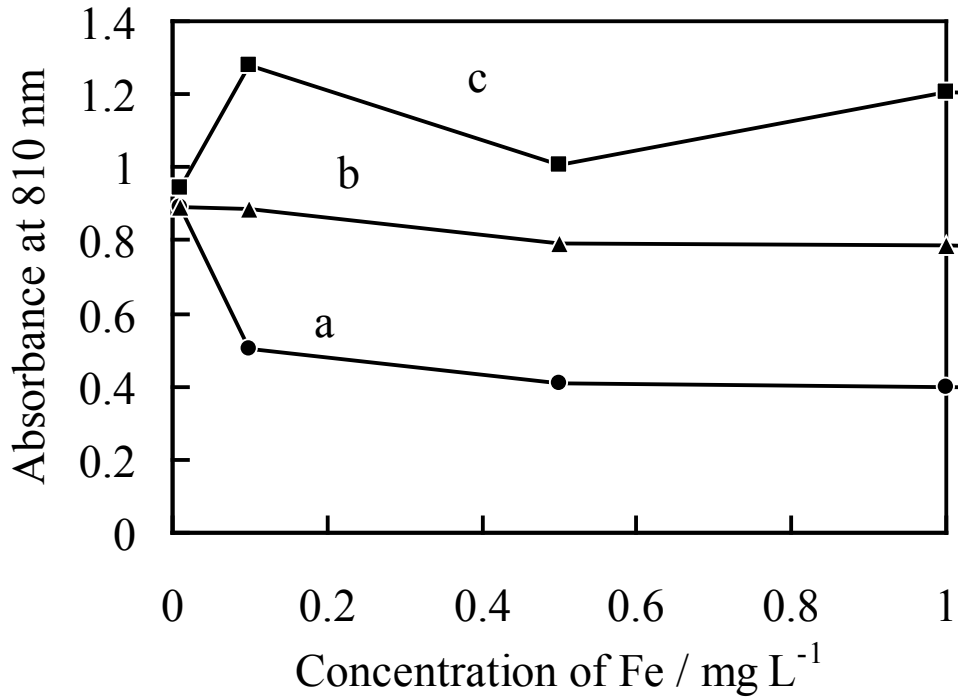


Figure 2-6　鉄の妨害に及ぼすリン添加の影響，ヒ素(III), 0.1 mg/L, (a) P 0 mg/L, (b) P 0.1 mg/L, (c) P 0.5 mg/L

次に，リンによるマスキングについて検討した。リンは，鉄（II）や鉄（III）と安定なリン酸鉄を形成することが知られている。酸性試料にリンを添加し，鉄のマスキングを行った結果を Figure 2-6 の線 b 及び c に示す。0.1 mg/L のリンによって吸光度の減少は抑えられ, 0.1 mg/L の鉄共存下でも定量的な回収が得られた。これは鉄がリンによってマスキングされ，過剰なリンは炭酸カルシウム

カラムによって除去されたためと考えられる。一方で，0.5 mg/L のリン共存下では，吸光度が正の誤差を与えており，カラムの処理許容量を超えたことが予想できる。

この条件で 0.1 mg/L の鉄共存下における 10 μg/L ヒ素を測定したところ，98%の回収率が得られた。また，0.5 から 1 mg/L では回収率は 88%となった。地下水中におけるヒ素は，一般的に鉄鉱物から溶出する。そのため，ヒ素の汚染レベルが 0.1 mg/L を超える場合，鉄の濃度は 10 mg/L を超えることが多い[53-55]。すなわち，鉄とヒ素の割合は 100 倍前後であると言える。そのため，高濃度の鉄を含む大部分の試料は，単純な希釈とリンによるマスキングによって影響を避けて測定できると判断した。

2.3.6 他の共存イオンの影響

ヒ素と同様にケイ酸やゲルマニウムがモリブデンブルーを形成することが知られている。しかし，ケイ酸 30 mg/L（SiO_2 として）共存下でヒ素を測定したところ，測定値への影響は見られなかった。ゲルマニウムは，モリブデン重合体を形成するために，本研究における最適条件に対して 6 倍のモリブデン酸濃度を必要とすることが報告されている[20]。また，いくつかの地点での地下水中のゲルマニウム濃度レベルは 10 ng/L から 10 μg/L 程度であることが知られている[56-58]。これらのことから，共存するゲルマニウムはヒ素の測定へ影響しないものと判断した。Table 2-3 にヒ素 0.1 mg/L の測定に対する共存イオンの影響を示す。共存イオンは，ヒ素による汚染が見られるベンガル地方での地下水の化学分析の結果を元に調製した[59-60]。この結果から，それぞれの化学種が共存下においても定量的な回収が得られることがわかった。

Table 2-3 ヒ素 0.1 mg/L の測定に対する共存イオンの影響 (n=3)

Ion	Added as	Concentration	Recovery
		(mg/L)	(%)
Na^+	NaCl	1000	106
K^+	KCl	1000	106
Ca^{2+}	$CaCl_2 \cdot 2H_2O$	200	104
Mg^{2+}	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	100	108
Mn^{2+}	$Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	100	106
NH_4^+	NH_4Cl	2700	100
Cl^-	NaCl	1550	106
NO_3^-	$Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	226	106
CO_3^-	Na_2CO_3	100	103
SO_4^{2-}	H_2SO_4	4800	100

2.3.7 実試料への応用

この確立した手法を，富山県の民家，富山大学の井水から得られた地下水のヒ素分析へ応用した。Table 2-4 に実試料を用いた無機態総ヒ素の測定と添加回収試験の結果を示す。添加前の試料中総ヒ素濃度は原子吸光及び水素化物発生装置（HG-AAS）を用いて測定した。その結果，富山大学井水及び富山市民家の井水のヒ素濃度は 0.3 μg/L (3σ)の検出限界以下となった。また，本法において測定したところ，1 μg/L の定量下限値以下となった。添加回収試験の結果からは，両方の試料において全ての濃度で定量的な回収が得られた。Table 2-5 にヒ素（III）について同様に検討した結果を示す。まず，富山大学井水において 10 μg/L ヒ素の回収率が 52 %となった。これは，富山大学における井水の使用の際，消毒のために添加されている次亜塩素酸が，添加されたヒ素（III）を酸化し，それがカラムに回収されたことによって起こったと考えられる。そこで，ヒ素を添加前にあらかじめ 0.08 M のチオ硫酸溶液を 0.05 mL 添加し，次亜塩素酸の活性を減少させた後に測定したところ，定量的な回収が得られた。これは他の濃度でも同様だった。富山市民家にて得られた地下水の場合は，チオ硫酸の添加なし

に全ての濃度において 100%近い回収率が得られた。これらの結果から，地下水に含まれる共存物質は測定値に影響しないことがわかった。

Table 2-4 実試料を用いた無機態総ヒ素の測定と添加回収試験の結果（n=3）

	As spiked		As found	Recovery of As spiked	HG-AAS
	As(III)	As(V)	As Total	As Total	
	μg L^{-1}	μg L^{-1}	μg L^{-1}	%	μg L^{-1}
University of Toyama	None	None	<1 [a]	-	<0.3 [b]
	5	5	12 ± 1.3	116 ± 11	
	15	15	27 ± 0.9	90 ± 3.3	
	25	25	55 ± 7.0	109 ± 13	
	40	40	74 ± 0.5	92 ± 0.7	
	50	50	92 ± 1.8	92 ± 1.9	
Toyama City	None	None	<1 [a]	-	<0.3 [b]
	5	5	12 ± 0.3	120 ± 2.3	
	15	15	27 ± 0.7	90 ± 2.6	
	25	25	46 ± 0.6	92 ± 1.4	
	40	40	71 ± 0.9	89 ± 1.2	
	50	50	91 ± 0.9	91 ± 1.0	

a. Lower than the quantitation limit (10 σ).

b. Lower than the detection limit (3 σ).

Table 2-5　実試料を用いたヒ素(III)の測定と添加回収試験の結果（n=3）

	As spiked		As found	Recovery of As spiked
	As(III)	As(V)	As(III)	As Total
	μg L^{-1}	μg L^{-1}	μg L^{-1}	%
University of Toyama	None	None	<1 [a]	-
	10	10	5 ± 1.9	52± 38
	10	10	9 ± 0.5 [b]	91± 5.2 [b]
	30	30	29 ± 2.2 [b]	96± 7.6 [b]
	50	50	50 ± 2.2 [b]	99± 4.5 [b]
	80	80	80 ± 4.2 [b]	100± 5.2 [b]
	100	100	99 ± 16.6 [b]	99± 17 [b]
Toyama City	None	None	<1 [a]	-
	10	10	11 ± 1.0	108± 9.6
	30	30	28 ± 2.8	94± 9.8
	50	50	55 ± 3.4	109± 6.3
	80	80	88 ± 10	110± 11
	100	100	90 ± 9.4	90± 10

a. Lower than the quantitation limit (10σ)

b. Sodium thiosulfate was added before $CaCO_3$-column operation.

2.4　　まとめ－吸光光度法

地下水中低濃度ヒ素の分析のための簡便，低コストで高感度な分光学的分析法を開発した。これは，共存するリンを炭酸カルシウムカラムによって除去し，モリブデンブルー法を膜捕集技術によって高感度化することによって達成された。更に，炭酸カルシウムのヒ素（V）への親和性を利用することで，形態別分析を可能にした。この方法は，ヒ素（III）を 30 分，ヒ素（V）を 40 分前後で測定可能であり，地下水中微量ヒ素のスクリーニングに有用である。

2.5　結果と考察－目視法

2.5.1　現場分析のための装置の最適化

ヒ素の分析を現場で行うために，より単純な測定器具を使用することは重要である。まず，リンの前処理のために可搬性と使い捨てやすさから，2 mL のカートリッジを採用し，炭酸カルシウムを充填した。また，迅速かつ簡便な測定のために，試料量を少なくすることは重要であり，10 mL の試料量を目標として各検討を行った。一般的に，ろ過面積が大きいとろ過速度は速いが，膜捕集による目視法では感度低下をもたらす。有効ろ過面積 176 mm^2（直径 15 mm）のファンネルを使用して 10 μg/L のヒ素を測定したところ，呈色はほとんど確認できなかった。そこで，有効ろ過面積を 13 mm^2（直径を 4 mm）とした場合，十分に視認でき，ろ過に長い時間を要さなかったため，この条件を最適とした。

2.5.2　メンブランフィルターの最適化

メンブランフィルターによる分離手法において，素材の選択は測定物質の回収率に影響するため，最も重要な検討項目の一つである。田口らは，イオン会合体がメンブランフィルターに捕集されるメカニズムは，疎水性相互作用だけでなく，フィルター素材とイオン会合体の官能基における極性の静電的な相互作用にも起因すると報告している [61]。目視法の場合，メンブランフィルター上のイオン会合体の色強度の均一さは回収率と同様に重要である。そこで，いくつかの素材のメンブランフィルターを用いて検討をし，10 mL 中の 0.01 mg/L のヒ素（V）を捕集した結果を Figure 2-7 に示した。この結果から，セルロース混合エステル及びセルロースアセテートで均一で明瞭な青色が確認できた。一方で，ポリエーテルスルホンではイオン会合体が捕集されなかった。ナイロン 6,6 の場合，不均一な着色が観察された。これらの結果は，メンブランフィルターを構成する分子の極性が影響したと考えられる。セルロース混合エステル及びセルロースアセテートは負電荷に帯電している酸素原子を分子に有している一方で，ポリエーテルスルホンは電荷が中性である。ナイロン 6,6 は正に帯電した

アミド基を持っており，これらの電荷の違いが結果に影響した可能性が考えられる。そのため，より均一な色強度が得られたセルロース混合エステルとセルロースアセテートを最適条件とした。

また，最適な孔径についても検討した。セルロース混合エステルのメンブランフィルターについて，孔径を 0.45，0.8，1，3，5 μm のものを用意し，0.01 mg/L のヒ素（V）を捕集した。その結果，孔径の減少に伴って色は濃くなった。しかし，0.45 μm の場合，ろ過に強い力を要したため，ほとんど色が変わらなかった 0.8 μm を最適とした。試薬などの最適条件は，吸光光度法で確立したものをそのまま用いた。



Figure 2-7　モリブデンブルーイオン会合体の捕集におけるメンブランフィルターの素材の影響, a: セルロース混合エステル（0.8 μm）, b: セルロースアセテート（0.8 μm），c: ポリエーテルスルホン（0.8 μm），d: ナイロン 6,6 （1.2 μm）

2.5.3　　標準色列の作製

Figure 2-8 に 0-40 μg/L のヒ素濃度において作製した標準色列を示した。これらの色は，ヒ素濃度の増加によって濃くなる傾向が確認された。しかし，高濃度領域では色の違いを判定することが困難であった。これらのフィルターは，30 分後から退色が見られたため, スキャナーによって色を取り込み, コンピューターソフトによる色の調整の後，印刷されたものを標準色列として使用した。

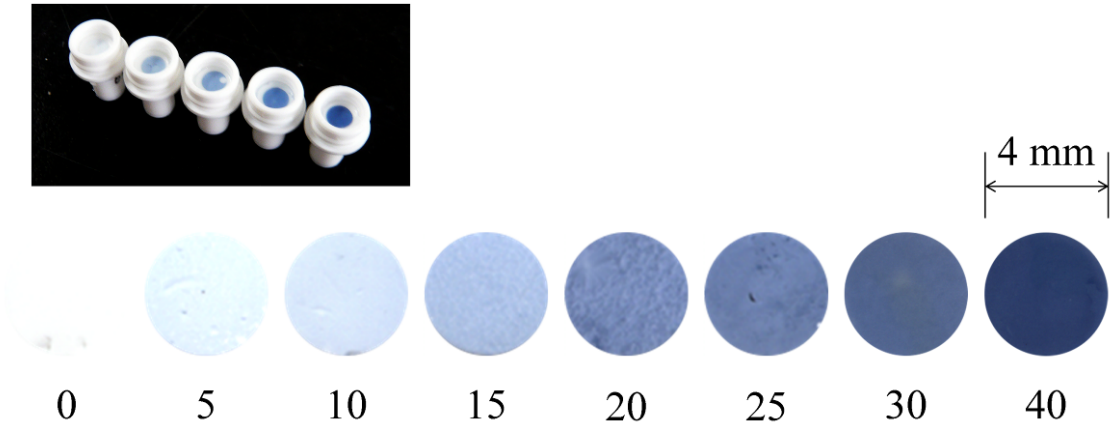


Figure 2-8　種々ヒ素濃度における標準色列，セルロースアセテート，0.8 μm

2.5.4　　読み取り精度と正確さ

標準色列を用いた読み取り試験によって，この手法の精度を評価した。実験では，富山大学理工学部の生物・化学系の教員及び学生 40 人が，種々のヒ素濃度のフィルターを標準色列と比較し，得られた回答と真値を用いて評価を行った。その結果を Figure 2-9 に示した。プロット上の数字はその濃度の回答者数を，括弧内の数字は回答の割合(%)を示す。まず，0 と 10 μg/L の場合，正確な回答率は 90%であり，誤差は±5 μg/L の範囲であった。このことから，この手法は WHO 水道水基準である 10 μg/L におけるスクリーニングに耐えうると言える。しかし，濃度の増加に従ってヒ素の正答率は減少したため，高濃度のヒ素を含む試料では，測定前の希釈が必要であると考えられる。

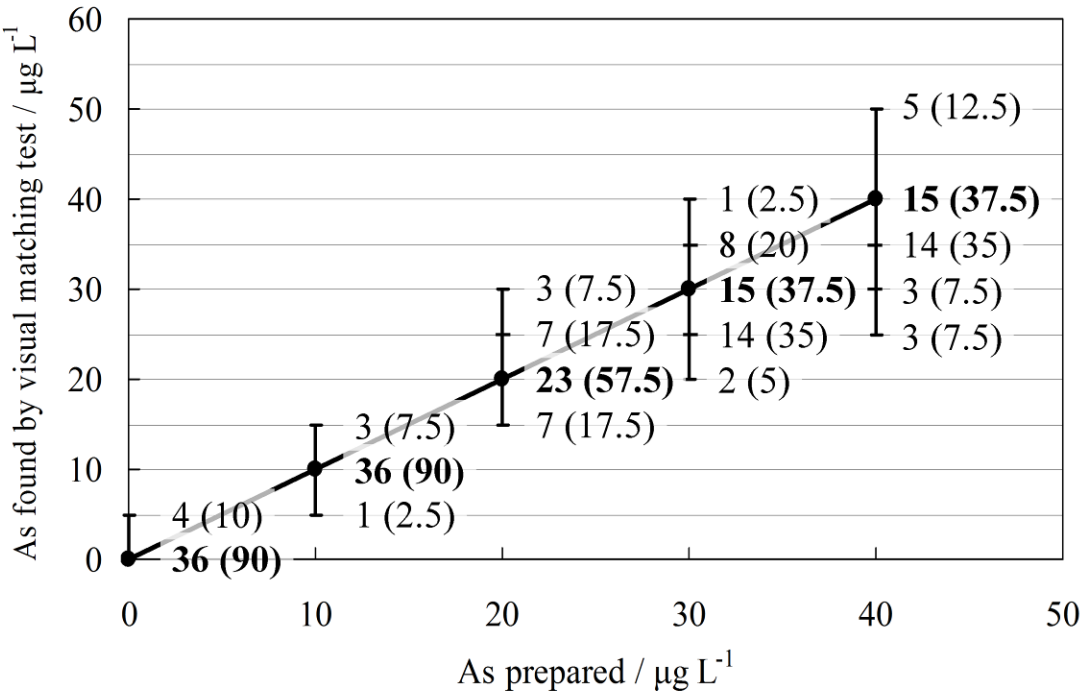


Figure 2-9　40 人による読み取り試験の結果，プロット上の数字は回答者数，括弧内の数字は回答の割合(%)を示す

2.5.5　　共存リンと鉄の影響

ヒ素のモリブデンブルー呈色に際して，共存するリンは重大な誤差を引き起こすため，2.3.4 項では炭酸カルシウムによる前処理によってこれを除いた。目視法による測定でも同様に，炭酸カルシウムを充填したカートリッジを用い，リン除去性能を評価した。実験では，ヒ素（III）10 μg/L，リン 0.1 mg/L，カルシウム 1 μM の溶液 10 mL を，種々の量の炭酸カルシウムが充填されたカートリッジに通し，呈色操作後，メンブランフィルター上の色を確認した。その結果を Figure 2-10 に示した。この図から 0.2 g, 0.3 g の炭酸カルシウムを用いた場合，メンブランフィルターにリンによる正の誤差が見られた。一方，0.4 g 以上の炭酸カルシウムではリンによる妨害は見られなかった。

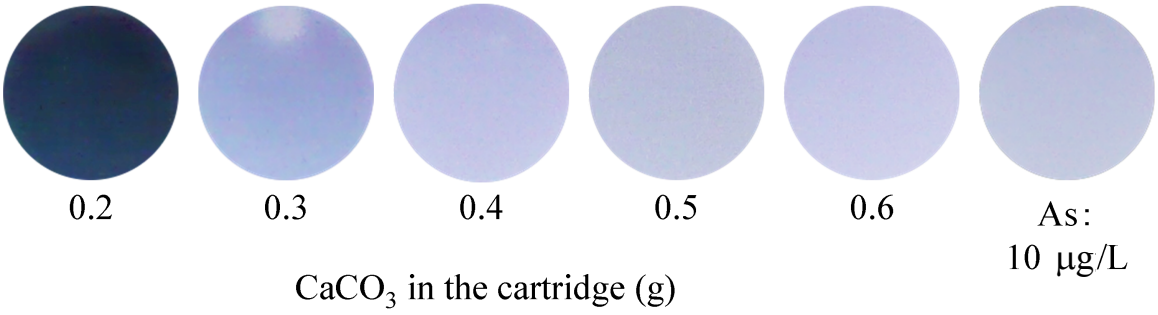


Figure 2-10　0.1 mg/L のリン除去に対する炭酸カルシウム量の影響，右端の図はリンを含まないヒ素 10 μg/L の参照試料

リンに加えて鉄イオンも共存物として測定に影響を与えることを 2.3.5 項で言及した。それは鉄イオンが炭酸カルシウムカラム上で水酸化鉄を生成してヒ素（III）を共沈し，回収率を低下させるためである。ここでも同様に，1 g の炭酸カルシウムを充填したカートリッジを用い，リン添加による鉄のマスキングについて検討した。実験では，10 μg/L のヒ素と 1 mg/L の鉄を含む試料 10 mL に種々のリンを添加し，測定に及ぼす影響を観察した。その結果，リン濃度 0.1, 0.2 mg/L にて鉄の妨害が見られなかった。しかし 0.3 mg/L 以上の濃度では正の妨害を示すことがわかった。そこで，リン濃度 0.1 mg/L を最適とし，1 mg/L 以上の鉄が含まれる場合は，吸光光度法にて述べたように希釈操作が必要となる。

2.5.6　　他の共存イオンの影響

リン，鉄以外の共存イオンによる影響を調査した。その結果，Na^+ 1000 mg/L, K^+ 1000 mg/L，Ca^{2+} 200 mg/L，Mg^{2+} 100 mg/L，Mn^{2+} 100 mg/L，NH_4^+ 2700 mg/L, Cl^- 1550 mg/L，NO_3^- 226 mg/L，HCO_3^- 100 mg/L，SO_4^{2-} 4800 mg/L の条件では，10 μg/L のヒ素の分析に影響を与えないことが確認された。この濃度は，2.3.6 項のように，ベンガル地方で得られた地下水を基準に調製されている。ケイ酸，ゲルマニウムもモリブデンブルーに呈色し得る物質であるが，30 mg/L のケイ酸は測定に影響せず，ゲルマニウムは 2.3.6 項で述べたように，測定に影響しないと判断した。

2.5.7　　実試料への応用

この確立された目視法を用いて，実際の地下水に含まれるヒ素の分析を行った。試料は，バングラデシュのダッカ市にて 3 つの地点で採水された地下水，富山大学の井水，富山市の民家で採水された地下水を用いた。バングラデシュの地下水は，採水後，塩酸によって pH を 2 にし，4°C の温度を保持しながら実験室へ輸送して測定した。読み取り試験は，15 人の教員，学生によって行い，その結果を Table 2-6 に示した。また，ヒ素を添加する前の試料のヒ素濃度は水素化物発生原子吸光法（HG-AAS）によって分析した。表の数字は回答された濃度，括弧内の数字はその割合を示している。まず，ダッカ 1 のサンプルではヒ素（III）5 μg/L の回答が 93%であった。また，総ヒ素では 5, 10, 15 μg/L の回答がそれぞれ 7, 73, 20%であった。HG-AAS による測定結果は 8.1 μg/L であり，比較的近い結果が得られた。ダッカ 2 とダッカ 3 のサンプルも同様に近い値が得られた。ヒ素（III）についても，近い数値がられているが，緒言で述べたように輸送中に化学形態が変化している可能性を含んでいる。富山大学の井水及び富山市民家の地下水では，HG-AAS による測定結果が検出限界 0.3 μg/L (3σ)以下となった。目視分析による読み取り試験では，0 μg/L との回答を 80%以上が占めた。添加回収実験を行ったところ，添加した濃度に対して近い回答が高い割合で得られた。これらのことから，本法は実際の地下水中ヒ素の分析に応用可能であることがわかった。

Table 2-6　地下水を用いた読み取り試験の結果

Sample	As added		As found		HG-AAS
	As(III) /μg L^{-1}	Total As /μg L^{-1}	As(III) /μg L^{-1} (%)*	Total As /μg L^{-1} (%)*	Total As /μg L^{-1}
Dhaka 1	0	0	0 (7) 5 (93)	5 (7) 10 (73) 15 (20)	8.1 ± 0.2
Dhaka 2	0	0	15 (7) 20 (7) 25 (53) 30 (33)	25 (27) 30 (73)	34 ± 0.9
Dhaka 3	0	0	20 (7) 25 (33) 30 (60)	20 (7) 25 (47) 30 (47)	27 ± 1.7
University of Toyama	0	0	0 (100)	0 (80) 5 (20)	<0.3
	5	5	-	5 (7) 10 (93)	-
	10	0	5 (20) 10 (80)	-	
Toyama City	0	0	0 (100)	0 (80) 5 (20)	<0.3
	5	5	-	5 (7) 10 (87) 15 (7)	-
	10	0	5 (13) 10 (80) 15 (7)	-	

* The number in parentheses is the response rate % for 15 persons answered.

