

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2023年6月8日(08.06.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/100786 A1

(51) 国際特許分類:
G01N 27/414 (2006.01) G01N 33/18 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2022/043706

(22) 国際出願日: 2022年11月28日(28.11.2022)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2021-194499 2021年11月30日(30.11.2021) JP

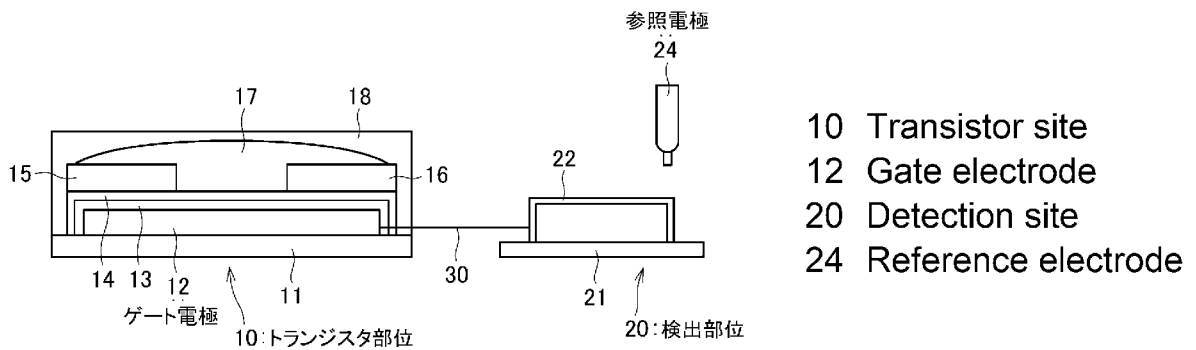
(71) 出願人: 栗田工業株式会社(KURITA WATER INDUSTRIES LTD.) [JP/JP]; 〒1640001 東京都中野区中野四丁目10番1号 Tokyo (JP). 国立大学法人 東京大学(THE UNIVERSITY OF TOKYO) [JP/JP]; 〒1138654 東京都文京区本郷七丁目3番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 渡邊 一也 (WATANABE, Kazuya); 〒1640001 東京都中野区中野四丁目10番1号 栗田工業株式会社内 Tokyo (JP). 根崎 孝介(NEZAKI, Takasuke); 〒1640001 東京都中野区中野四丁目10番1号 栗田工業株式会社内 Tokyo (JP). 永井 直宏(NAGAI, Naohiro); 〒1640001 東京都中野区中野四丁目10番1号 栗田工業株式会社内 Tokyo (JP). 南 豪(MINAMI, Tsuyoshi); 〒1138654 東京都文京区本郷七丁目3番1号 国立大学法人東京大学内 Tokyo (JP). 大代 晃平(OHSHIRO, Kohei); 〒1138654 東京都文京区本郷七丁目3番1号 国立大学法人東京大学内 Tokyo (JP). 水戸部 里歩(MITOBE, Riho); 〒1138654 東京都文京区本郷七丁目3番1号 国立大学法人東京大学内 Tokyo (JP).

(54) Title: METHOD FOR MEASURING SARCOSINE COMPOUND CONCENTRATION, AND TRANSISTOR-TYPE SENSOR FOR SARCOSINE COMPOUND DETECTION AND CONCENTRATION MEASUREMENT

(54) 発明の名称: サルコシン化合物濃度の測定方法及びサルコシン化合物検出および濃度測定用トランジスタ型センサ

[図1]



(57) Abstract: The present invention measures the concentration of a sarcosine compound in water to be measured by using a transistor-type sensor having an extension gate with a dipicolylamine-copper(II) complex introduced as a receptor and causing the water to be measured to contact the extension gate. The transistor-type sensor comprises a transistor site formed from a field effect transistor, and a detection site isolated from the transistor site. The detection site has a metal film and the dipicolylamine-copper (II) complex, which is bonded to a surface of the metal film. The metal film and a gate electrode of the field effect transistor are electrically connected by wiring. The water to be measured is caused to contact the surface, of the metal film, having the dipicolylamine-copper (II) complex.