2.6　　まとめー目視法

地下水中の微量ヒ素分析のための高感度でより簡便な現場試験法を開発した。モリブデンブルー法にメンブランフィルター目視法を組み合わせ，共存リンの影響を炭酸カルシウムカートリッジによって除去することができた。この方法では，地下水中のヒ素を共存イオンの影響を受けずに測定できる。より簡単で持ち運び可能な器具を用いることで，検出機器を必要とせず，オンサイトでの測定を可能にした。ヒ素（III）が 25 分，総ヒ素が 35 分で測定でき，現地でのスクリーニングに有用である。

2.7　　参考文献

1) 上原　陽一，*化学物質安全性データブック*，第 1 版，秋田　雅夫，片谷　教孝，松本　徹，吉見　洋，株式会社オーム社，東京都，**1994**
2) T. Kaise, H. Yamauchi, Y. Horiguchi, T. Tani, S. Watanabe, T. Hirayama and S. Fukui, *Appl. Organomet. Chem.*, **1988**, *3* 273.
3) D. Mohan and C. U. Pittman Jr., *J. Hazard. Mater.*, **2007**, *142*, 1.
4) B. K. Mandal, T. R. Chowdhury, G. Samanta, G. K. Basu, P. P. Chowdhury, C. R. Chanda, D. Lodh, N. K. Karan, R. K. Dhar, D. K. Tamili, D. Das, K. C. Saha and D. Chakraborti, *Curr. Sci.*, **1996**, *70*, 976.
5) D. K. Nordstrom, *Science*, **2004**, *296*, 2143.
6) P. L. Smedley and D. G. Kinniburgh, *Appl. Geochem.*, **2002**, *17*, 517.
7) 谷　正和，*村の暮らしと砒素汚染*，第 1 版，財団法人九州大学出版会，福岡県，**2005**
8) 並木　博，*詳解　工場排水試験方法*，改訂 3 版，梅崎　芳美，坂本　勉，西村　耕一，米倉　茂男，財団法人日本規格協会，東京都，**1999**
9) Japanese Industrial Standards Commmittee, JIS K 0102 61., **2013**
10) G. Samanta and D.A. Clifford, *Environ. Sci. Technol.*, **2005**, *39*, 8877.
11) M. M. Rahman, D. Mukherjee, M. K. Sengupta, U. K. Chowdhury, D. Lodh, C. R. Chanda, S. Roy, Md. Selim, Q. Quamruzzaman, A. H. Milton, S. M. Shahidullah, Md. T. Rahman and D. Chakraborti, *Environ. Sci. Technol.*, **2002**, *36*, 5385.
12) Hussam, M. Alauddin, A. H. Khan, S. B. Rasul and A. K. M. Munir, *Environ. Sci. Technol.*, **1999**, *33*, 3686.
13) H. Matsunaga, C. Kanno and T. M. Suzuki, *Talanta*, **2005**, *66*, 1287.
14) X. Wang, Y. Lv and X. Hou, *Talanta*, **2011**, *84*, 382.
15) M. M. Bradley, L. M. Siperko and M. D. Porter, *Talanta*, **2011**, *86*, 64.
16) J. Cherukuri and Y. Anjaneyulu, *Int. J. Environ. Res. Public Health*, **2005**, *2*, 322.
17) Md. M. Rahman, K. Fujinaga, Y. Seike and M. Okumura, *Anal. Sci.*, **2004**, *20*, 165.
18) Md. M. Rahman, Y. Seike and M. Okumura, *Anal. Sci.*, **2006**, *22*, 475.
19) K. Okamoto, Y. Seike and M. Okumura, *Bunseki Kagaku*, **2010**, *59*, 653.

20) D. F. Boltz and M. G. Mellon, *Anal. Chem.*, **1947**, *19*, 873.
21) Japanese Industrial Standards Committee, JIS K 0102 46.1, **2013**
22) American Public Health Association, *Standard methods for the examination of water and waste water*, 18 ed, A. E. Greenberg, L. S. Clesceri, A. D. Eaton, Academic Press, Washington D.C., **1992**
23) K. Fujiwara, M. Uchida, M. M. Chen, Y. Kumamoto and T. Kumamaru, *Anal. Chem.*, **1993**, *65*, 1814.
24) T. Ueda, *Bunseki*, **2010**, *438*, 331.
25) K. Fukushi and K. Hiiro, *Bunseki Kagaku*, **1985**, *34*, 21.
26) M. Ishibashi and M. Tabushi, *Bunseki Kagaku*, **1959**, *8*, 588.
27) H. Levine, J. J. Rowe and F. S. Grimaldi, *Anal. Chem.* **1955**, *27*, 258.
28) H. Kawamoto and H. Akaiwa, *Bunseki Kagaku*, **1987**, *36*, 805.
29) T. Suzuki, S. Inomata, and K. Sawada, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **1986**, *82*, 1733.
30) K. Sawada, S. Yoshida, and T. Suzuki, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1992**, *88*, 2227.
31) K. Sawada, N. Adbel-Aal, H. Sekino, and K. Satoh, *Dalton Trans.*, **2003**, 342.
32) S. Goldberg and R. A. Glaubig, *Soil. Sci. Am. J.*, **1988**, *52*, 1297.
33) V. G. Alexandratos, E. J. Elzinga and R. J. Reeder, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **2007**, *71*, 4172.
34) H. U. Sø, D. Postma, R. Jakobsen, and F. Larsen, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **2008**, *72*, 5871.
35) S. Taguchi, E. Ito-oka, and K. Goto, *Bunseki Kagaku,* **1984**, *33*, 453.
36) S. Taguchi, E. Ito-oka, K. Masuyama, I. Kasahara, and K. Goto, *Talanta*, **1985**, *32*, 391.
37) C. Matsubara, Y. Yamamoto and K. Takamura, *Analyst*, **1987**, *112*, 1257.
38) N. Hata, I. Kasahara, S. Taguchi and K. Goto, *Analyst*, **1989**, *114*, 1255.
39) N. Hata, H. Yamada, I. Kasahara and S. Taguchi, *Analyst*, **1999**, *124*, 23.
40) K. Morita and E. Kaneko, *Anal. Sci.,* **2006**, *22*, 1085.
41) K. Morita and E. Kaneko, *Anal. Chem.,* **2006**, *78*, 7682.

42) J. Shida and H. Takahashi, *Anal. Sci.*, **1991**, *7*, 675.

43) H. Mizuguchi, Y. Zhang, H. Onodera, S. Nishizawa and J. Shida, *Chem. Lett.*, **2008**, *37*, 792.

44) H. Mizuguchi, Y. Matsuda, T. Mori, A. Uehara, Y. Ishikawa, M. Endo and J. Shida, *Anal. Sci.*, **2008**, *24*, 219.

45) T. Watanabe, H. Mizuguchi and J. Shida, *Bunseki Kagaku*, **2011**, *60*, 339.

46) K. Murai, H. Honda, H. Okumura and K. Okauchi, *Bunseki Kagaku*, **2011**, *60*, 507.

47) S. Taguchi, E. Seki, K. Murai, N. Hata and H. Kuramitz, *Bunseki Kagaku*, **2006**, *55*, 525.

48) M. Hashimoto, N. Teshima, T. Sakai and S. Kato, *Bunseki Kagaku*, **2005**, *54*, 783.

49) M. Aoyama, T. Hobo and S. Suzuki, *Anal. Chim. Acta*, **1983**, *153*, 291.

50) D. Rogers and A. E. Heron, *Analyst*, **1946**, *71*, 414.

51) H. Magnuson and E. Watson, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **1944**, *16*, 339.

52) M. F. Hossain, *Agric. Ecosyst. Environ.*, **2006**, *113*, 1.

53) A. G. Gault, J. Jana, S. Chakraborty, P. Mukherjee, M. Sarkar, B. Nath, D. A. Polya and D. Chatterjee, *Anal. Bioanal. Chem.*, **2005**, *381*, 347.

54) P. Ravenscroft, W. G. Burgess, K. M. Ahmed, M. Burren and J. Perrin, *Hydrogeol. J.*, **2005**, *13*, 727.

55) R. T. Nickson, J. M. McArthur, P. Ravenscroft, W. G. Burgess and K. M. Ahmed, *Appl. Geochem.* , **2000**, *15*, 403.

56) P. L. Smedley, H. B. Nicolli, D. M. J. Macdonald, A.J. Barros, and J.O. Tullio, *Appl. Geochem.*, **2002**, *17*, 259.

57) C. Reimann, K. Bjorvatn, B. Frengstad, Z. Melaku, R. Tekle-Haimanot, and U. Siewers, *Sci. Total Environ.*, **2003**, *311*, 65.

58) I. M. Farnham, K. H. Johannesson, A. K. Singh, V. F. Hodge, and K. J. Stetzenbach, *Anal. Chim. Acta*, **2003**, *490*, 123.

59) D. Stuben, Z. Berner, D. Chandrasekharam and J. Karmakar, *Appl. Geochem.*, **2003**, *18*, 1417.

60) C. B. Dowling, R. J. Poreda and A. R. Basu, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **2003**, *67*, 2117.

61) S. Taguchi, I. Kasahara and N. Hata, *Bunseki Kagaku*, **1995**, *44*, 505.

第3章　光ファイバーセンサーによる炭酸カルシウム及びシリカスケール生成のリアルタイム測定法

3.1　緒言

地熱利用の際，設備中に発生する炭酸カルシウムやフッ化カルシウム，硫酸カルシウム，シリカなどのスケール生成は重大な問題になっている[1)]。これは，主に地熱流体の温度や圧力の変化によって溶存する化学種の平衡が析出に傾くことによって起こる。スケールは，設備内中の，配管の壁面やバルブ，タービン，セパレーターなどで発生し，その結果，流量や熱交換効率の低下，装置の故障などを引き起こしている。そのために，膨大なコストと人的資源がスケールの洗浄や装置交換・メンテナンスのために使われている[2)]。スケール生成の防止のためには，有機リン酸塩やエチレンジアミン四酢酸の添加，pH 調整，超音波の照射などが検討・実施されている[3-6)]。このように，設備のメンテナンスやスケール生成への防止策の評価のために，スケール生成状況の監視は重要な役割を担っている一方で，その研究例に関する報告は少ない。

一般的に，スケール生成の評価法として装置内のスケール厚さを直接視認して測定する方法がよく使われている。しかしこの方法は，時間と人的資源を要する上，リアルタイムな測定値が得難い。また，運用中に行うことができない欠点がある。そこで近年，濁度による評価法やガンマ線，超音波の照射に基づく方法などが報告されている[7-9)]。

一方, エバネッセント波を利用する分光分析法は全反射減衰法（Attenuated total reflectance: ATR）として確立された手法である。これは，屈折率の高い光導波路から低い媒質へ光が入射するとき，全反射の界面でエバネッセント波という光が漏洩し，その光の吸収を利用した方法である。基本的にスラブ導波路が利用され, 紫外, 可視光, 赤外などの幅広い波長領域で用いられる分光法である[10-14)]。一方，この ATR 法を光ファイバーにて実践し，化学物質の分析に応用された例が 20 年ほど前から多く報告されている[15-18)]。ここでは，光ファイバーの光導波路にあたるコアをむき出しにしてセンシング領域とし，そこで発生するエバネッセント波を利用している。この方法は，既存の ATR 装置に比べて小型軽量で

持ち運びやすく，遠隔利用が可能となっている。特に，光路の断面積をより小さくすることが可能となり，それに伴う反射回数の増加が直接的な感度向上に繋がることが知られている。これらの利点から，この手法もまた幅広い波長領域で多くの化学種の分析に用いられている[19-32)]。

Smithらは, 古典的なATR装置を使って, 油田に発生する炭酸カルシウムスケールに対する防止剤や分散剤の評価のためのセンサーを開発した[33)]。また，いくつかの研究グループは，光ファイバーと単色レーザー光源を利用したATR手法によって, 炭酸カルシウムスケールを評価した[34-37)]。この検出原理は, 光ファイバーのコアより高い屈折率を持つ炭酸カルシウムスケールがコア上に析出し，光の全反射が阻害されることによって減衰する光強度を検出することに基づいている。

本研究の目的は，スケールの検出のためにより最適化した光ファイバーセンサーを開発し，地熱水中のスケール測定に応用することで有用性を評価するものである。まず，炭酸カルシウムスケールを分析対象とし，測定波長とコア径を最適化した。次に，むき出しにしたコアの長さ，過飽和度の影響を明らかにした。また，スケール重量と被覆面積の応答に与える影響を調査した。最後に現地試験を行い，松代温泉にて地熱水のスケールを利用してセンサーの有用性を評価した。

また，シリカスケールも同様の室内試験による検討を行った後，澄川地熱発電所での地熱水・蒸気を利用して実用性を評価した。

3.2　　実験方法－炭酸カルシウムスケール

3.2.1　　使用試薬と装置

炭酸水素ナトリウム，塩化カルシウム二水和物，塩酸は和光純薬株式会社から購入した。炭酸水素ナトリウム溶液，塩化カルシウム溶液はそれぞれの試薬を水に溶かして調製した。全ての試薬は特級のものを精製せずにそのまま用いた。

光ファイバーはステップインデックス型マルチモード光ファイバーFT200EMT，FT400EMT（ソーラボ）を用いた。これらのコアの直径は200，400 μmであり，屈折率1.444 (1550 nm)のシリカである。またクラッドの素材はTEQS^{TM}と呼ばれるポリマーで，屈折率は1.443 (1550 nm)である。センサーは，まずジャケットをリムーバーによって除去し，次にアセトンを含浸させたキムワイプでクラッドを取り除いて作製した。

測定装置は，JCR12V-50WGAL（ウシオ電機）のハロゲンランプを取り付けた光源ELI-050J-OPT3077 （三菱レイヨン）を，分光検出器SA-100VRD（ラムダビジョン）に光ファイバーセンサーで接続して配置した。光ファイバーセンサーの露出したコアをセンシング領域とし，スケールの付着に伴う光応答を分光検出器で検出した。Figure 3-1にその概略図を示した。

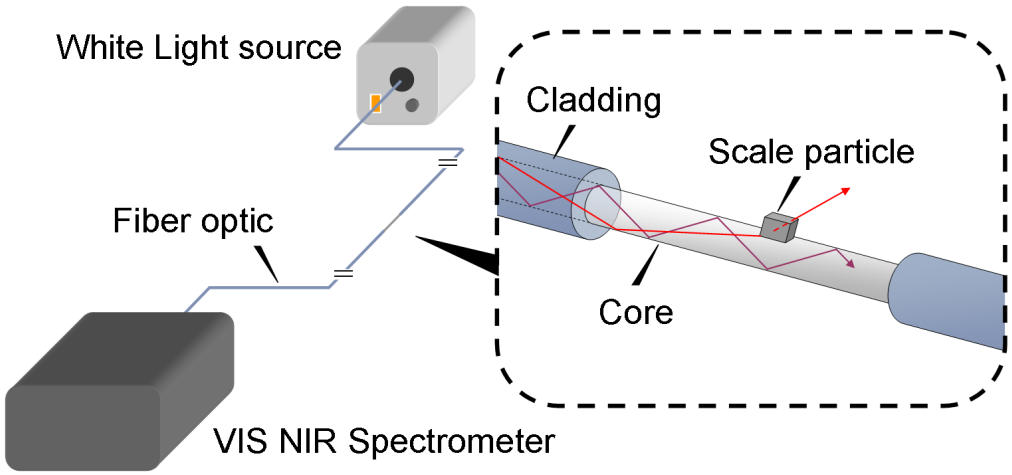


Figure 3-1 測定装置の概略図

3.2.2　センサーによる炭酸カルシウムスケール生成の測定

むき出しにした光ファイバーコアの両端を時計皿に固定し，塩化カルシウムと炭酸水素ナトリウム溶液を，混合後，直ちに流して測定を開始した。センサーの透過率は，スケール生成前の透過光強度I_0とスケール生成後の光強度Iを用い，$T\,(\%) = (I/I_0) \times 100$の式から得た。測定波長は300～1700 nmとした。また，時計皿の下に恒温器を設置し，溶液の温度を常に25°Cに保持した。

3.2.3　センサー上に生成するスケールの重量及び被覆表面積の測定

生成するスケールの重量の増加傾向を明らかにするために，2 × 2.6 cmのスライドガラスをいくつか用意し, 80 mMの炭酸水素ナトリウム及び塩化カルシウムを同量混合した溶液に浸漬してスケールを析出させた。一定時間ごとにスライドガラスを取り出し，浸漬前との重量差からスケール析出重量とした。

光ファイバーコア上でのスケール被覆面積は, 低真空走査型電子顕微鏡（SEM, TM-1000, 日立ハイテクノロジーズ）によって評価した。光ファイバーコアを数cmに切断し, 前述の実験のように一定時間, 試料溶液に浸すことによってスケールを析出させた。その後， SEMによって表面観察を行い，コンピューターソフトによって析出したスケールの面積を算出した。

3.2.4　松代温泉における現地試験

現地試験は 2013 年 11 月 14 日～16 日の間に実施し, 長野県長野市松代温泉において自噴する地熱水を利用した。現地試験の後に測定された，地熱水の化学的性質及び化学組成を Table 3-1 に示す。ナトリウム，カリウムは原子吸光法，カルシウム，マグネシウム，マンガン，鉄は ICP 発光分光法，SiO_2，SO_4 は沈殿法，Cl はイオンクロマトグラフ法，鉄（II）はフェナントロリン法，HCO_3 は滴定法，pH，電気伝導度，酸化還元電位は電極法にて得られた。鉄（III）は ICP 法で測定された鉄濃度から鉄（II）を引くことで算出した。カルサイト過飽和度 $SI_{calcite}$ は地球化学モデリングプログラムである PHREEQ C を用いて算出した。

実験では，室内試験と同様の装置を使用し，自噴する地熱水をセンサーに直接流しながら光透過率を測定した。また，地熱水を導入の際，水道水で希釈し，それぞれの地熱水濃度（64%，94%，100%）の影響を評価した。それぞれの濃度は，電気伝導度から得られた。実験後に，コアに析出したスケールを採取し，X線回折（XRD）を測定した。この際，Cu Kα線を使用し，管電圧を40 kV，電流を40 mAとした。

Table 3-1 松代温泉における地熱水の化学的性質及び化学成分

Temperature (°C)	44	Cl (mg/L)	8600
pH	6.7	SO_4 (mg/L)	200
EC (mS/m)	2700	HCO_3 (mg/L)	2300
ORP (mV)	-87	SiO_2 (mg/L)	170
Na (mg/L)	4500	Mn (mg/L)	2.2
K (mg/L)	480	Fe(II) (mg/L)	19
Ca (mg/L)	1100	Fe(III) (mg/L)	0.4
Mg (mg/L)	310	$SI_{calcite}$	1.87

3.3　　結果と考察－炭酸カルシウムスケール

3.3.1　　コア直径及び測定波長の影響

Figure 3-2 (a)にスケール生成に伴う光ファイバーセンサーの光透過率変化をコア直径，200, 400 μm，波長300, 1700 nmについてそれぞれ示した。まず，全ての条件において，スケールの生成に伴って透過率が急激に減少し，次第に頭打ちになる傾向が見られた。また，その減少割合は可視より近赤外，コア直径では400 μm より200 μmで高い傾向を示した。Figure 3-2 (b)に同条件にて200 μmコア直径における1100から1700 nmのスペクトル経時変化を示した。この図から，スペクトルがピークなどを持たない平坦なものであることがわかった。測定波長による感度の違いは，エバネッセント波侵入深さによって説明できると考えた。

コアよりも高い屈折率を持つスケールがコア上に生成した場合，コアと水で起こっていた全反射はコアとスケールの外部反射に変換される。外部反射にて，フレネルの法則に基づいたp偏光及びs偏光の反射率は以下の式から算出することができる。

$$r_{\mathrm{p}}^2 = \left\{\left(n_2 \cos\phi_1 - n_1 \cos\phi_2\right)\right\}^2 / \left\{\left(n_2 \cos\phi_1 + n_1 \cos\phi_2\right)\right\}^2 \qquad (1)$$

$$r_{\mathrm{s}}^2 = \left\{\left(n_1 \cos\phi_1 - n_2 \cos\phi_2\right)\right\}^2 / \left\{\left(n_1 \cos\phi_1 + n_2 \cos\phi_2\right)\right\}^2 \qquad (2)$$

このとき，ϕ_1 とϕ_2は入射角と屈折角，n_1とn_2は入射する媒質の屈折率と放射する媒質の屈折率である。石英及び炭酸カルシウムの屈折率は，700 nmでそれぞれ1.455と1.652，1300 nmで1.444 と1.638である[38)]。入射角は，光ファイバーのクラッドとコアの値からスネルの法則を用いて算出した臨界角87.9°とし，屈折角も61.6°（700 nm），61.8°（1300 nm）と算出した。これらの値を用いて，p偏光及びs偏光の反射率を算出した結果，700 nmでそれぞれ0.7063と0.7639，1300 nmでそれぞれ0.7065と0.7636となった。これらの値を波長ごとに比較すると，ほとんど差が見られなかった。このことから，この光ファイバーセンサーの検出原理が，前述のような全反射から外部反射への変換だけでないことが考えられる。

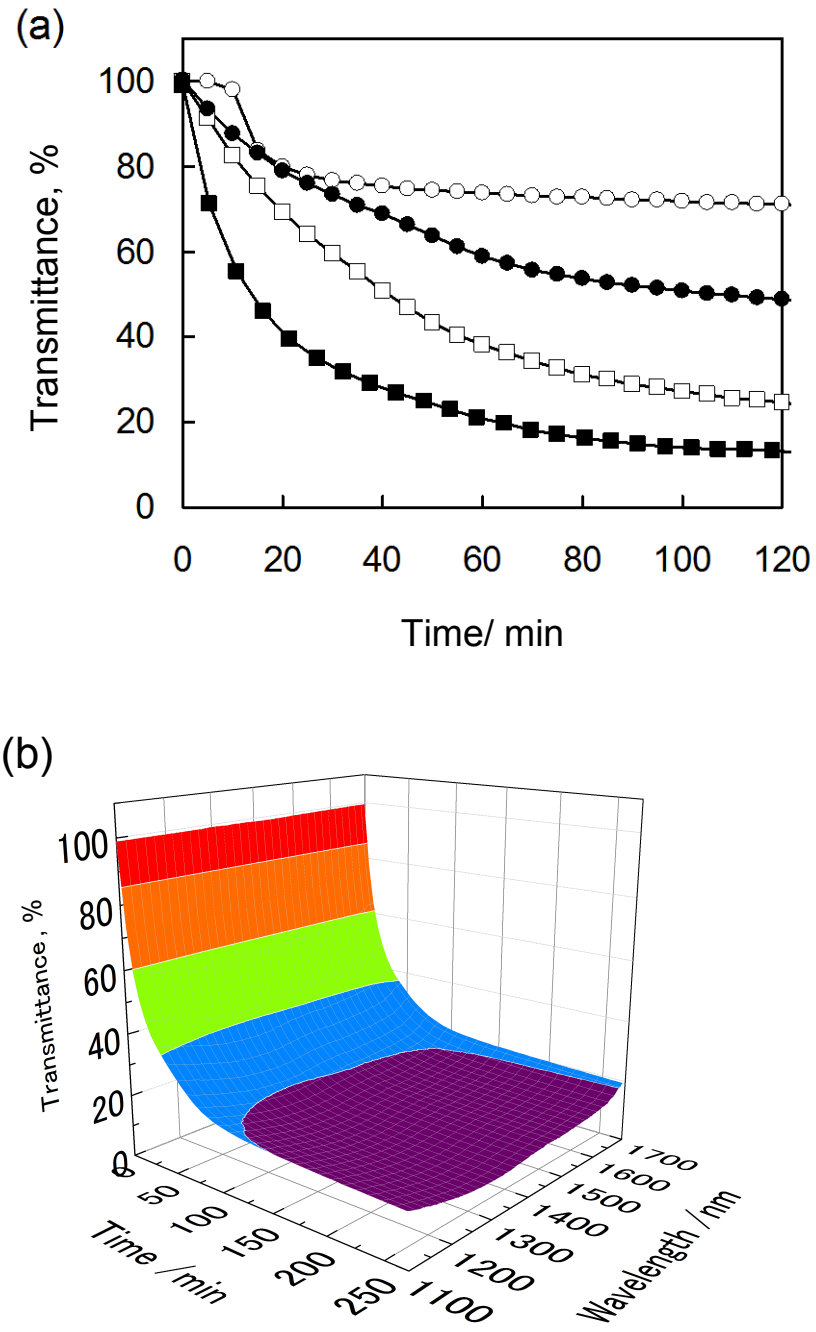


Figure 3-2 (a)　スケール生成に伴う透過率変化, (□)コア直径 200 μm, 波長 700 nm, (■) コア直径 200 μm，波長 1300 nm (○)コア直径 400 μm，波長 700 nm (●)コア直径 200 μm，波長 1300 nm，炭酸溶液及びカルシウム溶液濃度 40 mM，露出したコア長さ 8 cm (b) 同条件にて 200 μm コア直径における 1100 から 1700 nm のスペクトルの経時変化

そこで，この波長による感度の違いをエバネッセント波の損失に着目して考察し，概略図をFigure 3-3に示した。炭酸カルシウムは，3つの多形を持ち，立方体のような結晶のカルサイト，針状結晶のアラゴナイト，球状結晶のバテライトとして知られている。カルサイトは熱力学的な安定相で，地熱発電所などでも最もよく見られることが知られている[1)]。これらの結晶がコア上で生成するとき，結晶面の内，光ファイバーのコアに接することのできる箇所は限られている。それは，これらの結晶面が，円筒状のコアに対して平面か球状であるためである。従って，接しない箇所では光ファイバーコアと試料水の界面で全反射に伴うエバネッセント波が発生していることが考えられる。このことから，コアとスケールが完全に接した周りの隙間で発生したエバネッセント波がスケールに吸収されていた可能性がある。

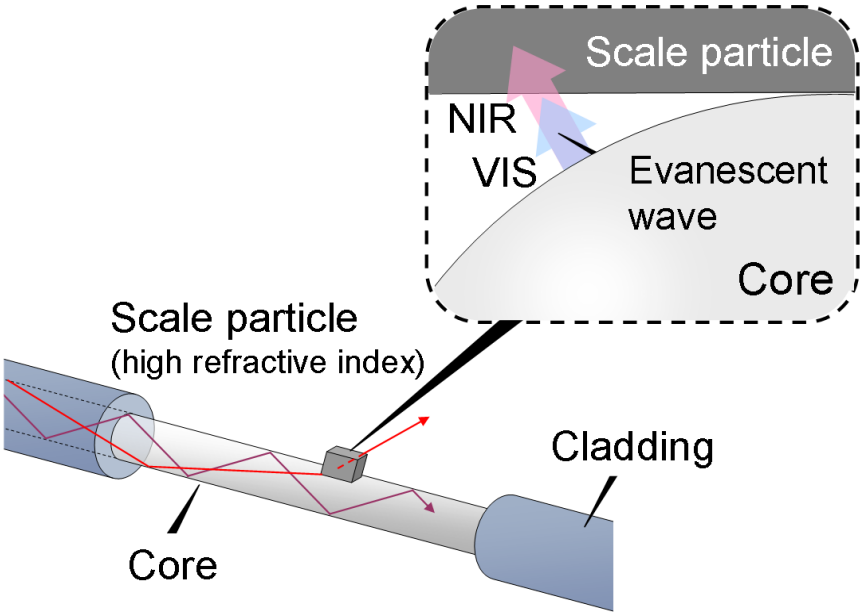


Figure 3-3　エバネッセント波の損失に伴うスケール検出の概略図

エバネッセント波の侵入距離d_pは以下の式によって表わされる[39)]。

$$d_p = \frac{\lambda}{\sqrt{\sin^2\phi - \left(\frac{n_2}{n_1}\right)^2}} \qquad (3)$$

ここで，λは光の波長でn_1とn_2はそれぞれコアとクラッドの屈折率であり，ϕは入射角度である。この式から，エバネッセント波の侵入距離が波長に対して比例することがわかる。すなわち，エバネッセント波の有効光路長が長波長側で大きくなるため，近赤外波長で高い感度が得られたと考えられる。

3.3.2 濁度の影響

生成したスケールへのセンサー応答に対する溶液の濁度の影響を評価した。実験では，まず光ファイバーセンサーを固定しない時計皿に，40 mMの炭酸水素ナトリウム，塩化カルシウム溶液を混合した溶液を流した。次に，一定時間ごとに光ファイバーセンサーを浸して光透過率を測定し，直ちに引き上げる手順を繰り返した。その結果，光透過率の変化は120分の間，最大で2%程度だった。このことから，このセンサーは光ファイバーコア表面に直接析出したスケールにのみ応答し，溶液の濁度の影響はほとんど無視できることがわかった。

3.3.3 露出したコア長さの影響

スケールの生成に伴う応答に対して，コア長さが与える影響を評価した。1，2，4，8，12 cmのコアをむき出しにした光ファイバーセンサーを作製し，40 mMの炭酸溶液及びカルシウム溶液から生成するスケールの光応答を測定した。その測定結果をFigure 3-4 (a)に示した。全てのコア長さにて，透過率はスケールの生成と共に減少した。一方，その減少割合は，コア長さによって異なり，コア長さの増加に伴って透過率の減少割合が増加することがわかった。一般的に，光ファイバーセンサーの感度は以下の式で表されることが知られている[39)]。

$$\frac{P}{P_0} = \exp(-\gamma L) \qquad (4)$$

ここでγは光吸収の定数であり，Lはコア長さ，Pは光強度，P_0はセンサーを通過する前の光強度である。この式からセンサーの感度がコア長さによって指数関数的に変化することがわかる。Figure 3-4 (b)に，それぞれコア長さにおける120分時点での透過率と実験曲線を示した。この実験曲線は，120分時点でのコア4 cm試料の透過率を元に，コア長さの変化に対する透過率を式(4)から算出した。

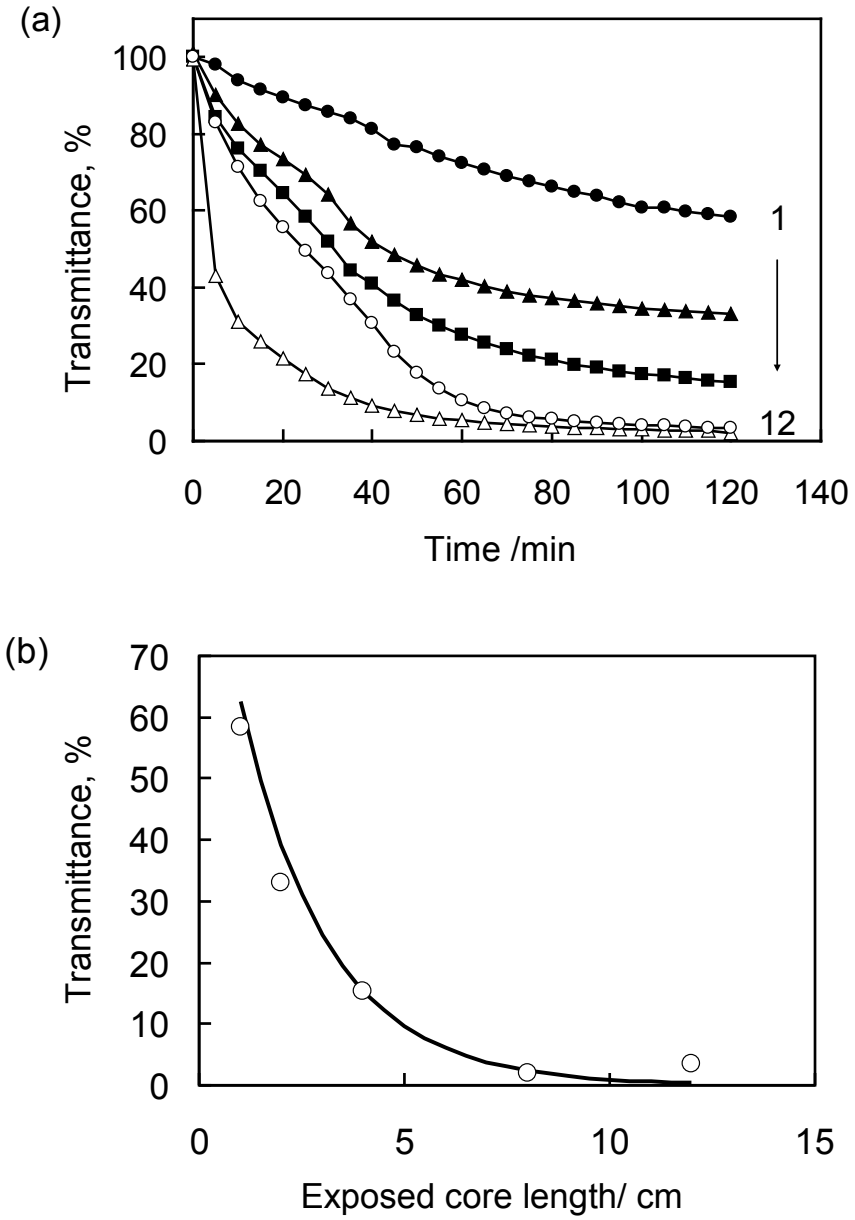


Figure 3-4　(a)スケールへの応答における露出したコア長さの影響，一番上から 1，2，4，8，12 cm，コア直径 200 μm，波長 1300 nm，炭酸溶液及びカルシウム溶液濃度 40 mM，　(b) 120 分時点での各コア長さにおける透過率及び 4 cm で得られた結果から導いた実験曲線

この図から，それぞれ実験値のプロットと作成した実験曲線がよく一致していることがわかる。このことから，露出した光ファイバーコアの長さによって，センサーの感度を指数関数的に制御できることがわかった。前述のように，地熱発電などの装置内で生成するスケールを遠隔的に評価する場合，装置運用を止めることなく長期的に評価できることが望ましい。以上の検討では，光ファイバーのコア径，測定波長，露出するコアの長さによって感度を制御できることがわかった。そこで，これらのパラメーターを調整することで，その現場ごとの時間スケールに最適なセンシング条件が得られると期待できる。

3.3.4 カルサイト過飽和度の影響

カルサイト過飽和度がセンサーの応答に与える影響を，種々の濃度のカルシウム及び炭酸溶液を用いて調査した。過飽和度は，飽和の度合いを示す指標であり，過飽和度SI>0で過飽和状態，SI=0で飽和状態，SI<0で未飽和状態となる。実験では，カルサイト過飽和度0.33，1.0，1.5，1.8，1.9，2.0，2.4の試料を作製してスケール生成に伴う光応答を測定し，その結果をFigure 3-5に示した。それぞれのカルサイト過飽和度は地球化学モデリングプログラムであるPHREEQ Cを用いて算出した。図から，スケール生成に伴う光透過率の減少は，過飽和度が1.0から2.4の間で見られた。また，過飽和度の増加に伴って減少の割合は大きくなった。しかし，過飽和度が0.33の場合，光応答の変化は120分以内に見られなかった。

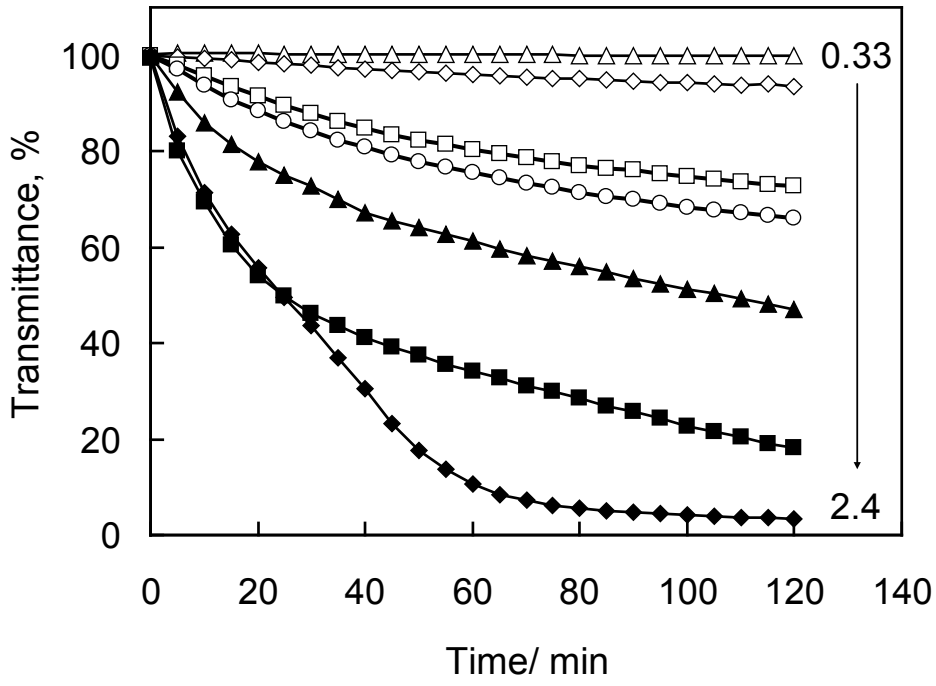


Figure 3-5　スケールへの応答における過飽和度の影響, 一番上から0.33 (2 mM), 1.0 (5 mM), 1.5 (10 mM), 1.8 (15 mM), 1.9 (17.5 mM), 2.0 (20 mM) , 2.4 (40 mM), コア直径200 μm，測定波長1300 nm，露出したコア長さ8 cm，炭酸溶液及びカルシウム溶液濃度40 mM，過飽和度はPHREEQ Cにて算出

3.3.5　センサーのキャラクタリゼーション

スケール析出後のコアについて, SEM による観察結果を Figure 3-6 に示した。スケール析出後の画像から角ばったカルサイトの結晶が観察できた。時間経過と共に結晶粒径の増大と被覆面積の増加が見られた。更に，結晶とコアの間にいくつかの隙間があることが確認できた。これは，隙間でエバネッセント波が発生するといった 3.3.1 項での考察を支持するものと考えられる。

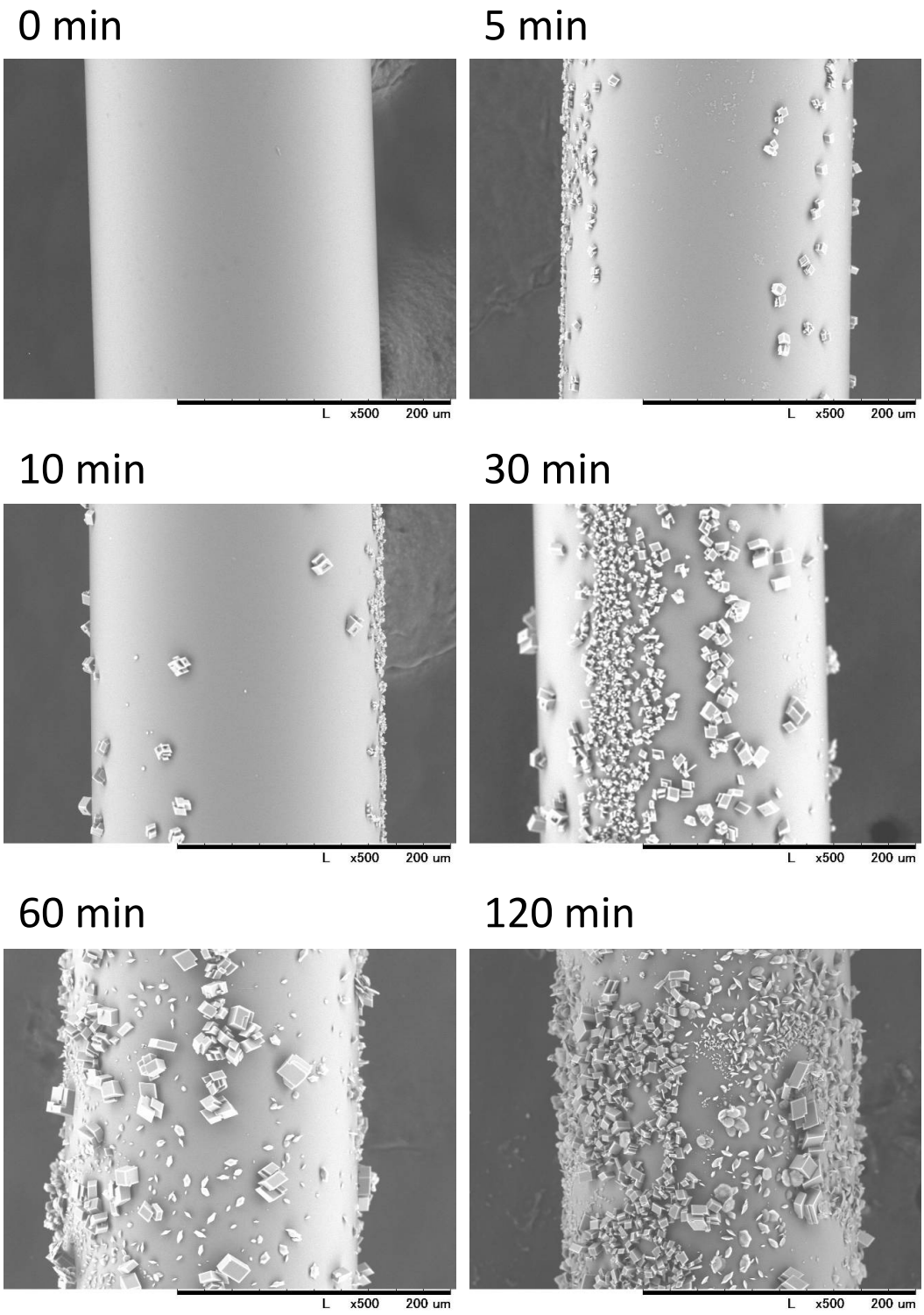


Figure 3-6　SEM 観察よるスケール析出後の光ファイバーコアの画像，コア直径 200 μm，炭酸溶液及びカルシウム溶液濃度 40 mM，浸漬時間はそれぞれ図の左上に記載した

スケール生成に対する光応答を詳細に評価するために，スケール生成重量とセンサーへの被覆面積を測定し，光応答との測定値を比較した。まず，スライドガラスを用いたスケール重量測定の結果をFigure 3-7に示した。実験では，スライドガラスを炭酸カルシウム過飽和溶液に浸し，スケール生成前後の重量を測定した。図から，スケール重量はスケール生成時間に対して直線的に増加した。この傾向は，急激に減少して次第に頭打ちになる光応答の傾向とは一致しなかった。

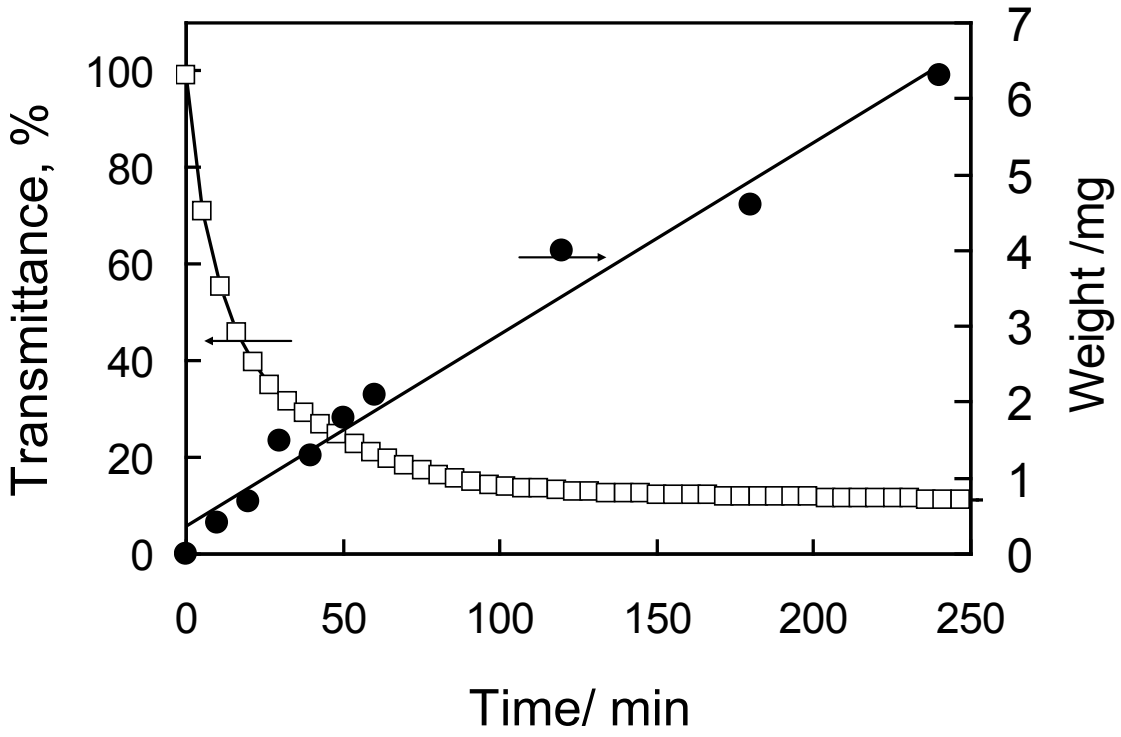


Figure 3-7 光ファイバーセンサーによる透過率変化とスケール重量変化，炭酸溶液及びカルシウム溶液濃度 40 mM，コア直径 200 μm，測定波長 1300 nm，露出したコア長さ 8 cm

Figure 3-8に光ファイバーセンサーによる透過率変化とスケール被覆面積変化を示す。実験では，光ファイバーのコアを切断し，炭酸カルシウム過飽和溶液に浸してスケールを付着させた。その後，SEMによる表面観察を行い，コンピューターソフトでの解析によってスケール被覆率を得た。図のように，被覆面

積は，直線的に増加した後，頭打ちになる傾向を示し，透過率の変化と似た傾向を示した。これらの違いは，スケール粒子の表面積から考えることができる。スケール重量が時間に対して直線的に結晶成長した場合，コア近傍の一面の面積は，重量に対して2/3乗で増加する。これらのことから，この光ファイバーセンサーは，コア近傍に被覆するスケール面積に応答していると考えられる。

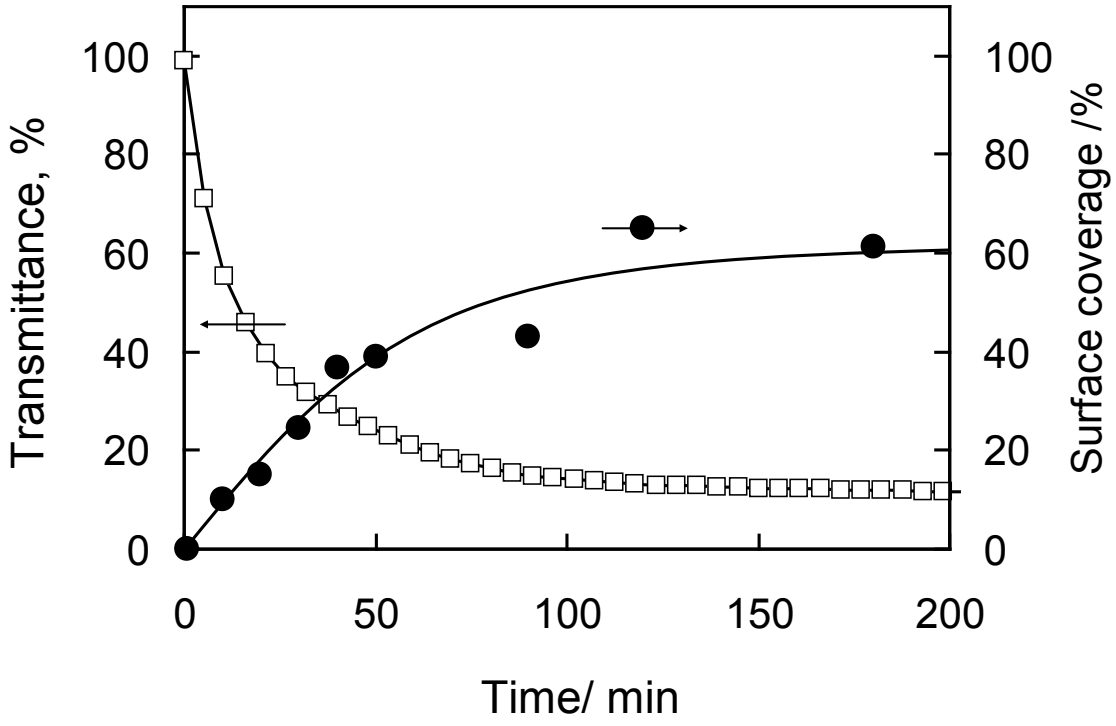


Figure 3-8　光ファイバーセンサーによる透過率変化とスケール被覆面積，炭酸溶液及びカルシウム溶液濃度 40 mM，コア直径 200 μm，測定波長 1300 nm，露出したコア長さ 8 cm