(74) 代理人: 重野 剛, 外(SHIGENO, Tsuyoshi et al.);
〒1600022 東京都新宿区新宿二丁目 5 番 1
0 号日伸ビル9階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約: ジピコリルアミン銅 (II) 錯体をレセプタとして導入した延長ゲートを有するトランジスタ型センサを用いて、測定対象水を延長ゲートに接触させて測定対象水中のサルコシン化合物濃度を測定する。トランジスタ型センサは、電界効果トランジスタよりなるトランジスタ部位と、該トランジスタ部位から離隔した検出部位とを有している。該検出部位は、金属膜と、該金属膜の表面に結合された前記ジピコリルアミン銅 (II) 錯体とを有している。該金属膜と前記電界効果トランジスタのゲート電極とが配線により電氣的に接続されている。該金属膜の該ジピコリルアミン銅 (II) 錯体を有する面に測定対象水を接触させる。

明 細 書

発明の名称：

サルコシン化合物濃度の測定方法及びサルコシン化合物検出および濃度測定用トランジスタ型センサ

技術分野

[0001] 本発明は、水中のサルコシン化合物濃度を測定する方法に関するものであり、特に有機トランジスタを用いて、ボイラ水中、工業用水中、冷却水中、温水中、洗浄水中、工程水中、排水水中等のサルコシン化合物濃度を測定する方法に好適なサルコシン化合物濃度の測定方法に関する。また、本発明は、サルコシン化合物検出および濃度測定用トランジスタ型センサに関する。

背景技術

[0002] 蒸気を熱交換器に導入し被加熱物を加熱する工程、例えば、食品、飲料の製造工場、抄紙工場等では、蒸気を熱交換器に導入し、蒸気により製造物を加熱することにより、製造物を乾燥、濃縮、又は殺菌する処理が行われている。また、蒸気を冷却体に接触させることで蒸気を液化凝縮する工程、例えば、石油化学工場や熱電プラント等では、蒸気をタービンに当て動力源とした後、復水器で液化凝縮させ回収している。蒸気による加熱工程もしくは蒸気の液化凝縮工程の何れの工程においても、蒸気が飽和状態より低い温度の金属材料に接触し、液化凝縮が起こっている。この液化凝縮の過程で、凝縮液が壁面上に連続して液膜を形成する膜状凝縮と、凝縮液が壁面上を濡らさず多数の液滴となる滴状凝縮とがある。膜状凝縮に比べて滴状凝縮はその熱伝熱率が数倍から数十倍高いことから、蒸気の滴状凝縮化法として、膜状凝縮抑制効果のあるサルコシン化合物の使用が検討されている。

[0003] この場合、蒸気を熱交換器に導入し被加熱物を加熱する工程および蒸気を液化凝縮する工程に対してサルコシン化合物が設定値通り注入できているかを管理するために、水サイクルもしくは蒸気サイクルから生じる水（ボイラ装置の給水ライン、ドレン水ラインもしくはブロー水ラインなど）をサンプ

リングし、サルコシン化合物濃度を測定する必要がある。

[0004] サルコシン化合物濃度を測定する方法として、N-2-ヒドロキシ-3-スルホプロピルアニリン誘導体を作用させ、生ずる発色体を測定する方法があるが（特許文献1）、測定に試薬が必要である；廃液が生じる；測定時間が長い；などの課題がある。

[0005] 測定装置による水中のサルコシン化合物濃度の測定方法として、液体クロマトグラフィー（LC）／質量分析（MS）法や全有機炭素（TOC）法などが考えられる。LC／MS法やTOC法の場合、現場でサンプル水をガラス瓶やポリ瓶に採取し分析装置がある場所まで輸送し測定する必要があるが、サンプル水を採取してから測定するまでに1週間はかかってしまい、その間にサルコシン化合物がガラス瓶やポリ瓶に吸着してしまうため、的確に水中のサルコシン化合物濃度を測定できない。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開平1-148198号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明は、試薬を用いることなく、現場でサルコシン化合物濃度を容易かつ迅速に測定することができるサルコシン化合物濃度の測定方法及びサルコシン化合物検出および濃度測定用トランジスタ型センサを提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明の要旨は次である。