3.3.6　　センサーの再生と再使用

センサーは，繰り返し使用するために再生できることが望ましい。センサー上に付着した炭酸カルシウムを塩酸によって溶解した再生試験の結果をFigure 3-9に示した。実験では，センサーによるスケールの測定後，1 Mの塩酸による溶解，再測定を繰り返した。この結果から，スケールの溶解によって応答は100%

まで回復し，再測定においても同様の透過率減少が確認できた。シリカコアは，塩酸によって損傷しないため，何度も繰り返し使用できると期待できる。

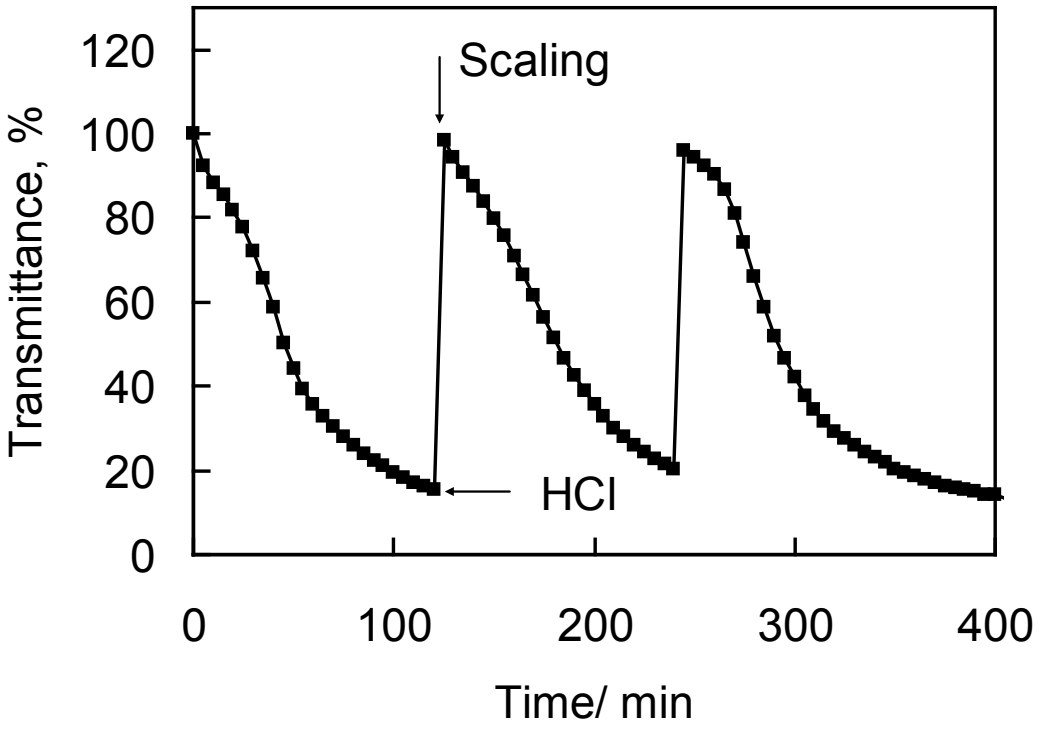


Figure 3-9 少量の 1 M 塩酸によるセンサーの再生と再使用，コア直径 200 μm，測定波長 1300 nm，炭酸溶液及びカルシウム溶液濃度 40 mM，露出したコア長さ 8 cm

3.3.7　　松代温泉における現地試験

長野県長野市松代温泉にて天然の地熱水を用いて現地試験を行い，光ファイバーの実用性を評価した。この地熱水は Table 3-1 に示したように高濃度の塩を含んでおり，水酸化鉄及び炭酸カルシウムのスケールがよく見られることが知られている。Figure 3-10 に現地試験の結果を示した。まず，応答に及ぼすコア直径を比較したところ，400 μm よりも 200 μm で高い感度を示した。これは，室内試験と同様の傾向であった。しかし，室内試験に比べて応答は遅く，80%の透過率に達するまで室内試験（Figure 3-5(○)）では 50 分前後であったのに対し，現場試験では 300 分を要した。これは，溶存するマグネシウムイオンに起因すると考えられる。室内試験では，炭酸水素ナトリウム溶液と塩化カルシウム溶液を混合して試料溶液とするために，その他の夾雑物は含まれていない。一方，地熱水は，310 mg/L のマグネシウムイオンを含めた高濃度の塩が含まれている。マグネシウムイオンは，カルサイト表面に吸着することで結晶成長を強く阻害することが知られている [40]。従って，スケールの結晶成長が阻害され，結果として少ない応答を示したと考えられる。次に，種々の濃度の地熱水から得られた結果を比較したところ，濃度の増加に従って高い光応答が見られた。一方，64%の地熱水（SI=1.4）は，この時間スケールにおいてほとんど応答を示さなかった。Figure 3-5 の室内試験における SI=1.5 の結果と比較して低い応答だった。これも，溶存するマグネシウムの影響であると考えられる。センサー上に生成したスケールを持ち帰り，XRD を測定したところ，カルサイト及び水酸化鉄のピークが観察された。以上のことから，この光ファイバーセンサーは地熱水へのスケール評価に高い有用性を示すことがわかった。

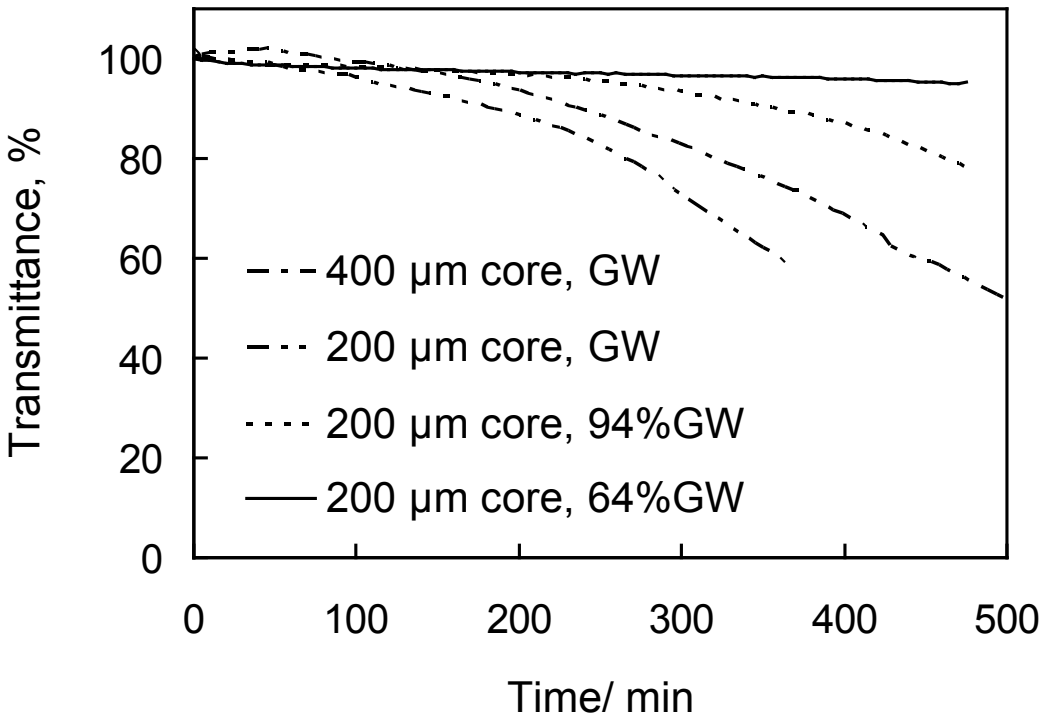


Figure 3-10　松代温泉の地熱水（GW）から生成するスケールへの応答，カルサイト過飽和度は 100%，94%，64% GW でそれぞれ 1.9，1.8，1.4，測定波長 1300 nm，露出したコア長さ 8 cm

3.4　実験方法－シリカスケール

3.4.1　使用試薬と装置

ケイ酸ナトリウム及び硫酸は和光純薬株式会社から購入した。室内試験のためのシリカスケール溶液は，ケイ酸ナトリウム溶液を水に溶かし，ケイ素として 1000 mg/L とした。実験装置及び光ファイバーは，3.2.1 項にて記述したものと同一のものを用いた。

3.4.2　シリカスケール生成の測定

90°C で調製したケイ酸ナトリウム溶液を分取し，中和して直ちに 8 cm のむき出しにした光ファイバーコアに流し，測定を開始した。シリカスケールは，炭酸カルシウムに比べて析出する量が少ないため，15 分毎に溶液の中和と交換を繰り返した。

3.4.3　澄川地熱発電所における現地試験（熱水）

現地試験は 2014 年 8 月 22 日～9 月 1 日の間に秋田県鹿角市澄川地熱発電所にて実施した。熱水試験では，室内試験と同様の装置を使用し，施設から得た熱水をセンサーに直接流しながら光透過率を測定した。地熱水の化学的性質及び化学組成を Table 3-2 に示す。測定方法は 3.2.4 項に記載したものに加え As，B，Al は ICP-AES 法で測定した。

Table 3-2　澄川地熱発電所における地熱水の化学的性質及び化学成分

Temperature (°C)	94.6	Cl (mg/L)	1090
pH	6.62	SO_4 (mg/L)	105
EC (mS/m)	405	HCO_3 (mg/L)	14
ORP (mV)	405	SiO_2 (mg/L)	1050
Na (mg/L)	632	Mn (mg/L)	0.18
K (mg/L)	104	Fe(II) (mg/L)	<0.1
Ca (mg/L)	13.2	Fe(III) (mg/L)	0.09
Mg (mg/L)	0.13	As (mg/L)	16.1
B (mg/L)	439	Al (mg/L)	1.5

3.4.4　　澄川地熱発電所における現地試験（蒸気）

地熱発電では，蒸気と熱水から成る地熱流体の蒸気をセパレーターによって分離し，タービンに導入することで発電する手法が一般的である。そのため，高温蒸気から発生するスケールの監視もまた重要な役割を担っている。そこで，現地試験では，Figure 3-11 に示す装置を用い，蒸気から発生するシリカスケールを測定した。この装置は，中が空洞になった筒状の加熱試験装置とそれに連結する簡易セパレーター，温度制御装置によって構成されている。加熱試験装置には枝管が取り付けられており，その中に光ファイバーセンサーのコアを設置した後，光源と検出器を接続した。

装置を密閉しないフロー試験では，まず加熱試験装置の温度を温度制御装置によって 120°C，200°C に加熱した。次に，現地で得られた地熱流体の二相流を簡易セパレーターに導入し，熱水と蒸気を分離した後，加熱装置と排気へのバルブを開放して蒸気をフローさせた。フローと同時に，光ファイバー光透過率の測定を開始した。装置を密閉し，蒸気を過熱する過熱蒸気試験では，まず装置を 350°C に加熱した。蒸気を導入した後に排気のバルブを閉じ，装置のバルブを全て閉じて，蒸気を封入して測定を開始した。この時の圧力は 0.2 MPa であった。

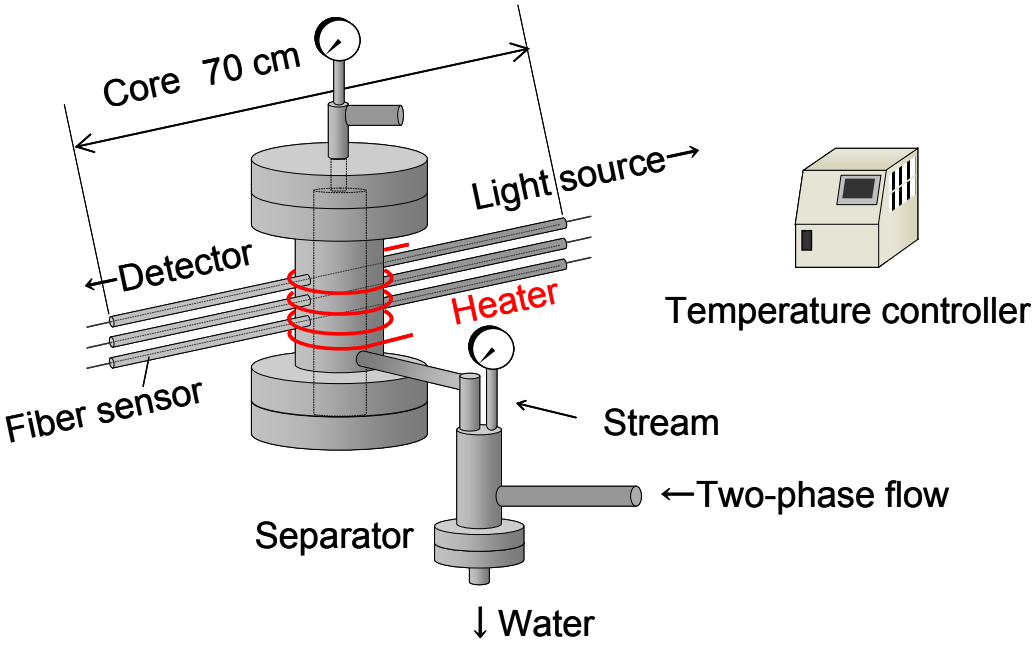


Figure 3-11　加熱試験装置の概略図

3.5　　結果と考察－シリカスケール

3.5.1　　シリカスケールの測定に及ぼす波長の影響

Figure 3-12に室内試験における，シリカスケール生成に対する光ファイバーセンサーの応答を示した。600 nmでは透過率は時間と共にゆるやかに減少し，1400 nmではゆるやかに増加した。このように，600 nmと1400 nmで透過率変化の傾向が全く異なることがわかった。

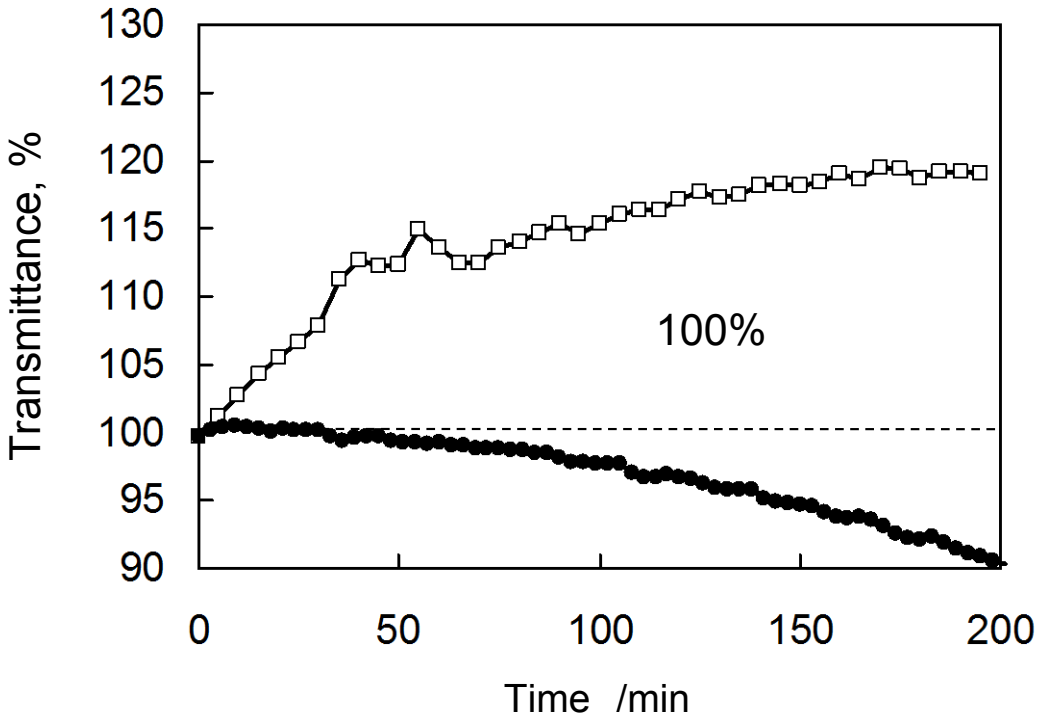


Figure 3-12　シリカスケールの生成に伴う透過率変化，測定波長(●)600 nm，(□)1400 nm，コア直径 200 μm，露出したコア長さ 8 cm

そこで，Figure 3-13に可視光，近赤外光でのそれぞれのスペクトル変化を示した。まず可視光領域では，透過率が直線のまま時間と共にゆるやかに減少し，右肩上がりの形状を示した。一方，近赤外領域では直線のまま透過率は上昇し，可視光と同様に右肩上がりの形状だった。これらの傾向から，波長の違いによる応答の逆転は屈折率に起因すると考えられる。

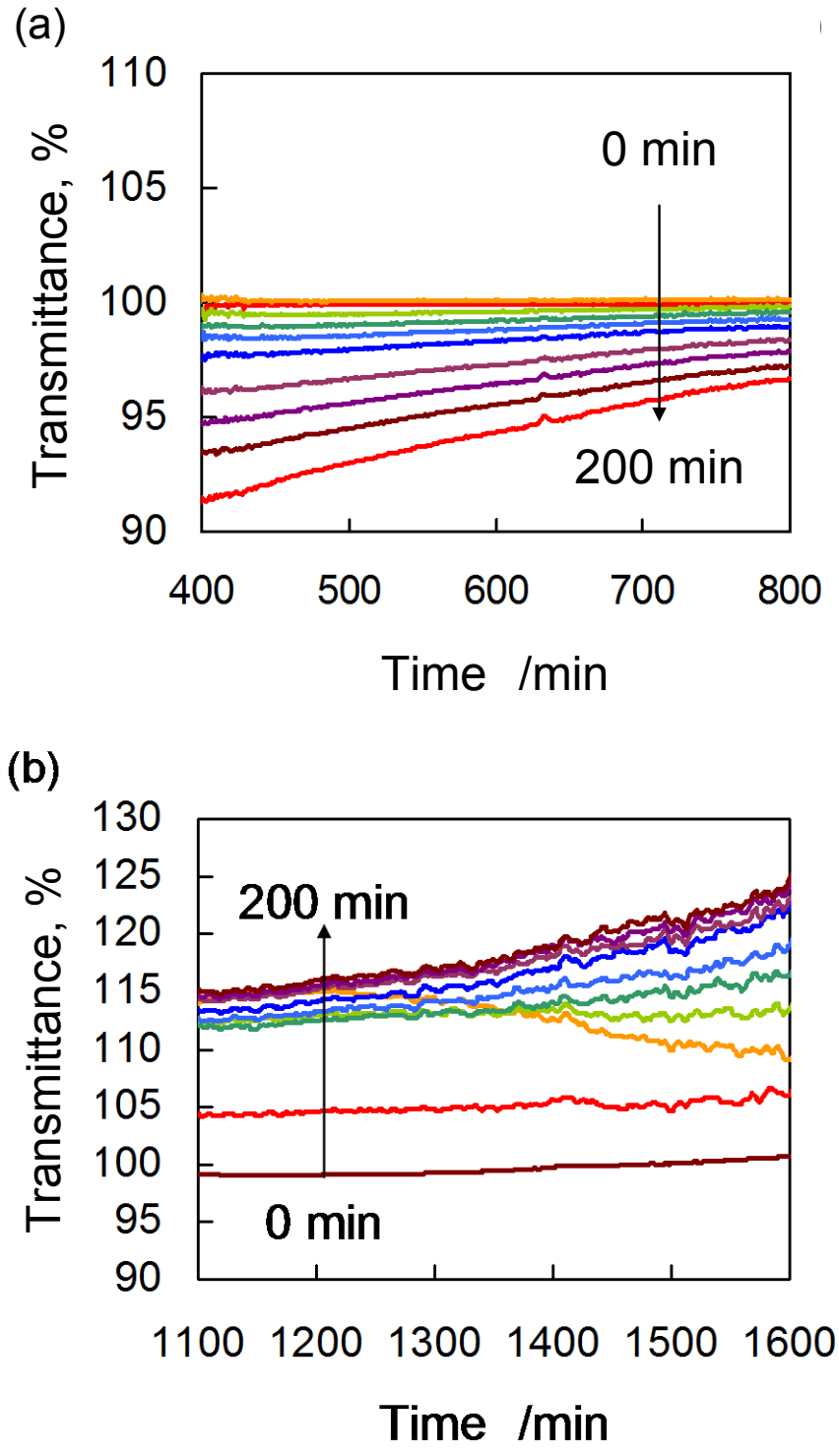


Figure 3-13　シリカスケールの生成に伴うスペクトルの経時変化，測定波長(a)可視（400～800 nm），(b)近赤外（1100～1600 nm）コア直径 200 μm，露出したコア長さ 8 cm

前節で述べたように，屈折率は波長の増加によって減少する。よって，可視光域においては，生成したシリカスケールがコア以上の値を取り，炭酸カルシウムスケールと同様に全反射を阻害したことが考えられる。一方，近赤外領域ではシリカスケールは屈折率が1.33から1.44の値を取ったと考えられる。これにより，透過光は全反射し，全反射の界面で発生したエバネッセント波の吸収が，シリカスケールより水の方が大きかったために，光透過率が上昇したと考えられる。これらの傾向は，シリカコアがシリカスケールと屈折率がより近いために起こったと予想できる。

3.5.2　　走査型電子顕微鏡による表面観察

シリカスケール析出後の光ファイバーコアを 3.3.5 項と同様に，SEM によって観察し，その結果を Figure 3-14 に示した。炭酸カルシウムスケールとは異なり，図から明瞭なスケール粒子は観察されなかった。30 分の試料のひび割れからも見られるように，シリカの結晶がより小さく，均一にコアを覆っているために，低真空 SEM での粒子観察が困難であったと予想される。

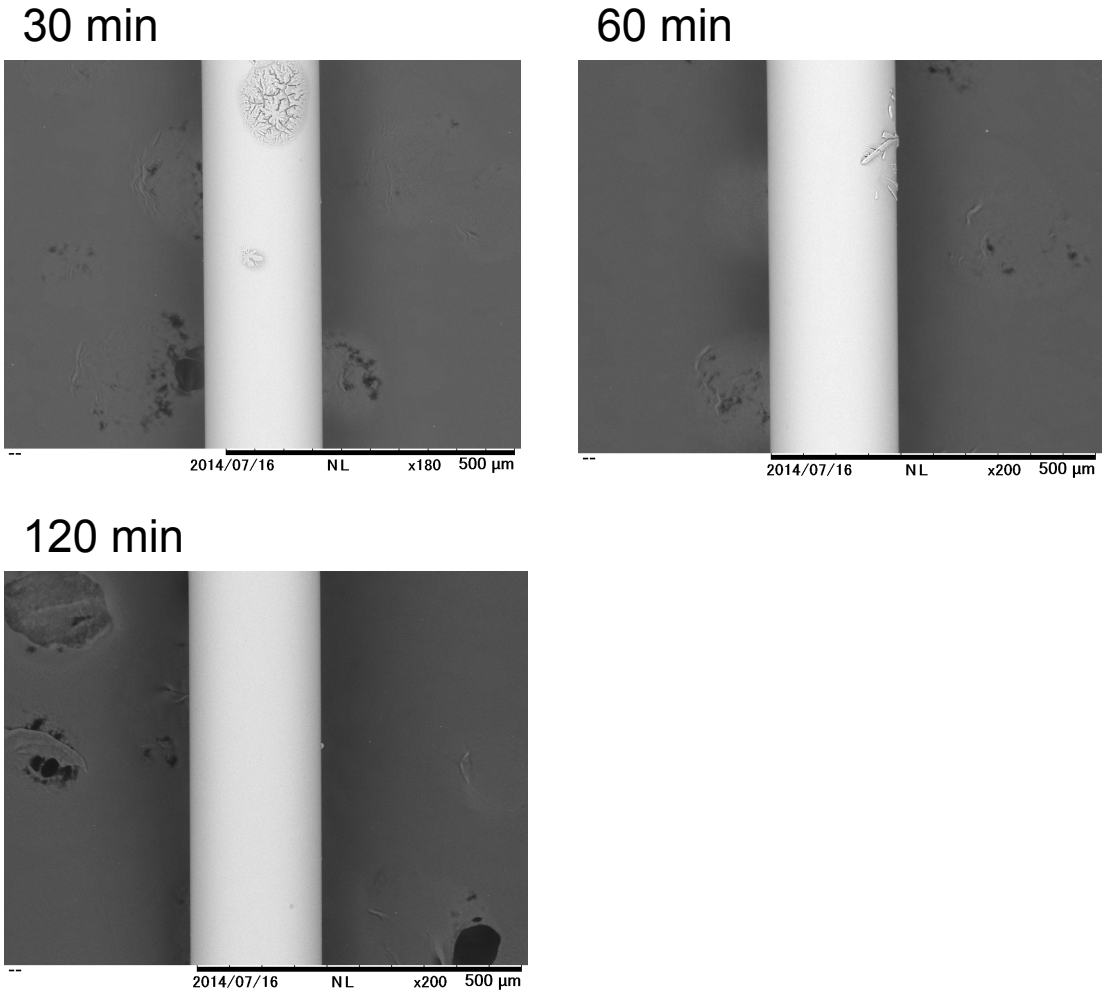


Figure 3-14　SEM観察よるシリカスケール析出後の光ファイバーコアの画像，浸漬時間はそれぞれ図の左上に記載した

3.5.3　澄川地熱発電所での熱水を用いた室内試験

澄川地熱発電所での現地試験に対する予備試験として，採水された熱水を用いた室内試験を実施した。熱水は採水後，塩酸によって pH を 2 前後にし，測定は 3.4.2 項に記載した手順に従った。結果を Figure 3-15 に示し，この図から，可視光領域では透過率の減少，近赤外領域では増加するといった室内試験と同様の傾向が見られた。この原因もまた，スケール屈折率の波長依存性に起因すると考えられる。

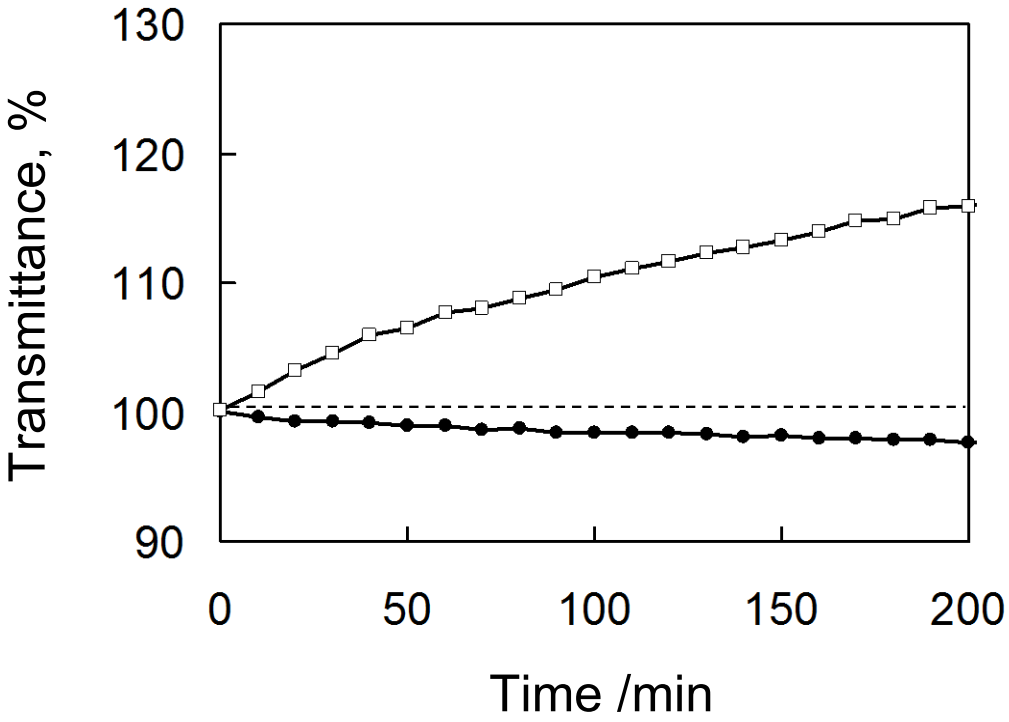


Figure 3-15　地熱水シリカスケールの生成に伴う透過率変化，測定波長(●)600 nm，(□)1400 nm，コア直径 200 μm，露出したコア長さ 8 cm

3.5.4　　澄川地熱発電所における現地試験（熱水）

澄川地熱発電所での熱水を利用した現地試験の結果について，光透過率変化を Figure 3-16 に，測定後の光ファイバーの SEM 画像を Figure 3-17 に示した。この光透過率の結果から，両方の波長において透過率は減少する傾向が見られた。このことから，天然に生成したシリカスケールは室内試験のものに比べて高い屈折率を持つことが考えられる。SEM 画像では，3.5.2 項と同様に明瞭な粒子は観察されなかったものの，フロー方向（写真右）からの膜厚の変化が見られた。

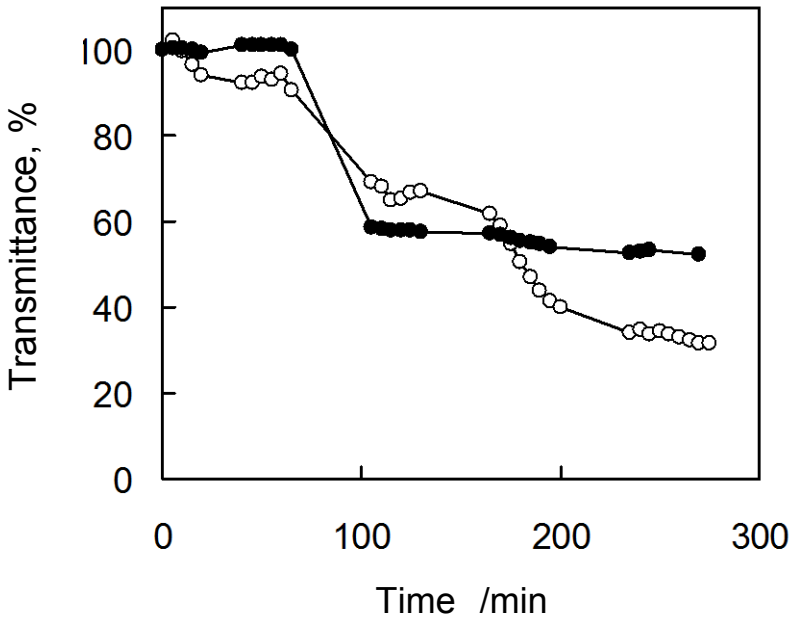


Figure 3-16　澄川地熱発電所における地熱水から生成するシリカスケールの測定結果，(○)450 nm，(●)1100 nm，コア直径 200 μm，露出したコア長さ 8 cm

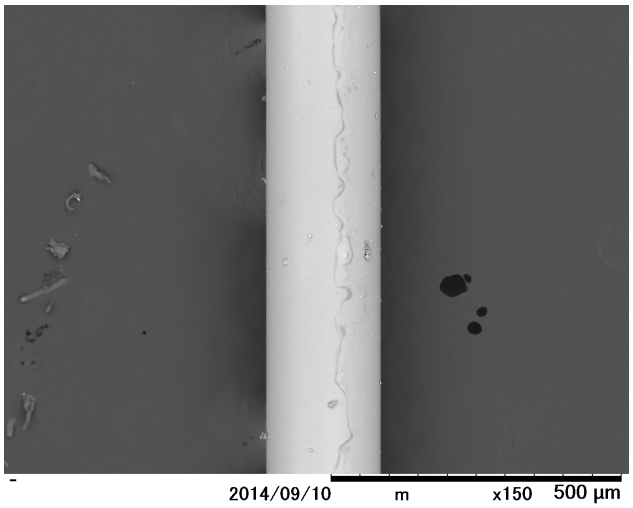


Figure 3-17　測定終了後の光ファイバーコアの SEM 画像

3.5.5　　澄川地熱発電所における現地試験（蒸気）

澄川地熱発電所での蒸気を利用する現地試験の結果について，Figure 3-18 に

過熱蒸気のフロー試験の結果を示した。この図から，120°C，200°C 両方の結果において，全ての波長で光透過率は低下した。この結果は，熱水の現地試験と同様に，生成したシリカスケールの屈折率がコアよりも高かったことに起因すると考えられる。その変化量は 200°C の試料で比較的高く，120°C よりもスケールの生成速度が速かったためと思われる。

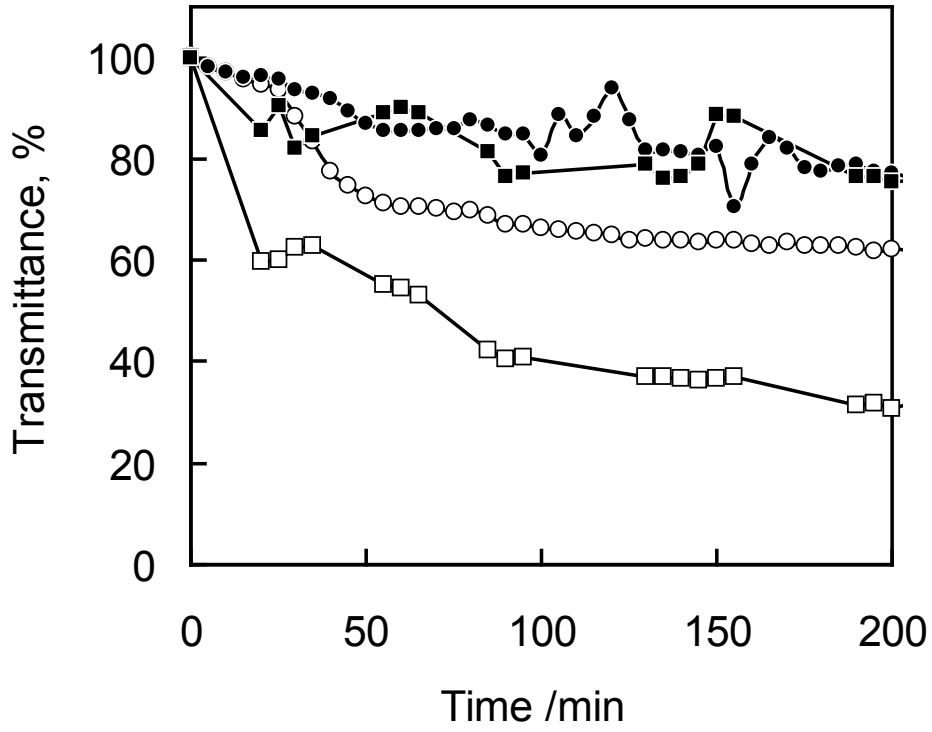


Figure 3-18　澄川地熱発電における地熱蒸気から生成するシリカスケールの測定結果，(●)1200 nm，120°C，(○)600 nm，120°C，(■)1050 nm，200°C，(□)600 nm，200°C，コア直径 400 μm，露出したコア長さ 70 cm

Figure 3-19 に地熱蒸気から生成するシリカスケールの測定結果を示した。シリカスケールの付着によって透過率は直ちに減少し，その後一定値で安定した。この結果は他の測定結果と比較して高い感度を示した。この実験では，350°C の加熱による影響を避けるために，70 cm のコア長さを採用した。3.3.3 項に示したように，露出したコア長さは感度に著しく影響を与えることから，高い感度

を示したと考えられる。本研究で使用した光ファイバーのクラッドは，プラスチック製であったためにコア長さを 70 cm としたが，シリカクラッドの光ファイバーを用いることで，感度を制御できると考えられる。以上のことから，この光ファイバーセンサーは, 350°C の高温条件でのスケール測定にも耐えうることがわかった。

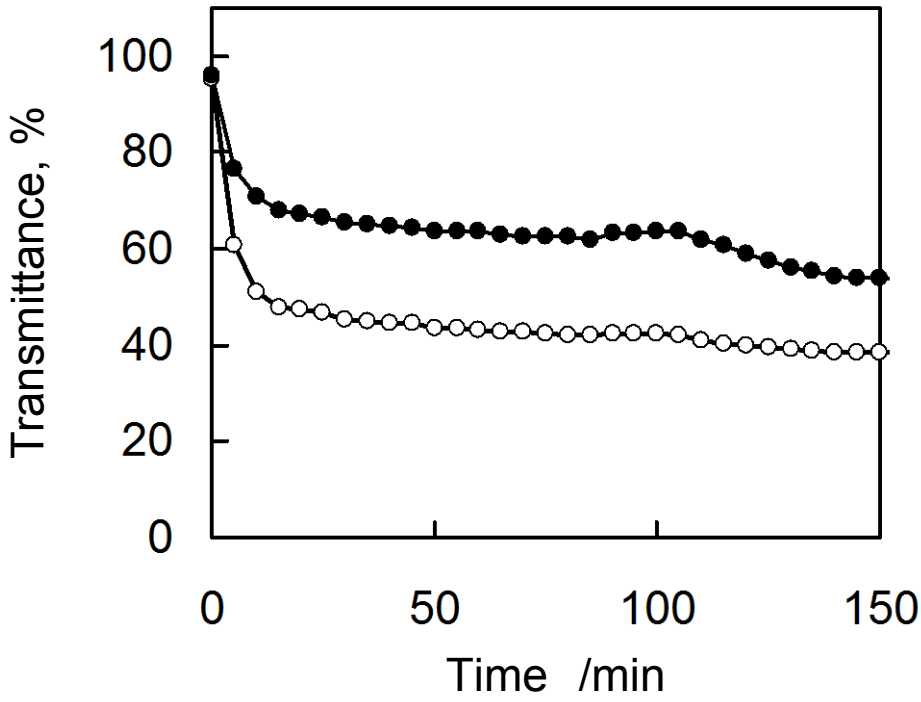


Figure 3-19　澄川地熱発電における地熱蒸気から生成するシリカスケールの測定結果，(○)600 nm，(●)1300 nm，コア直径 400 μm，露出したコア長さ 70 cm

3.6　　まとめ

この研究では，炭酸カルシウムスケール及びシリカスケールの生成を評価する光ファイバーセンサーを開発した。炭酸カルシウムの項では，コア直径と測定波長の最適化を行い，コア長さ，カルサイト過飽和度の影響を明らかにした。また，このセンサーの応答がスケールの重量よりも被覆面積に起因することを見出した。シリカでも，スケール生成に対する応答が得られ，波長ごとに異なる傾向を示すことがわかった。

松代温泉及び澄川地熱発電所にて，地熱水を用いて現場測定を実施したところ，スケールの生成に対して良好な応答が得られた。350°Cの高温に加熱された蒸気から生成するシリカスケールに対しても，良好な応答を示した。

以上のように，このセンサーは，スケール生成に対して高感度であり，低コスト，軽量小型で耐圧・耐熱性に優れている。また，遠隔地からのスケール生成情報をリアルタイムに得られる利点がある。

3.7 参考文献

1) G. Pátzay, G. Stáhl, F. H. Kármán and E. Kálmánb, *Electrochim. Acta*, **1998**, *43*, 137.
2) J. MacAdam, and S. A. Parsons, *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.*, **2004**, *3*, 159.
3) M. Hartley, W. A. House, M. E. Callow and B. S. C. Leadbeater, *Water Res.*, **1997**, *31*, 2261.
4) P. G. Koutsoukos and C. G. Kontoyannis, *J. Crystal Growth*, **1984**, *69*, 367.
5) N. A. Abdul-Latif, S. H. F. Al-Madfai and A. N. Ghanim, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1988**, *27*, 1548.
6) E. Dalas, *J. Cryst. Growth*, **2001**, *222*, 287.
7) W. Shih, K. Albrecht, J. Glater and Y. Cohen, *Desalination*, **2004**, *169*, 213.
8) S. Bamforth, C. Besson, G. Brown, G. Catala, G. Rouault, B. Theron, G. Conort, C. Lenn and B. Roscoe, *Oilfield Rev.*, **1996**, *8*, 44.
9) G. P. P. Gunarathne and R. W. Keatch, *Ultrasonics*, **1996**, *34*, 411.
10) X. S. Chai, Q. Hou, J. Y. Zhu and W. Ban, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2003**, *42*, 254.
11) T. Umemura, Y. Kasuya, T. Odake and K. Tsunoda, *Analyst*, **2002**, *127*, 149.
12) T. Shtoyko, I. Zudans, C. J. Seliskar and W. R. Heineman, *J. Chem. Educ.*, **2004**, *81*, 1617.
13) U. Wolf, R. Leiberich and J. Seeba, *Catal. Today*, **1999**, *49*, 411.
14) M. Grahn, Z. Wang, M. Lidström-Larsson, A. Holmgren, J. Hedlund and J. Sterte, *Microporous Mesoporous Mater.*, **2005**, *81*, 357.
15) O. S. Wolfbeis, *Anal. Chem.*, **2002**, *74*, 2663.
16) X. Wang and O. S. Wolfbeis, *Anal. Chem.*, **2013**, *85*, 487.
17) C. McDonagh, C. S. Burke and B. D. MacCraith, *Chem. Rev.*, **2008**, *108*, 400.
18) E. Udd and W. B. Spillman Jr, "*Fiber Optic Sensors*", **2011**, John Wiley & Sons, Canada.
19) R. A. Potyrailo, S. E. Hobbs and G. M. Hieftje, *Anal. Chem.*, **1998**, *15*, 1639.
20) R. Bharadwaj, V. V. R. Sai, K. Thakare, A. Dhawangale, T. Kundu and S. Titus, *Biosens Bioelectron.*, **2011**, *26*, 3367.

21) M. D. DeGrandpre and L. W. Burgess, *Anal. Chem.*, **1988**, *60*, 2582.
22) T. Yeh, P. Tien and L. Chau, *Appl. Spectrosc.*, **2001**, *55*, 1320.
23) T. Yeh, C. Chu and Y. Lo, *Sens. Actuators B*, **2006**, *119*, 701.
24) S. Dong, M. Luo, G. Peng and W. Cheng, *Sens. Actuators B*, **2008**, *129*, 94.
25) Y. Xiong, D. Zhu, C. Duan, J. Wang and Y. Guan, *Anal. Bioanal. Chem.*, **2010**, *396*, 943.
26) B. Varghese P, S. John and K. N. Madhusoodanan, *Rev. Sci. Instrum.*, **2010**, *81*, 03511-1.
27) F. Long, S. Wu, M. He, T. Tong and H. Shi, *Biosens. Bioelectron.*, **2011**, *15*, 2390.
28) B. Pillai, B. Varghese and K. N. Madhusoodanan, *Environ. Sci. Technol.*, **2012**, *46*, 404.
29) J. Bürck, J. Conzen and H. Ache, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **1992**, *342*, 394.
30) M. D. Degrandpre and L. W. Burgess, *Appl. Spectrosc.*, **1990**, *44*, 273.
31) D. S. Blair, *Anal. Chem.*, **1997**, *69*, 2238.
32) D. S. Blair, L. W. Burgess and A. M. Brodsky, *Appl. Spectrosc.*, **1995**, *49*, 1636.
33) J. K. Smith, M. Yuan, T. H. Lopez, M. Means and J. L. Przybylinski, *SPE Prod. Facil.*, **2004**, *19*, 94.
34) R. Philip-Chandy, P. J. Scully and D. Thomas, *Sens. Actuators B*, **2000**, *15*, 19.
35) M. Boerkamp, D. W. Lamb and P. G. Lye, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2010**, *49*, 4682.
36) M. Boerkamp, D. W. Lamb and P. G. Lye, *J. Crysst. Growth*, **2012**, *361*, 132.
37) M. Boerkamp, D. W. Lamb and P. G. Lye, *Sens. Actuators B*, **2013**, *117*, 964.
38) G. Ghosh, *Opt. Commun.*, **1999**, *163*, 95.
39) B. D. Gupta, "*Fiber optic sensors principles and applications*", **2006**, New India Publications, New Delhi.
40) A. Mucci and J. W. Morse, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **1983**, *47*, 217.

第4章　エバネッセント波－光ファイバーセンサーによる陰イオン界面活性剤の測定法の開発

4.1　緒言

界面活性剤は，親水性と疎水性を併せ持つ両親媒性分子群の総称である。洗浄作用や疎水性物質の可溶化能を持つことから，家庭用洗剤や，パーソナルケア製品，繊維製品，塗料，農薬，薬品，工業，パルプ・製紙業などの様々な産業において広く用いられている。1990 年の消費量として，最も多い直鎖アルキルベンゼンスルホン酸が約 2,000,000 トン，α オレフィンスルホン酸が 86,000 トン，アルキルスルホン酸が 289,000 トンといった数値が報告されている [1,2]。

これらの製品は，使用後に下水処理を経て表層水やスラッジから環境中に放出される。高濃度の界面活性剤は，生態系に影響を与え，近年では，一部の陰イオン界面活性剤が雌の魚からエストロゲンの一種であるビテロジェニンの放出を促進させることが報告されている [3]。従って，環境水中の陰イオン界面活性剤の監視は重要である。

陰イオン界面活性剤の測定法として，メチレンブルーまたエチルバイオレットを陽イオン性色素として用いた溶媒抽出法がよく使われている [4,5]。これらの方法は，陰イオン界面活性剤をそれぞれ色素とのイオン会合体として，クロロホルムやトルエンなどの有機溶媒に抽出し，吸光度を測定するものである。 特にエチルバイオレット法は，メチレンブルー法に比べて（１）高感度，（２）チオシアン酸やシアン化物などの影響を受けにくく，（３）より単純な工程で，（４）低濃度の陰イオン界面活性剤に対して，高い測定精度を持つといった利点がある [6,7]。しかし，これらの手法は，前述のように有機溶媒を要することから，環境や測定者への影響が懸念される。また，溶媒抽出の作業は時間と手間を要し，改善の余地を残している。

そこで，陰イオン界面活性剤測定のための様々なセンサーが開発されている。近年の例として，ドデシル硫酸ナトリウム（SDS）を測定対象とし，イオン対を電極活性物として PVC を成膜した電極に含浸させた電気化学的センサーが Madunic-Cacic らによって報告されている [8]。Durust らは，マイクロプレートに

呈色試薬を PVC として成膜したセンサーを開発した。ここでは，界面活性剤として SDS とドデシルベンゼンスルホン酸が使用された[9]。また，エオシン Y を修飾した電極による電気化学的検出法も報告されている[10]。Zhao と Li は 5 種類の両親媒性ナフタルイミドを合成し，吸光光度，蛍光，目視検出のための水溶性センサーとして報告している[11]。

光ファイバーATR 手法は，第 3 章で述べたように全反射界面におけるエバネッセント波の漏洩を利用する分光学的分析法である。これは，小型軽量で単純，低コスト，可搬性があるといった利点があり，様々な化学種の分析に利用されている[12-14]。Seki らは，マルチモードの光ファイバーの一部にシングルモードの光ファイバーを接続したヘテロコア光ファイバーセンサーを利用して，直鎖型ドデシルベンゼンスルホン酸の測定法を開発した[15]。ここでは，陽イオン性色素としてメチレンブルーが使われている。

本研究では，エバネッセント波－光ファイバーセンサーとエチルバイオレット法を組み合わせ，より簡便で有機溶媒を使用しない陰イオン界面活性剤センサーを開発した。このセンサーの概略図を Figure 4-1 に示す。本研究では，陰イオン界面活性剤として SDS を用いた。SDS が存在しない場合，正電荷を持つエチルバイオレットは，負電荷を持つ光ファイバーの石英コアへ吸着される。吸着されたエチルバイオレットは，光ファイバーの ATR 手法によって，伝播光の光吸収として検出される。一方，SDS が共存する場合，エチルバイオレットとのイオン会合体を生じ，電荷が中和されるため光ファイバーのコアへ引きつけられない。その結果，エチルバイオレットの吸収に減衰が生じ，その変化から SDS を定量する。

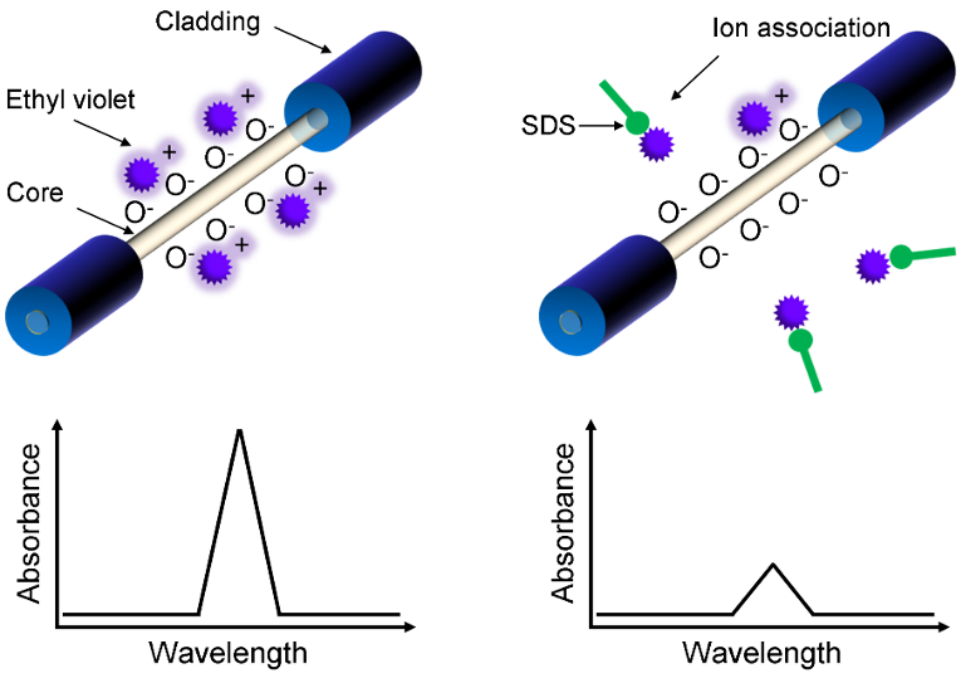


Figure 4-1　エバネッセント波ー光ファイバーセンサーによる SDS 検出の概略図

4.2 実験方法

4.2.1 使用試薬と装置

ドデシル硫酸ナトリウムは半井化学薬品株式会社，エチレンジアミン四酢酸，酢酸，水酸化ナトリウムは和光純薬株式会社から購入し，エチルバイオレットは東京化成工業株式会社から購入したものを用いた。これらの試薬は高純度のものを用い，精製せずにそのまま使用した。酢酸－EDTA 緩衝溶液は，水に EDTA を溶かし，酢酸を加え，pH を 5 に調整した後に酢酸が 0.21 M，EDTA が 20 mM となるように水を加えた。pH は 2 M の水酸化ナトリウム溶液を用いて調整した。

光ファイバーはコア直径が 200 μm のステップインデックス型マルチモード光ファイバー（FT200EMT）を用い，コアの一部を 8 cm むき出しにしてセンシング領域とした。光源（LUS-363, JASCO, Japan）と分光検出器（MV-3100, JASCO, Japan）を光ファイバーで接続し，測定装置とした。測定は，光ファイバーのセンシング領域を溶液に浸して行い，測定後はアセトンで洗浄して再使用した。センサーの透過率は，水の透過光強度 I_0 と試料の透過光強度 I を用い，T (%) = (I/I_0) × 100 の式で得られた。分光光度計は島津の UV-2450 を用いた。

4.3 結果と考察

4.3.1 スペクトルに及ぼす pH の影響

Figure 4-2 に分光光度計及び光ファイバーセンサーにより得られた 2 μM エチルバイオレットの光吸収スペクトルを示す。これらの図から，極大吸収波長は，分光光度計で 600 nm 前後に，光ファイバーセンサーで 530 nm 前後に観察された。これらの違いは，エチルバイオレット分子の状態と電荷から考察できる。Luo らはエチルバイオレットの吸収スペクトルにおいて，556 nm での吸収は二量体，595 nm の吸収は単量体に起因すると報告している [16]。すなわち，この実験では，水中の単量体と二量体の割合に対し，光ファイバーに二量体のエチルバイオレットがより多く引きつけられたことを示している。

また，両方の結果に対して，pH に対するスペクトル形の変化が観察された。分光光度計から得られた吸光度は，pH が 4 から 9 の間で安定していた一方で，光ファイバーセンサーでは，pH の低下と共に吸光度も減少した。これは，水中の水素イオンが光ファイバーコア表面の負電荷を中和し，エチルバイオレットの吸着量を減少させたことに起因すると考えられる。これらの結果から，負電荷に帯電した光ファイバーコアが，正電荷を持つエチルバイオレットを吸着し，それはエチルバイオレットの分子構造とファイバー表面の電荷に依存すると思われる。また，pH が 10 以上では，どちらの測定結果においても極端に低い吸光度が見られた。これは，エチルバイオレットが pH 10.3 以上において無色の構造をとることに由来するだろう [17]。

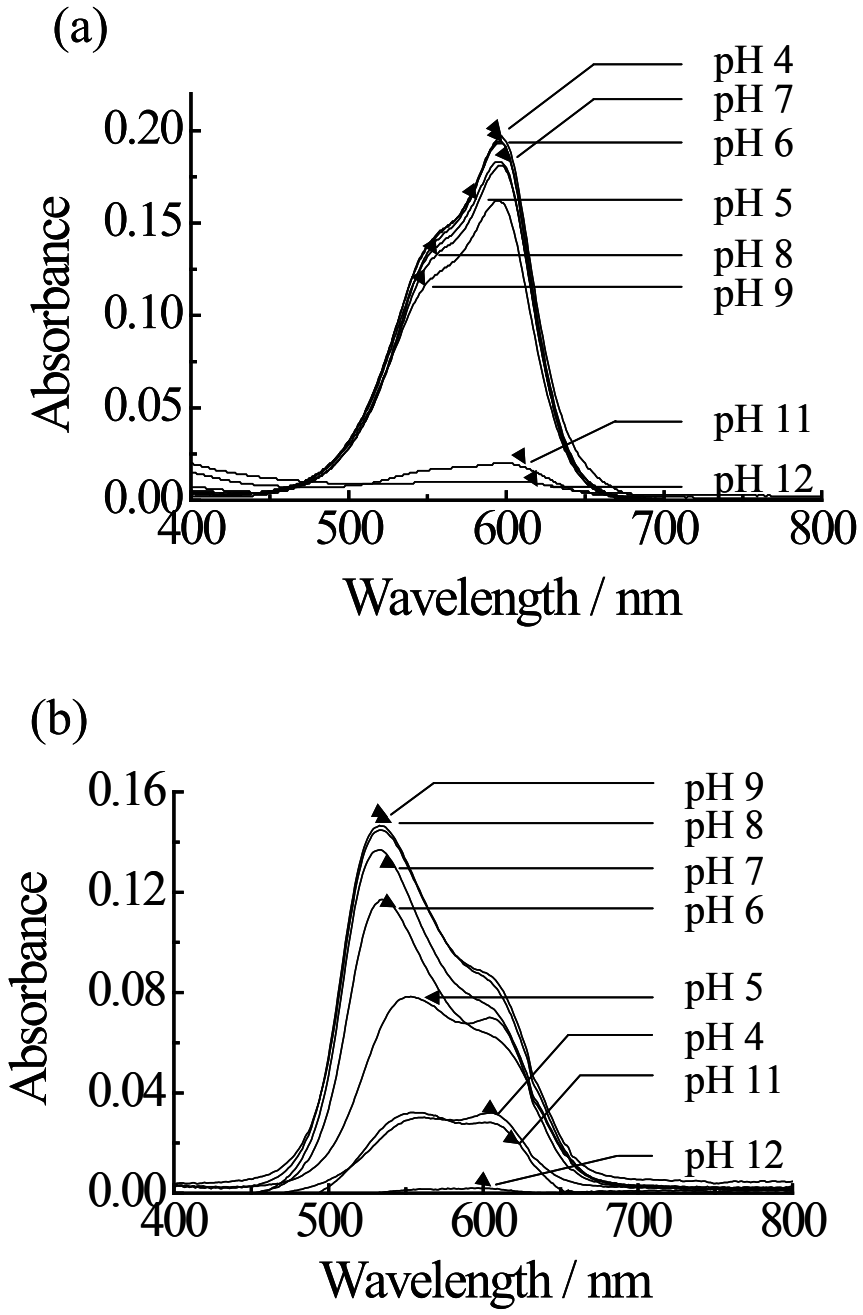


Figure 4-2　2 μM エチルバイオレットの光吸収スペクトル(a) 分光光度計, (b) 光ファイバーセンサー

4.3.2　　エチルバイオレットのコアへの吸着について

種々の濃度のエチルバイオレットを用いた光ファイバーセンサーによる測定結果を Figure 4-3 (a)に示す。吸光度はエチルバイオレットの濃度増加に伴って増加し，0.3 前後で頭打ちとなった。この結果を用いてエチルバイオレットの光ファイバーコアに対する吸着挙動を解析した。まず，吸着されたエチルバイオレットに対して溶液中のエチルバイオレット量は大過剰であるため，平衡濃度と初期濃度はほぼ等しいと言える。また，ランバート・ベールの法則から，吸光度と吸着量は一次関数の関係である。これらのことから，Figure 4-3 (a)を吸着等温線とみなすことができる。液層吸着において吸着挙動がラングミュア理論に従う場合，ラングミュア式は以下のように示される [18)]。

$$W = \frac{aW_{\mathrm{s}}C}{1+aC}$$

ここで W は吸着量，W_{s} を吸着飽和量，吸着平衡定数を a，平衡濃度を C とする。ラングミュア理論は，分布する吸着サイトに吸着物が単分子層で吸着される場合に適用される。この式を，直線式に変形すると以下のように表される。

$$\frac{C}{W} = \frac{1}{W_s}C + \frac{1}{aW_s}$$

この式から，特異吸着量 C/W と平衡濃度 C をプロットすると直線関係が得られることがよく知られており，Figure 4-3 (b)にこの実験におけるラングミュアプロットを示した。この図から高い直線性が確認されたため，この吸着はラングミュア吸着に従うと言える。すなわち，エチルバイオレットの光ファイバーコアへの吸着は，ラングミュア理論に基づく単分子層吸着であることがわかった。また，本研究では，SDS の定量のために，2 μM のエチルバイオレット濃度を最適条件とした。

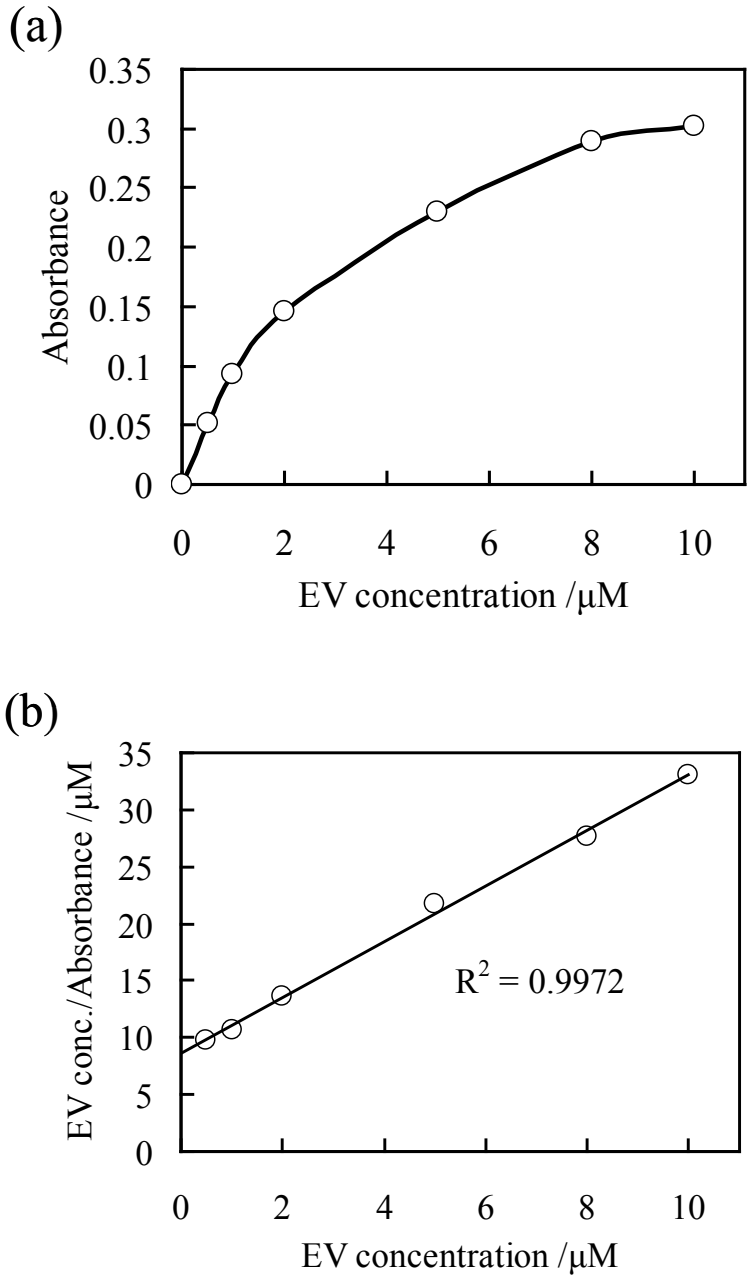


Figure 4-3　(a) 種々のエチルバイオレット濃度における光ファイバーセンサーの吸光度（526 nm）の変化，(b)ラングミュアプロット

4.3.3　　SDS の定量

まず pH が 5，7，9 の緩衝液を用い，SDS の添加による 2 μM のエチルバイオレットの吸光度変化を確認したところ，pH 7 及び 9 では応答の変化が確認されなかった。そこで，pH 5 を最適条件として選択した。SDS は以下の手順で測定した。まず，SDS を含む試料 50 mL の水に 2 mL の酢酸 EDTA 緩衝溶液を添加し，1 mL の 0.1 M エチルバイオレット溶液を添加した。その後，10 分静置してイオン会合体を生成させ，光ファイバーセンサーによって吸光度を測定した。測定結果を Figure 4-4 に示した。この図から，エチルバイオレットの吸収スペクトルは SDS 濃度の増加によって縮小することがわかった。SDS 濃度と 545 nm の吸光度の関係を，Figure 4-5 に示した。直線範囲は 4 から 15 mg/L の間で得られ（R^2= 0.969），検出限界は 3.3 mg/L (3σ)となった。

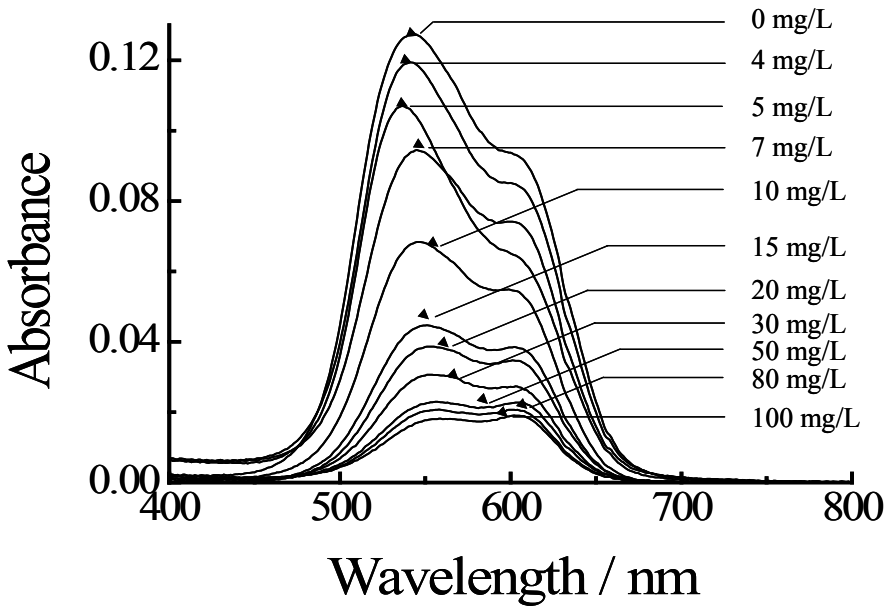


Figure 4-4　エチルバイオレットの吸収スペクトルと種々の濃度 SDS によるスペクトル変化

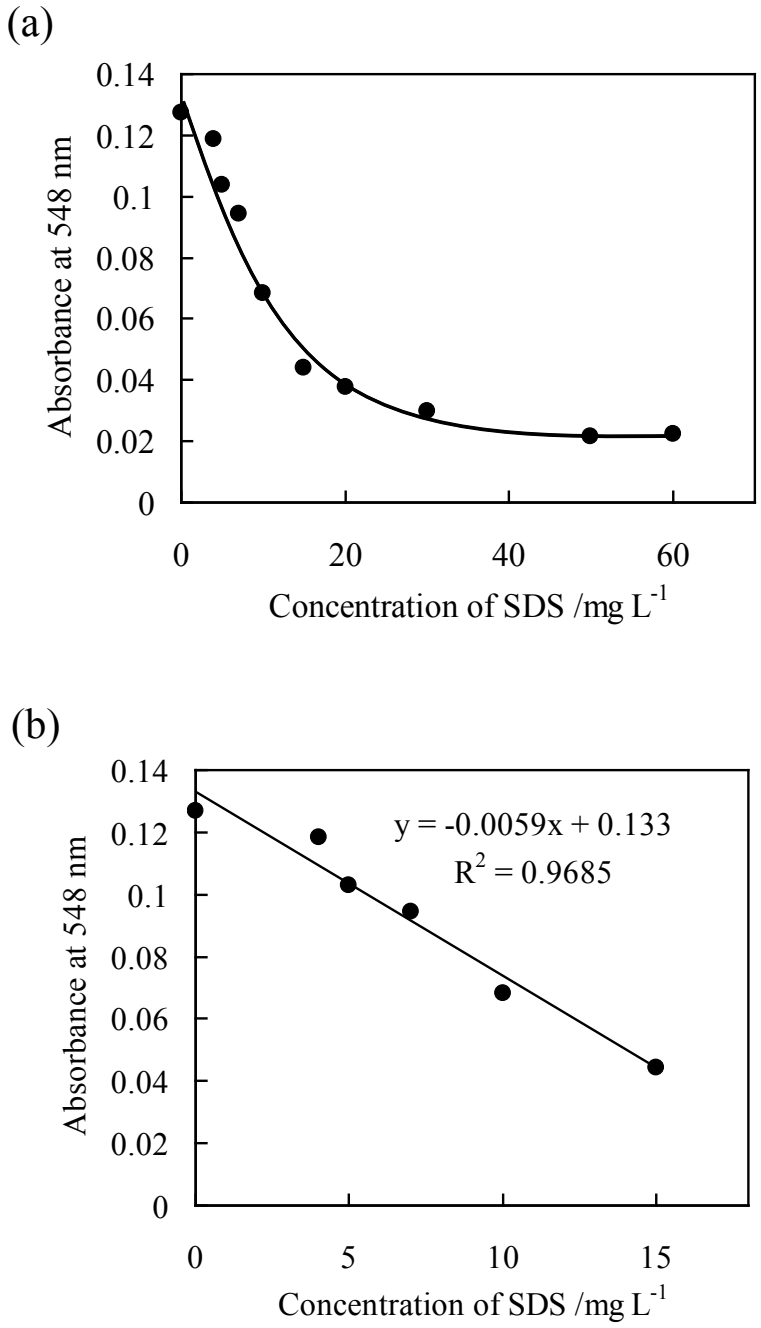


Figure 4-5　エチルバイオレットの吸光度と SDS 濃度の関係，(a)SDS 濃度範囲 4-60 mg/L (b)SDS 濃度範囲 4-15 mg/L,

4.4　　まとめ

エバネッセント波ー光ファイバーセンサーを利用した陰イオン界面活性剤の分析法を開発した。この方法は，光ファイバーコア近傍へのエチルバイオレットの吸着と，SDS とのイオン会合体生成による電荷の中和を利用した分析法である。そのため，有害な有機溶媒や煩雑な抽出作業を必要とせず，ppm オーダー SDS を 10 分で測定できる。これらの結果から，このセンシングは環境中の陰イオン界面活性剤の分析に対して優れた手法である。

4.5 参考文献

1) G. G. Ying, *Environ. int*., **2006**, *32*, 417.
2) World Health Organization, *Environmental Health Criteria 169*, Geneva, World Health Organization.**1996**.
3) C. Verge, A. Moreno, J. Bravo and J. L. Berna, *Chemosphere* **2001**, *44*, 1749.
4) American Public Health Association, *Standard methods for the examination of water and waste water*, 18 ed, A. E. Greenberg, L. S. Clesceri, A. D. Eaton, Academic Press, Washington D.C., **1992**, 5-36
5) Japanese Industrial Standards Committee, JIS K 0102, 2013
6) S. Motomizu, S. Fujiwara, A. Fujiwara and K. Toei, *Anal. Chem.*, **1982**, *54*, 392.
7) H. Yoshida, S. Kudari, T. Hori and M. Sugiyama, *Water Environ. J.*, **2014**, in press.
8) D. Madunic-Cacic, M. Sak-Bosnar and R. Matesic-Puac, *Int. J. Electrochem. Sci.,* **2011**, *6*, 240.
9) N. Durust, S. nac and N. Unal, *Sens. Actuators B*, **2014**, *203*, 181.
10) X. Hao, J. L. Lei, N. B. Li and H. Q. Luo, *Anal. Chim. Acta*, **2014**, *852*, 63.
11) Y. Zhao and X. Li, *Sens. Actuators B* **2015**, *209*, 258.
12) O. S. Wolfbeis, *Anal. Chem.*, **2002**, *74*, 2663.
13) X. Wang and O. S. Wolfbeis, *Anal. Chem.*, **2013**, *85*, 487.
14) C. McDonagh, C. S. Burke and B. D. MacCraith, *Chem. Rev.*, **2008**, *108*, 400.
15) A. Seki, H. Sasaki and K. Watanabe, *Microchim. Acta.*, **2009**, *165*, 335.
16) H. Q. Luo, N. B. Li and S. P. Liu, *Biosens. Bioelectron.*, **2006**, *21*, 1186.
17) J. J. Andrews, R.V. Johnston Jr, D. E. Bee and J. F. Arens, *Anesthesiology*, **1990**, *64*, 59.
18) 近藤　精一, 石川　達雄, 安部　郁夫, *吸着の化学*, 第 2 版, 丸善株式会社, 東京都, 2007 年

第5章　インジウムスズ酸化物を被覆した光ファイバーセンサーによる Lossy mode 共鳴－ストリッピングボルタンメトリーに基づく重金属の分光電気化学的センサーの開発

5.1　緒言

分光電気化学法は，分析対象の光化学的情報と電気化学的情報が同時に得られる分析法であり，1960 年代に開発されて以来，様々な化学物質の分析に応用されてきた[1-3]。分光電気化学的手法の特色は，光化学測定と電気化学測定を同時に行う点であり，それによる多元的な選択性を有することである。しかし，電気化学的な反応領域に対する光路長の短さが，感度不足の原因になっている。

そこで，Heineman らの研究グループは，光化学的情報をスラブ導波路による ATR 手法から得る分光電気化学センサーを開発した[4-23]。光を透過する作用電極としてインジウムスズ酸化物（ITO）を被覆した光導波路を用い，作用電極，参照電極，試料の流路を一元としたセンサーデバイスとした。これにより，より少ない試料量で試薬添加を不要とし，光路長を自由に設定できる分光電気化学デバイスが開発されている。また，ATR の光導波路と試料の界面に，分析対象である酸化還元活性種の濃縮膜を形成させることによって更なる感度・選択性を付加させることに成功している。

また，彼らの研究グループによってストリッピングボルタンメトリーと ITO 被覆光導波路による ATR 手法を組み合わせた分光電気化学センシング（ATR-SV）の例がシリーズの 3 編として報告されている[24-26]。ITO を作用電極として溶存する重金属を酸化還元によって電着・溶出し，それに伴う光応答を導波路から検出した。重金属では，鉛，カドミウム，銅，水銀が検討されている。

一方，5 年ほど前から Lossy mode 共鳴と呼ばれる現象を利用したセンシングが一部のグループによって積極的に報告されている[27-43]。Lossy mode 共鳴は表面プラズモン共鳴（SPR）に似た現象である。SPR は光導波路上に形成した薄膜物質中の電子の振動と一定波長のエバネッセント波が共鳴することで，光の減衰が発生するものである。この減衰する波長が周りの屈折率に敏感であること

から, 屈折率変化を利用したセンサーとして応用されている。この 30 年ほどで, 化学センサーやバイオセンサーとしての数多の研究例が報告されてきた [44]。SPR は薄膜の誘電率の実部が負であり，虚部と媒質の誘電率より高い場合に発生し，金や銀，アルミニウムがよく用いられる。Lossy mode 共鳴は，誘電率の実部が正であり，虚部と媒質の誘電率より高い時に発生する共鳴である。光導波路の導波モードと粒子の Lossy mode と呼ばれる振動が共鳴し，ある波長にて光の損失が発生する。この損失ピークが SPR と同様に，屈折率へ敏感であるために，センサーへの応用が期待されている。SPR と比較して，金属だけでなく，高分子や無機酸化物など様々な物質を利用できること，いくつかのピークが見られること，近赤外領域で利用できるといった特色がある。そこで，これまで ITO や SnO_2, TiO_2，高分子膜などの物質が Lossy mode 共鳴を生じる薄膜として，pH や VOC，相対湿度などへのセンシング例が報告された。

本研究では，光ファイバーATR センサーに ITO を被覆して作用電極と Lossy mode 共鳴の薄膜とし, ストリッピングボルタンメトリーと Lossy mode 共鳴を組み合わせた重金属の分光電気化学センサー（LMR-SV センサー）を開発した。Figure 5-1 に検出原理を示した。まず，光ファイバーコア上に被覆した ITO を電極として重金属に対する還元電位を印加する。それに伴って溶存する金属イオンが ITO 上に電着することで導波路上の屈折率が変化し，ATR による光吸収及び，Lossy mode 共鳴によるピークシフトが起こる。そして酸化電位を印加させて重金属を溶解することで再生・再使用する。

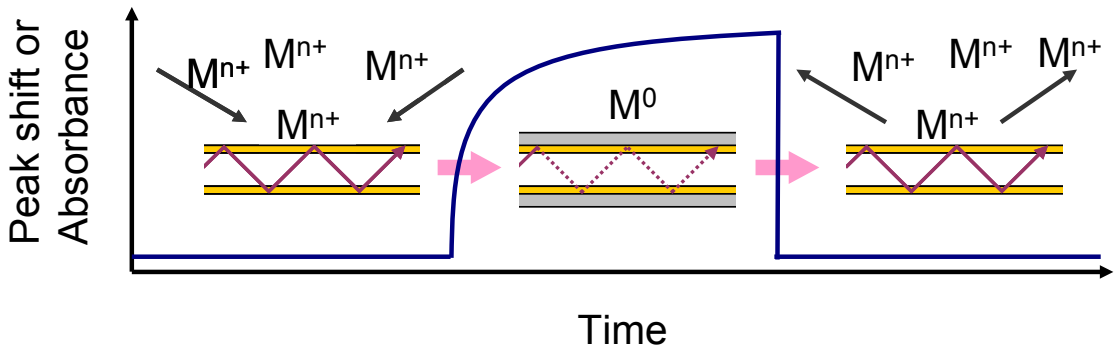


Figure 5-1　本研究におけるセンサーの検出原理

5.2　　実験方法

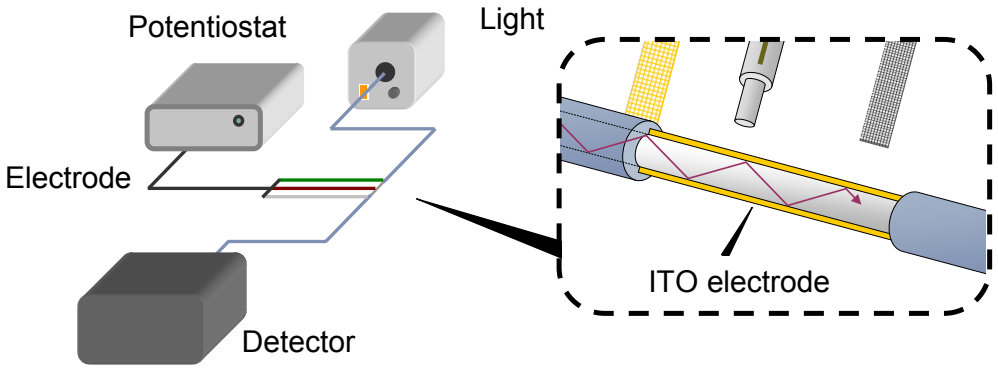
5.2.1　　使用試薬と装置

硫酸銅と硝酸鉛は和光純薬株式会社から購入し，それぞれを水に溶解することで重金属標準液とした。また，測定試料の電解質は 0.1 M の KNO_3 とした。ITO ディップコート剤は株式会社高純度科学研究所から購入した。

光ファイバーは，コア直径が 400 μm のステップインデックス型マルチモード光ファイバーである FT400EMT（ソーラボ）を用いた。ITO の被覆は，以下の手順によって行った。むき出しにした光ファイバーのコアを ITO ディップコート剤に浸漬し，引き上げた後，110°C で 30 分間乾燥した。その後，550°C で 30 分間焼成した。これをハンドメイドのコネクターによって光ファイバーに接続することで光ファイバーセンサーとした。

5.2.2　　測定方法

Figure 5-2 に実験装置の概略図を示した。光源（LUS-363, JASCO, Japan）と分光検出器（MV-3100, JASCO, Japan）を，ITO 被覆光ファイバーセンサーで接続した。ITO を作用電極，銀－塩化銀電極を参照電極，白金網を対電極としてポテンショスタット（620CZ, BAS, USA）に接続した。



測定は，以下の手順で行った。まず，2.6×6.6 cm のスライドガラスに試料溶液を乗せ，長辺方向に沿って光ファイバーセンサーを溶液に浸した。スライドガラス上の試料溶液に参照電極と対電極を浸した。センサーの透過率は，電位印加前の光透過強度 I_0 と印加後の強度 I を用い，T (%) = (I/I_0) × 100 の式から得た。また，試料の除酸素は行っていない。

5.3　　結果と考察

5.3.1　　電位の印加に伴うスペクトル変化

Figure 5-3 に，鉛 5 mg/L の酸化還元に伴うスペクトル変化を示した。光ファイバーに被覆した ITO 薄膜電極によってクロノアンペロメトリーを行い，スペクトルは光ファイバーセンサーから得られた。電位は，500 秒間，0.5 から-0.9 V までステップされ，その後-0.1 から 0.9 V まで 500 秒間ステップされた。これらの電位は，既報を参考にして設定した [24-26]。また，静止時間を 60 秒とした。

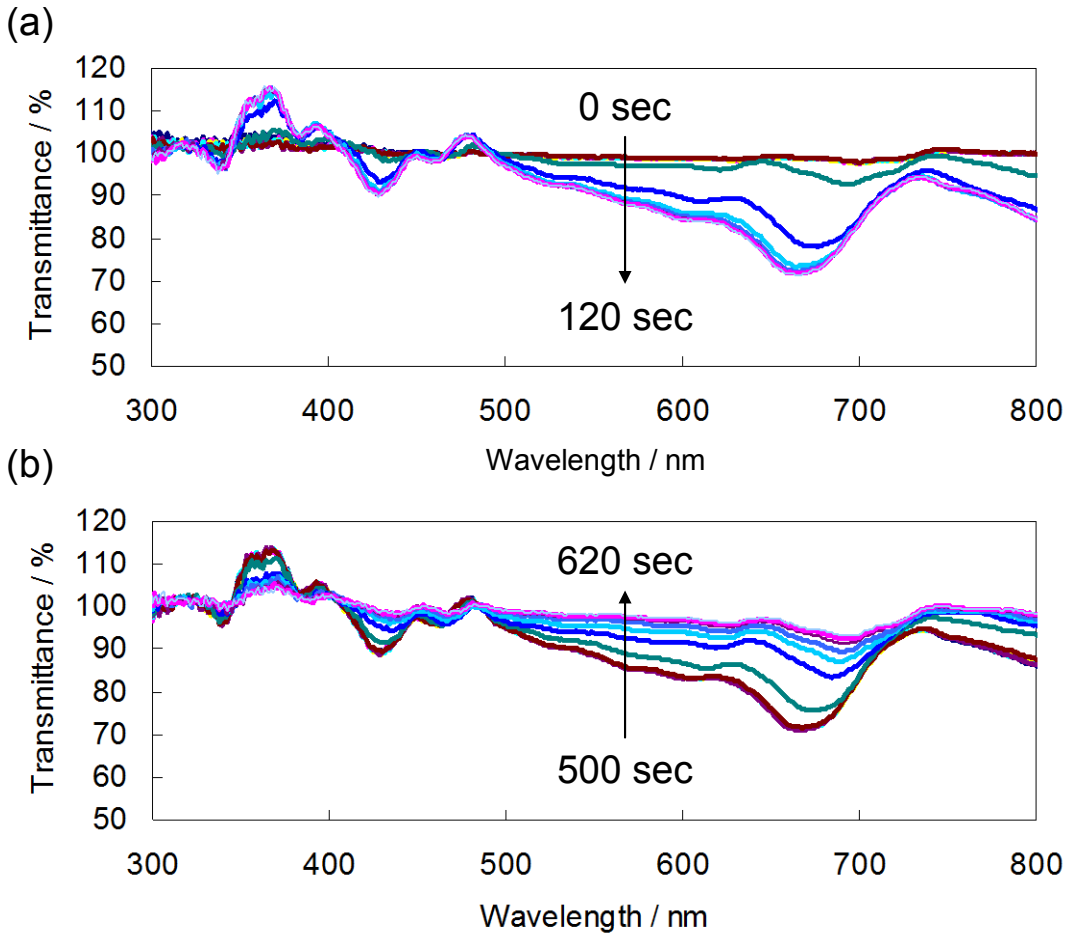


Figure 5-3　光ファイバーセンサーによって得られた酸化還元に伴う鉛 5 mg/L のスペクトル変化，(a) 0.1 から-0.9 V の電位ステップ，(b) -0.9 から 0.1 V の電位ステップ

まずこの図から，電位の印加に伴うスペクトルの変化が見られた。還元時では, 電位を印加した直後からピークが現れ, 40 秒後からほとんど頭打ちとなり，500 秒までほぼ変化しなかった。これは，スペクトルが安定するまで 30 分前後を要した ATR-SV に比べて，かなり速い応答だった。スペクトルからはいくつかのピークが見られ, これらのピークはLMR に起因するものと思われる。特に，680 nm 前後で明瞭なピークと，時間と共にそのシフトが見られた。これは鉛の電着に伴う屈折率の変化に起因すると思われる。また, 酸化溶出では徐々にピークは消失し，60 秒ほどでほぼ 100%に近い安定値となった。

同様の実験を銅でも行い，その結果を Figure 5-4 に示した。実験では，還元時ステップ電位を 0.1 から-0.9 V，酸化時は-0.9 から 0.1 V とし，60 秒の静置時間を経て 1000 秒ずつ電位を印加した。結果では，電位の印加からわずかにピークが現れ，安定するまでに 1000 秒を要した。鉛と比較してゆるやかにスペクトルが変化する傾向は，ATR-SV で報告された結果と似た傾向を示している。透過率は幅広い波長で減少しており，平滑なピークとなった。これは短い時間で鋭いピークが得られた鉛と異なる結果だった。これらの結果は，電着した鉛と銅の性質の違いから，ATR による伝播光の減衰の影響が，銅の方が強かったことに起因すると思われる。また，酸化電位によって比較的早く光吸収は 100%に戻った。

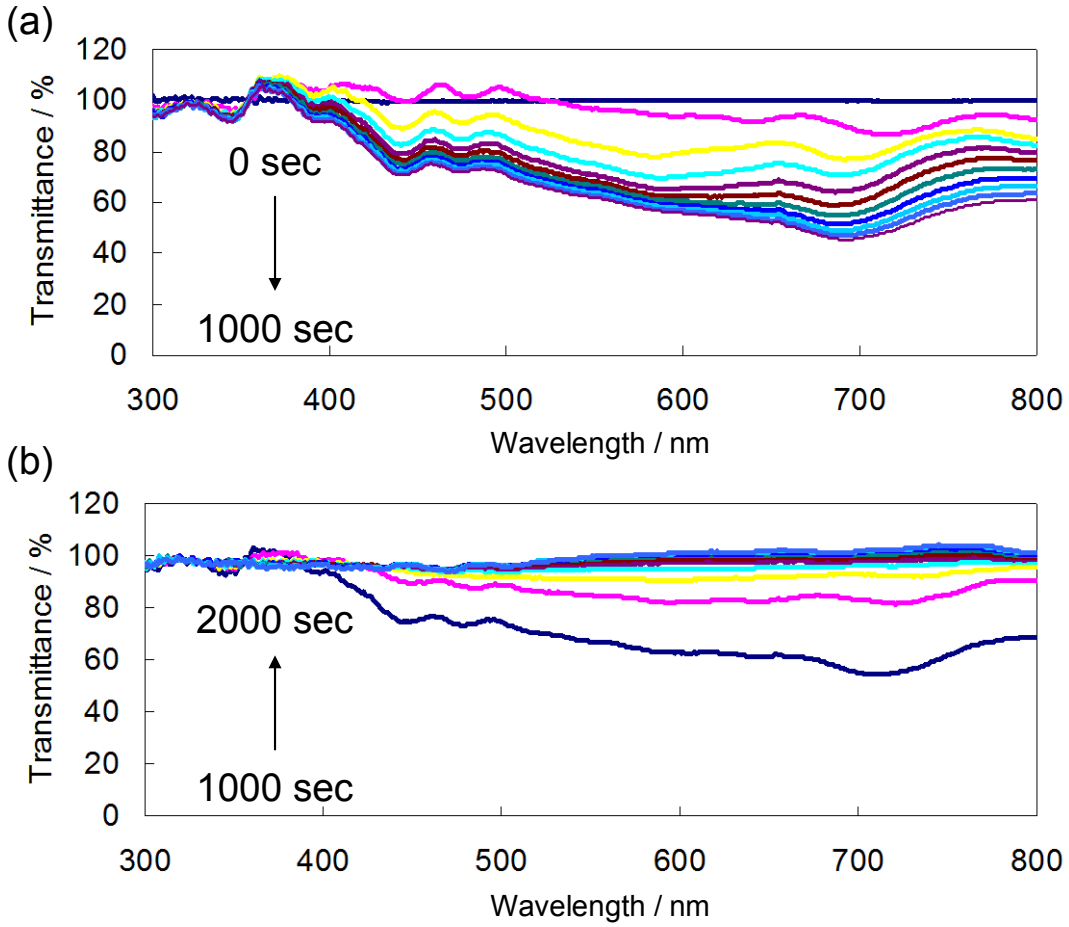


Figure 5-4　光ファイバーセンサーによって得られた酸化還元に伴う銅 5 mg/L のスペクトル変化，(a) 1.5 から-0.5 V の電位ステップ，(b) -0.5 から 1.5 V の電位ステップ

5.3.2　　検量線の作成

前述の実験条件を用いて鉛濃度ごとのスペクトルを Figure 5-5 (a)に示した。この図から，鉛の濃度によって異なるスペクトルを示すことがわかった。そのピーク波長について，測定開始後 150 秒後のサンプルにて作成した検量線を Figure 5-5 (b)に示した。まず，波長シフトと濃度に高い直線性が得られることがわかった。この検量線の検出限界は 0.37 mg/L (3σ)となった。この感度は，ATR-SV として報告されている結果と，ほぼ変わらなかった。しかし，ピークシフトに基づく分光分析の感度は，検出器の分解能に直接影響する [45]。本研究では，広い波長でのスペクトル解析のために，分解能 1 nm の分光検出器を用いたが，ピーク波長の範囲が特定されれば，より分解能の高い光学スペクトルアナライザーなどを用いて感度を増感できると思われる。例えば, 0.05 nm の分解能であれば，単純計算で検出限界 19 μg/L を達成できるだろう。

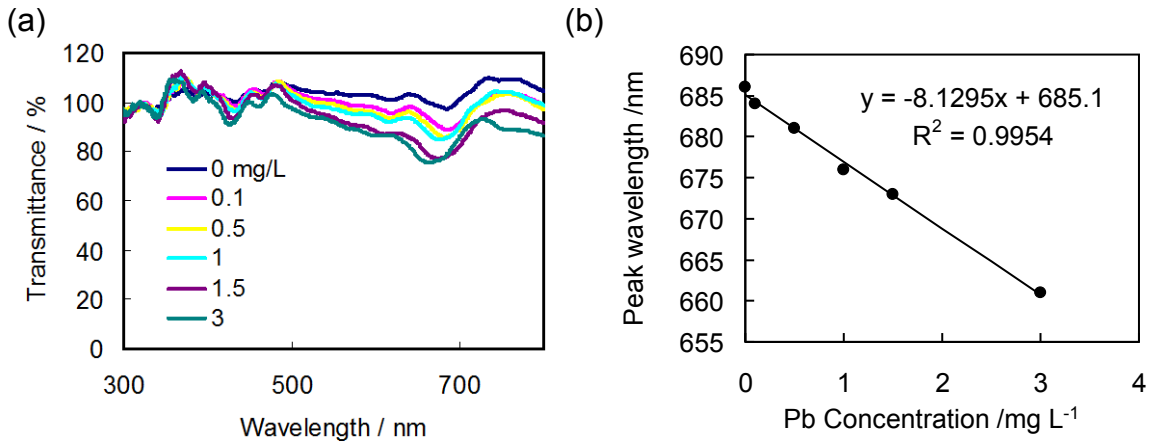


Figure 5-5　(a)センサーによって得られた鉛濃度ごとのスペクトル，(b)ピーク波長のシフトによる検量線

また，銅について同様の実験を行い，得られたスペクトルを Figure 5-6 に示した。それぞれのスペクトルは異なるピーク値を示し，濃度依存性は見られなかった。これは，ATR の影響が大きいために，ピークが平滑になった可能性がある。

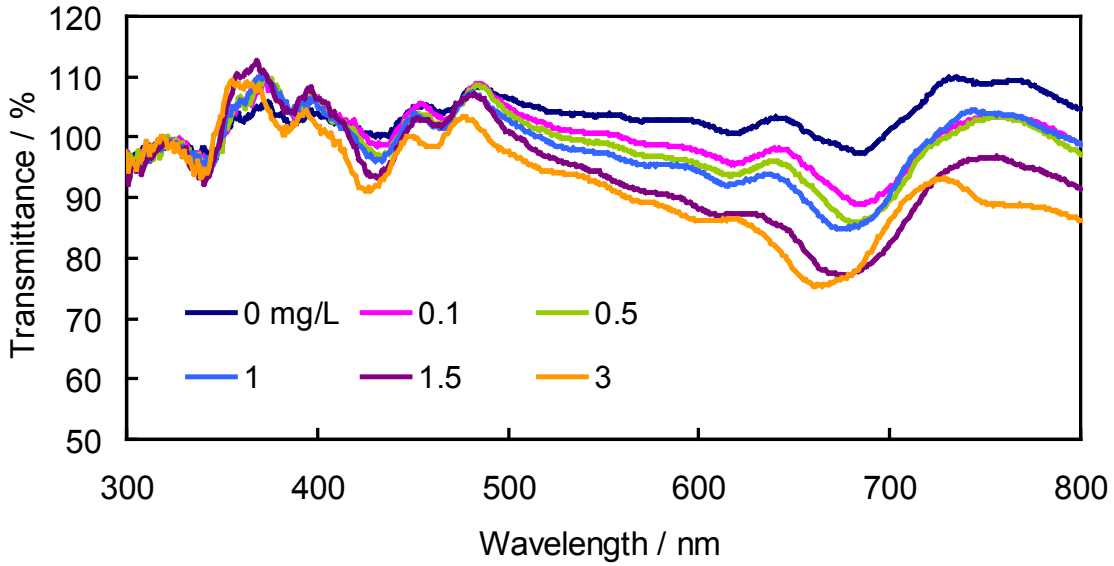


Figure 5-6　センサーによって得られた銅濃度ごとのスペクトル変化

5.3.3　　電極応答のキャラクタリゼーション

Figure 5-7 (a)に，鉛溶液のサイクリックボルタンメトリー（CV）によって得られた電流値と掃引速度の平方根のプロットを示した。CV は，種々の速度で 0.1 から-0.9 V の間を掃引した。その結果，掃引速度の平方根に対する直線的な増加が見られ，これは光ファイバーITO 電極による電極応答が，拡散制御であることを示している。また，ATR 吸光度と掃引速度の平方根の関係も図に示した。これは掃引速度の平方根に対して直線的な減少傾向を示した。一方，ピークシフト量についても同様の検討を行い，Figure 5-7 (b)に示した。これもまた，比較的相関係数は低いものの，直線的な減少を示した。このように，掃引速度の平方根に対して ATR 吸光度及び LMR ピークシフト量が直線的に減少することから，鉛の酸化還元が ITO 表面での電気二重層で起こり，光化学応答として検出されたことが考えられる。

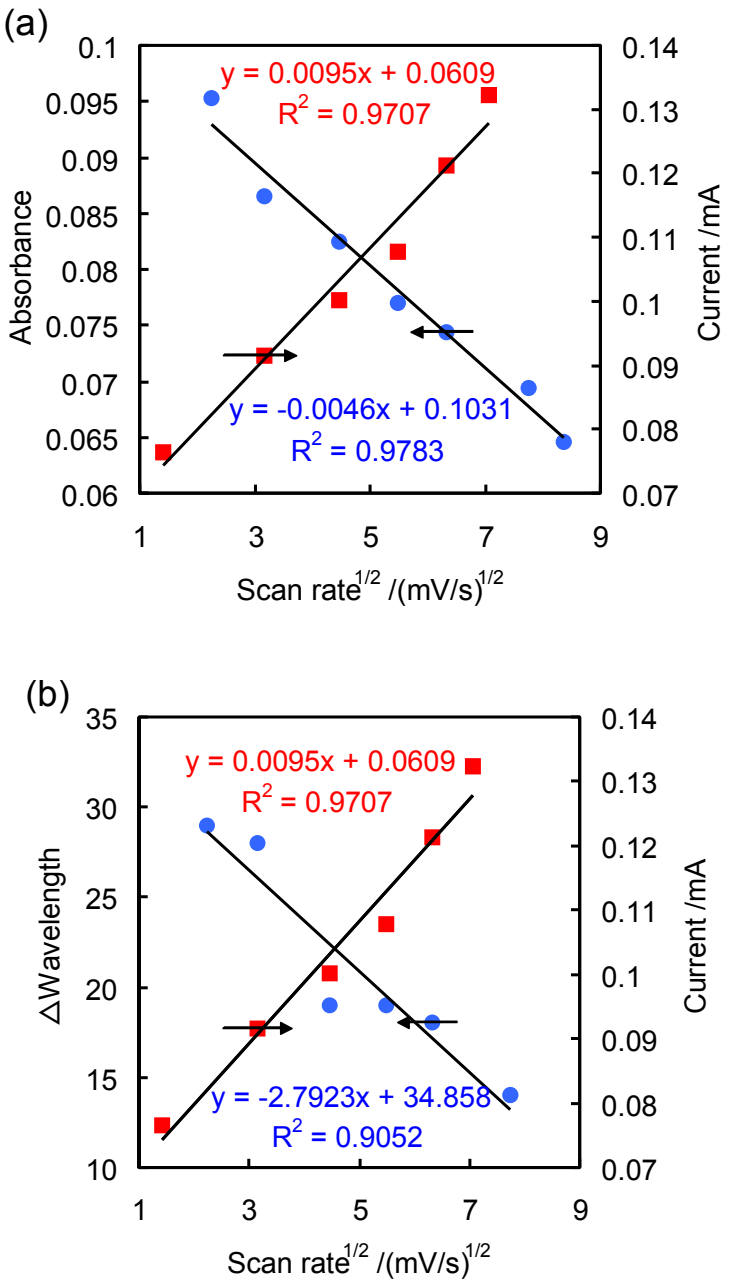


Figure 5-7　(a) 掃引速度の平方根への電流値及び ATR 吸光度（800 nm）の依存性，(b) 掃引速度の平方根への電流値及び LMR ピークシフトの依存性

5.4　　まとめ

ITO を被覆することによって電極化した光ファイバーセンサーを作製し，Lossy mode 共鳴ーストリッピングボルタンメトリーに基づく分光電気化学センサーを開発した。実験では，鉛の酸化還元によって変わる屈折率の変化を Lossy mode 共鳴ピークのシフトによって検出することができた。そのシフト量は鉛濃度に対して高い直線性を示した。このセンサーは，分光電気化学に基づいた高い選択性を有し，軽量，低コストな測定を可能としている。本研究は，新規 LMR-SV センサーの基礎的研究である。電極表面での分析対象の濃縮や，他の重金属，機器の最適化によってより高い性能を示すことが期待できる。

5.5 参考文献

1) T. Kuwana and R. K. Darlington, *Anal. Chem.,* **1964**, *36*, 2023.
2) T. Kuwana and W. R. Heineman, *Acc. Chem. Res.,* **1976**, *9*, 241.
3) W. R. Heineman, *Anal. Chem.,* **1978**, *50*, 390A.
4) Y. Shi, A. F. Slaterbeck, C. J. Seliskar and W. R. Heineman, *Anal. Chem.,* **1997**, *69*, 3679.
5) Y. Shi, C. J. Seliskar and W. R. Heineman, *Anal. Chem.,* **1997**, *69*, 4819.
6) A. F. Slaterbeck, T. H. Ridgway, C. J. Seliskar and W. R. Heineman, *Anal. Chem.,* **1999**, *71*, 1196.
7) L. Gao, C. J. Seliskar and W. R. Heineman, *Anal. Chem.,* **1999**, *71*, 4061.
8) A. F. Slaterbeck, M. L. Stegemiller, C. J. Seliskar, T. H. Ridgway and W. R. Heineman, *Anal. Chem.,* **2000**, *72*, 5567.
9) J. M. DiVirgilio-Thomas, W. R. Heineman and C. J. Seliskar, *Anal. Chem.,* **2000**, *72*, 3461.
10) M. Maizels, C. J. Seliskar and W. R. Heineman, *Electroanalysis,* **2000**, *12*, 1356.
11) L. Gao, C. J. Seliskar and W. R. Heineman, *Electroanalysis,* **2001**, *13*, 613.
12) S. E. Ross, C. J. Seliskar and W. R. Heineman, *Anal. Chem.,* **2000**, *72*, 5549.
13) M. Maizels, C. J. Seliskar, W. R. Heineman and S. A. Bryan, *Electroanalysis,* **2002**, *14*, 1345.
14) M. L. Stegemiller, W. R. Heineman, C. J. Seliskar, T. H. Ridgway, S. A. Bryan, T. Hubler and R. L. Sell, *Environ. Sci. Technol.,* **2003**, *37*, 123.
15) J. N. Richardson, A. L. Dyer, M. L. Stegemiller, I. Zudans, C. J. Seliskar and W. R. Heineman, *Anal. Chem.,* **2002**, *74*, 3330.
16) T. Shtoyko, J. N. Richardson, C. J. Seliskar and W. R. Heineman, *Electrochim. Acta,* **2005**, *50*, 3191.
17) D. J. Monk, T. H. Ridgway, W. R. Heineman and C. J. Seliskar, *Electroanalysis,* **2003**, *15*, 1198.
18) N. Kaval, C. J. Seliskar and W. R. Heineman, *Anal. Chem.,* **2003**, *75*, 6334.
19) S. E. Andria, J. N. Richardson, N. Kaval, I. Zudans, C. J. Seliskar and W. R.

Heineman, *Anal. Chem.,* **2004**, *76*, 3139.

20) S. D. Conklin, W. R. Heineman and C. J. Seliskar, *Electroanalysis,* **2005**, *17*, 1433.

21) S. D. Conklin, W. R. Heineman and C. J. Seliskar, *Electroanalysis,* **2007**, *19*, 523.

22) C. M. Wansapura, C. J. Seliskar and W. R. Heineman, *Anal. Chem.,* **2007**, *79*, 5594.

23) S. E. Andria, C. J. Seliskar and W. R. Heineman, *Anal. Chem.,* **2009**, *81*, 9599.

24) T. Shtoyko, A. T. Maghasi, J. N. Richardson, C. J. Seliskar and W. R. Heineman, *Anal. Chem.,* **2003**, *75*, 4585.

25) T. Shtoyko, S. Conklin, A. T. Maghasi, J. N. Richardson, A. Piruska, C. J. Seliskar and W. R. Heineman, *Anal. Chem.,* **2004**, *76*, 1466.

26) A. T. Maghasi, S. D. Conklin, T. Shtoyko, A. Piruska, J. N. Richardson, C. J. Seliskar and W. R. Heineman, *Anal. Chem.,* **2004**, *76*, 1458.

27) I. D. Villar, C. R. Zamareno, M. Hernaez and F. J. Arregui, *J. Lightwave Technol.*, **2010**, *28*, 111.

28) C. R. Zamareno, M. Hernaez, I. D. Villar, I. R. Matias and F. J. Arregui, *Sens. Actuators B*, **2010**, *146*, 414.

29) C. R. Zamareno, M. Hernaez, I. D. Villar, C. Fernandez-Valdivielso, I. R. Matias and F. J. Arregui, *Phys. Status Solidi C*, **2010**, *7*, 2705.

30) C. R. Zamareno, I. D. Villar, M. Hernaez, I. R. Matias and F. J. Arregui, *Sensor Lett.*, **2010**, *8*, 744.

31) I. D. Villar, C. R. Zamareno, M. Hernaez and F. J. Arregui, *J. Lightwave Technol.*, **2010**, *28*, 3351.

32) C. R. Zamareno, P. Sanchez, M. Hernaez, I. D. Villar, C. Fernandez-Valdivielso, I. R. Matias and F. J. Arregui, *Proc. Of SPIE*, **2010**, *7839*, 1E-1.

33) C. R. Zamareno, P. Sanchez, M. Hernaez, I. D. Villar, C. Fernandez-Valdivielso, I. R. Matias and F. J. Arregui, *IEEE Photon. Technol. Lett.*, **2010**, *22*, 1778.

34) M. Hernaez, I. D. Villar, C. R. Zamareno, F. J. Arregui and I. R. Matias, *Procedia Eng.*, **2010**, *5*, 1099.

35) M. Hernaez, C. R. Zamareno, I. D. Villar, I. R. Matias and F. J. Arregui, *Appl. Opt.*, **2010**, *49*, 3980.

36) C. R. Zamareno, M. Hernaez, I. D. Villar, I. R. Matias and F. J. Arregui, *Recent*

Patents on Materials Science, **2011**, *4*, 28.

37) C. R. Zamareno, M. Hernaez, I. D. Villar, I. R. Matias and F. J. Arregui, *Sens. Actuators B*, **2011**, *155*, 290.

38) C. Elosua, F. J. Arregui, C. R. Zamareno, C. Bariain, A. Luquin, M. Launa and I. R. Matias, *Sens. Actuators B*, **2012**, *173*, 523.

39) C. R. Zamareno, P. Sanchez, M. Hernaez, I. D. Villar, C. Fernandez-Valdivielso, I. R. Matias and F. J. Arregui, *IEEE Sons. J.*, **2012**, *151*, 151.

40) A. B. Socorro, J. M. Corres, I. D. Villar, F. J. Arregui and I. R. Matias, *Sens. Actuators B*, **2012**, *174*, 263.

41) I. D. Villar, M. Hernaez, C. R. Zamareno, P. Sanchez, C. Fernandez-Valdivielso, F. J. Arregui and I. R. Matias, *Appl. Opt.*, **2012**, *51*, 4298.

42) M. Hernaez, C. R. Zamareno, I. D. Villar, F. J. Arregui and I. R. Matias, Advancement in Sensing Technology New Developments and Practical Applications, Springer, Heidelberg New York Dordrecht London, **2013**

43) P. Sanchez, C. R. Zamarreno, M. Hernaez, I. R. Matias, F. J. Arregui, *Sens. Actuators B*, **2014**, *202*, 154.

44) 長村　利彦，*化学者のための光科学*，第１版，講談社サイエンティフィク，東京都，**2011**

45) R. Yang , W. Dong, X. Meng, X. Zhang, Y. Sun, Y. Hao, J. Guo, W. Zhang, Y. Yu, J. Song, Z. Qi and H. Sun, *Langmuir*, **2012**, *28*, 8814.

第6章　総括

本研究では，環境水質評価のための新しい分光学的分析法の開発と応用を行い，その結果を報告した。第 2 章の膜捕集によるヒ素の吸光光度法では，まず呈色試薬の最適化，リン除去のための前処理の最適化を行い，測定精度，共存イオンの影響を明らかにした。ヒ素は，リンに比べてモリブデンブルーの形成が遅いため，還元剤はアスコルビン酸よりも強力な硫酸ヒドラジンを使用することによって 15 分以内の呈色を可能にした。また，リン除去のために炭酸カルシウムカラムを用い，1 μM の塩化カルシウムを共存させることによって，除去効率が向上した。一方，高濃度の鉄イオンの共存は，カラム処理の際にヒ素を共沈し，回収率を低下させることがわかった。そこで，リンを用いてマスキングすることで鉄の影響を受けずに測定できた。この手法を実試料の地下水へ応用し，添加回収実験を実施した結果，良好な回収率が得られた。また，第二章の後半では，この手法を目視法に応用し，より簡便なヒ素の現場分析法の開発を試みた。まず，現場測定のために試料量を 10 mL とし，そのためにシリンジやカートリッジ，膜捕集用の器具を最適化した。その後，メンブランフィルターの最適化を行い，均一で濃い色を示す素材と孔径を選択した。これを用いて標準色列を作製し，読み取り試験によって正確さと精度を評価した。その結果，0 から 10 ppb レベルの濃度で最も正確に測定できることがわかった。この手法をバングラデシュのヒ素を含む地下水に応用して読み取り試験を行い，正確な回答が得られた。

第 3 章では，光ファイバーATR センサーを用い，スケールの連続モニタリング手法を開発した。まず，光ファイバーのコア直径及び測定波長の影響を評価したところ，より小さな直径で，可視よりも近赤外領域で高い感度を示した。コアより高い屈折率を持つ炭酸カルシウムがコア上に析出したときの反射率をフレネルの式から算出し，その結果，波長による差がほとんど見られないことがわかった。このことから，このセンサーの検出原理が，内部反射から外部反射の変化に伴う屈折光の漏洩だけでないことが示唆された。そこで，エバネッセント波に着目し，外部反射の周辺で起こる全反射から発生したエバネッセント波が，スケールに吸収されたことを仮説とした。エバネッセント波の侵入長

さは波長に直接比例するため，長波長側で高い感度を示したと考えられる。次にコア長さの影響，カルサイト過飽和度の影響をそれぞれ調査した。コア長さは，スケール生成への測定感度に対して指数関数的に影響することを見出した。また，過飽和度が 1.0 以上の試料において 120 分以内の光応答が得られることがわかった。スケールの重量と被覆面積を調査した結果，このセンサーがスケールの重量より被覆面積に応答することがわかった。この光ファイバーセンサーを用いて，長野県松代温泉にて天然の炭酸カルシウムスケールを測定する現地試験を行った。その結果，スケールの生成に伴う良好な応答が得られた。第 3 章後半では，このセンサーのシリカスケールへの応用を試みた。室内実験では，シリカスケールの生成に伴って可視領域では透過光の漏洩，赤外領域は増感が見られた。これは，波長によるスケールの屈折率変化が，コアとの屈折率の大小関係に影響したことに起因すると考察した。秋田県鹿角市澄川地熱発電所にて天然のシリカスケールが見られる熱水・蒸気の両方を用いて現地試験を実施した。その結果，熱水・蒸気ともに，スケールの付着に伴い，全ての波長で透過率は減少した。これは，地熱水から生成したシリカスケールが室内試験と比較して，より高い屈折率を持っていたと推測される。

第 4 章では，光ファイバーセンサーを利用した陰イオン界面活性剤センサーを開発した。エチルバイオレット溶液の pH による測定への影響を明らかにし，pH がエチルバイオレットの化学形態及びファイバーのコアの表面電荷に強く影響することがわかった。エチルバイオレットの光応答への影響を吸着理論から考察し，この吸着が単分子層吸着のラングミュア型であることを見出した。これを SDS の定量に用い，15 mg/L までの直線範囲と 3.3 mg/L(3σ)の検出限界を得た。

第 5 章では，ストリッピングボルタンメトリーと Lossy mode 共鳴を組み合わせた重金属の分光電気化学センサーを開発した。光ファイバーのコア表面に ITO を被覆して電極と，Lossy mode 共鳴を発生する被覆材とし，重金属のストリッピングボルタンメトリーに伴う光応答の変化を確認した。その結果，鉛溶液において明瞭な Lossy mode 共鳴のピークシフトが確認できた。そのピークシフトの量は濃度に直線的に依存したことから検量線を作成し，0.37 mg/L(3σ)の検出限界が得られた。サイクリックボルタンメトリーを行い，掃引速度の平方根と電

流値，光応答を比較した結果，このセンサーの応答が拡散制御であることが示された。

以上のように，本論文では開発した種々の新規分光分析法について報告した。膜捕集によるヒ素の簡易分析は，重大な問題でありながら検出が難しい飲料水レベルのヒ素のより簡便な検出を可能にした。これにより，ヒ素による健康被害の予防や環境問題解決への足がかりになれば幸いである。また，現場分析用に最適化された濃縮・前処理装置は，ヒ素のみならず多くの化学種に応用が可能であり，更なる簡易・高感度分析への応用が期待できる。

光ファイバーによるスケール検出では，スケールを遠隔リアルタイムで測定する新規技術を開発した。このセンサーは，光スイッチなどの分岐装置による多点同時測定が可能であることからも，様々な応用に期待できる。特に，その耐熱性を利用することで高温条件でもスケールを容易に検出できるといった点に特色があり，幅広く用いられるスケール監視方法となるだろう。界面活性剤や重金属分析のために最適化した光ファイバーセンサーも，さらに高度な分析法へ発展できる応用性に富み，以上の成果によって環境水質評価に基づく環境保全に貢献できることを期待する。

謝辞

本研究の遂行と学位論文の執筆にあたり，指導教官である倉光　英樹教授より，終始温かいご指導とご鞭撻を賜りました。深く感謝をすると共に，厚く御礼申し上げます。

富山大学大学院理工学研究部の上田　晃教授，加賀谷　重浩教授，波多　宣子准教授には本論文をまとめるにあたって，ご懇切なご指導とご助言を頂きました。心より御礼申し上げます。

本研究の遂行にあたり，富山大学大学院理工学研究部の田口　茂客員教授より指導と有益なご助言を頂きました。厚く御礼申し上げます。

富山高等専門学校の袋布　昌幹教授には，本研究や学生生活において多大なご助言，支援を頂き，また地下水ヒ素の分析の際に水素化物発生原子吸光光度計を，スケールの組成分析の際に粉末 X 線回折装置お借りしました。心より感謝の意を表します。

第 2 章での目視分析の読み取り調査にあたり，ご協力を頂きました富山大 理工学部　生物圏環境科学科の教員及び学生の方々に深く感謝致します

第 3 章, 第 4 章では, 富山大学理学部環境化学計測 I 研究室の今井　健一郎氏, 織井　達也氏に多大な協力を仰ぎながら研究を進めることが出来ました。心より感謝を申し上げます。

本論文は，同研究室の多くの学生，卒業生に支えられて作成されるに至りました。厚く御礼を申し上げます。

最後に，私の学生生活を支えて頂きました私の両親と妻に深く感謝をすると共に，心から御礼申し上げます。

2015 年 3 月

岡崎　琢也

研究業績資料

関連論文：

1. T. Okazaki, K. Imai, A. Sultana, N. Hata, S. Taguchi and H. Kuramitz, Development of fiber optic evanescent wave sensor for anionic surfactant using ethyl violet, *Analytical Letters*, **2015**, in press
2. T. Okazaki, H. Kuramitz, N. Hata, S. Taguchi, K. Murai and K. Okauchi, Visual colorimetry for trace arsenic in ground water based on improved molybdenum blue spectrophotometry, *Analytical Methods*, **2015**, *7*, 2794.
3. T. Okazaki, K. Imai, S. Y. Tan, Y. T. Yong, F. A. Rahman, N. Hata, S. Taguchi, A. Ueda and H. Kuramitz, Fundamental study on the development of fiber optic sensor for real-time sensing of $CaCO_3$ scale formation, in geothermal water, *Analytical Sciences*, **2015**, *31*, 177.
4. T. Okazaki, W. Wang, H. Kuramitz, N. Hata and Shigeru Taguchi, Molybdenum Blue Spectrophotometry for Trace Arsenic in Ground Water Using Soluble Membrane Filter and Calcium Carbonate Column, *Anal. Sci.*, **2013**, *29*, 67.

参考論文：

1. K. Imai, T. Okazaki, N. Hata, S. Taguchi, K. Sugawara and H. Kuramitz, Simultaneous Multiselective Spectroelectrochemical Fiber-optic sensor: demonstration of the concept using methylene blue and ferrocyanide, *Analytical Chemistry*, **2015**, *87*, 2375.
2. M. Tafu, T. Okazaki, T. Toshima, T. Chohji, Effect of Coexisting Ions on the Reaction of Fluoride with Calcium Phosphate (DCPD) for Water Treatment, *International Journal of Earth Science and Engineering*, **2014**, *5*, 35.

学術雑誌等又は商業誌における解説、総説：

岡崎　琢也, 薄膜拡散勾配を用いた形態別分析と高感度分析, *ぶんせき*, **2012**, *456*, 721.

国内学会発表

1. ○岡崎　琢也, 織井　達也, 岡北　渚沙, 池田　梨沙, 日下部　実, 倉光　英樹，上田　晃，ハイブリッド地熱発電のための光ファイバースケールセンサーの開発，日本地熱学会　平成 26 年弘前大会，青森県弘前市，10 月 29 日－11 月 1 日，2014.
2. ○岡崎　琢也, 織井　達也, 波多　宣子, 田口　茂, Yong, Yun Thung, Rahman, Faidz A.，上田　晃，倉光　英樹，光ファイバーセンサーによる炭酸カルシウム及びシリカスケール生成のリアルタイム測定，日本分析化学会第 63 年会，広島県東広島市，9 月 17－19 日，2014.
3. ○今井　健一郎, 岡崎　琢也, 波多　宣子, 田口　茂, 倉光　英樹, 菅原　一晴, 多元選択性を有する分光電気化学－光ファイバーセンサの開発に関する基礎的検討，日本分析化学会第 63 年会，広島県東広島市，9 月 17－19 日，2014.
4. ○織井　達也, 岡崎　琢也, 波多　宣子, 田口　茂, 上田　晃, 倉光　英樹，光ファイバーを用いた地熱水スケールセンサーの開発，第 33 回分析化学中部夏期セミナー，富山県富山市，9 月 4－5 日，2014.（**優秀ポスター発表賞**）
5. ○Sultana Ayesha，岡崎　琢也，今井　健一郎，　波多　宣子，田口　茂，倉光　英樹，Development of Evanescent Wave Fiber Optic Sensor for Anionic Surfactants using Ethyl Violet，第 33 回分析化学中部夏期セミナー，富山県富山市，9 月 4－5 日，2014.
6. ○岡崎 琢也，倉光 英樹，波多 宣子，田口 茂，袋布 昌幹，炭酸カルシウムによるヒ素及びカドミウムの吸着とそのアパタイト化に基づく不溶化処理法の開発，日本分析化学会第 62 年会，大阪府東大阪市，9 月 10－12 日，2013.
7. ○今井 健一郎，岡崎 琢也，倉光 英樹，波多 宣子，田口 茂，光電気化学ファイバーセンサの開発，第 32 回分析化学中部夏期セミナー，石川県羽咋市，8 月 30－31 日，2013.（**優秀ポスター発表賞**）
8. ○岡崎　琢也，倉光　英樹，波多　宣子，田口　茂，村居　景太，岡内　完治，膜捕集を用いた地下水中ヒ素の簡易目視定量法の開発，日本分析化学会

第 61 年会，石川県金沢市， 9 月 19－21 日，2012.

9. ○T. Okazaki, M. Tafu, T. Toshima, S. Takamatsu, T. Chohji, Application of reaction of calcium phosphate to waste water treatment，第 48 回セラミックス基礎科学討論会，沖縄県宜野湾市，1 月 12－13 日，2010.
10. ○岡崎　琢也，草　奈採，袋布　昌幹，豊嶋　剛司，丁子　哲治，DCPD と水溶液中フッ化物イオンの反応に対するマグネシウムの影響，日本セラミックス協会 2009 年年会，千葉県野田市，3 月 16－18 日，2009.

国際学会発表

1. ○T. Okazaki, H. Kuramitz, N. Hata, S. Taguchi, Real time Remote Sensing for Scale Formation in Ground Water based on Evanescent Wave Fiber Optic Sensor, ASIANALYSIS XII, Fukuoka, August 22-24, 2013.
2. ○L. Liu, K. Sazawa, T. Okazaki, M. Asaoka, N. Hata, S. Taguchi H. Kuramitz, Development of on-site simultaneous analytical method for Cu, Pb, Cd based on anodic stripping voltammetry in a droplet with combine of preconcentration technique using membrane filter, ASIANALYSIS XII, Fukuoka, August 22-24, 2013.
3. ○M. Tafu, T. Okazaki, T. Toshima, T. Chohji, Effect of Coexisting Ions on the Reaction of Fluoride with Calcium Phosphate (DCPD) for Water Treatment, Second International Symposium on WATER QUALITY AND HUMAN HEALTH: CHALLENGES AHEAD, PGIS, Sri Lanka, March 14-15, 2013.
4. ○M. Tafu, M. Nakai, T. Okazaki, T. Toshima, T. Chohji, Removal of fluoride ion in waste water by using reaction of calcium phosphate, 4th International Congress on Ceramics, Chicago, USA, .July 15 -19, 2012.
5. ○T. Okazaki, W. Wang, H. Kuramitz, N. Hata, S. Taguchi, A Sensitive Colorimetry for Trace Arsenic in Drinking Water, The 4th IWA-ASPIRE Conference & Exhibition, Tokyo International Forum, Tokyo, October 2 – 6, 2011.
6. ○T. Nagamori, T. Okazaki, Y. Chujo, M. Tafu, T. Toshima, T. Chohji, Application of a calcium phosphate to immobilization of fluoride and heavy metals in the

environment, 10th Tunisian-Japanese Symposium on Society, Sciences and Technology, Hammamet, Tunisia, November 11-13, 2009.

7. ○T. Okazaki, M. Tafu, T. Toshima, T. Chohji, Reaction of Calcium Phosphate in Aqueous Solution Containing Fluoride and Magnesium Ions, 16th Asian Symposium on Ecotechnology, Dalian, China, October 21 – 23, 2009. (**Good Student Award**)
8. ○T. Nagamori, T. Okazaki, Y. Chujo, N. Kusa, M. Tafu, T. Toshiima, T. Chohji, Effect of Cadmium and Magnesium Ions on Reaction of Calcium Hydrogen Phosphate Dihydrate (DCPD) and Fluoride Ion, 15th Asian Symposium on Ecotechnology (ASET15), Kanazawa, Japan, October 18-19, 2008.
9. ○M. Tafu, Y. Takahashi, T. Okazaki and T. Chohji, Fixation of Fluoride in Complex Fluorides by Using Calcium Phosphate, 14th Asian Sympoium on Ecotechnology, Suwon, Korea, October 5-6, 2007.

依頼講演発表

○岡崎　琢也, スケール生成のリアルタイムモニタリングを可能とする光ファイバーセンサーの開発，第 33 回分析化学中部夏期セミナー，富山県富山市，9 月 4－5 日，2014.