[0009] [1] ジピコリルアミン-銅（II）錯体をレセプタとして導入した延長ゲートを有するトランジスタ型センサを用いて、測定対象水を延長ゲートに接触させて測定対象水中のサルコシン化合物濃度を測定する方法。

[0010] [2] 前記サルコシン化合物は、一般式 $R^1-CO-N(CH_3)-(CH_2$

$\text{R}^1-\text{C}(\text{OOR}^2)_n$ (R^1 は炭素数10～22の飽和又は不飽和炭化水素基、 n は0、1又は2、 R^2 はH)で表わされる化合物又はその塩である、[1]のサルコシン化合物濃度の測定方法。

[0011] [3] 前記測定対象水中のサルコシン化合物濃度が5 mg/L以下である、[1]のサルコシン化合物濃度の測定方法。

[0012] [4] 前記測定対象水中の Fe^{3+} 濃度が5 mg/L以下である、[1]～[3]のいずれかのサルコシン化合物濃度の測定方法。

[0013] [5] 前記測定対象水中の Cu^{2+} 濃度が5 mg/L以下である、[1]～[4]のいずれかのサルコシン化合物濃度の測定方法。

[0014] [6] 前記測定対象水中のpHが3～12である、[1]～[5]のいずれかのサルコシン化合物濃度の測定方法。

[0015] [7] 前記測定対象水は、蒸気を熱交換器に導入し被加熱物を加熱する工程、又は蒸気を冷却体に接触させることで蒸気を液化凝縮する工程における、水サイクルまたは蒸気サイクル水である、[1]～[6]のいずれかのサルコシン化合物濃度の測定方法。

[0016] [8] 前記熱交換器が蒸気タービン、復水器、空冷式復水器、乾燥装置、濃縮装置、又は昇温装置である、[7]のサルコシン化合物濃度の測定方法。

[0017] [9] 前記トランジスタ型センサは、電界効果トランジスタよりなるトランジスタ部位と、該トランジスタ部位から離隔した検出部位とを有しており、

該検出部位は、金属膜と、該金属膜の表面に修飾された前記ジピコリルアミン銅(II)錯体とを有しており、

該金属膜と前記電界効果トランジスタのゲート電極とが配線により電氣的に接続されており、

該金属膜の該ジピコリルアミン銅(II)錯体を有する面に測定対象水を接触させる、[1]～[8]のいずれかのサルコシン化合物濃度の測定方法。

[0018] [10] ジピコリルアミン銅（II）錯体をレセプタとして導入した延長ゲートを有するサルコシン化合物検出および濃度測定用トランジスタ型センサ。

[0019] [11] 前記トランジスタ型センサは、電界効果トランジスタよりなるトランジスタ部位と、該トランジスタ部位から離隔した検出部位とを有しており、

該検出部位は、金属膜と、該金属膜の表面に結合された前記ジピコリルアミン銅（II）錯体とを有しており、

該金属膜と前記電界効果トランジスタのゲート電極とが配線により電氣的に接続されており、

該金属膜の該ジピコリルアミン銅（II）錯体を有する面が測定対象水の接触面となっている [10] のサルコシン化合物検出および濃度測定用トランジスタ型センサ。

発明の効果

[0020] 本発明のサルコシン化合物濃度の測定方法及びサルコシン化合物検出および濃度測定用トランジスタ型センサによれば、有機薄膜トランジスタを活用した、人工レセプタとしてジピコリルアミン銅（II）錯体（ Cu^{2+} -DPA）を自己組織化単分子膜として延長ゲート金電極表面に修飾したサルコシン化合物検出用センサを用いることで、水中のサルコシン化合物濃度を測定することができる。蒸気を熱交換器に導入し被加熱物を加熱する工程および蒸気を液化凝縮する工程において、水サイクルもしくは蒸気サイクルで生じる水中のサルコシン化合物濃度測定することで、サルコシン化合物の濃度管理を適切に行うことができる。

[0021] また、本発明のサルコシン化合物濃度の測定方法は、測定時間が短い。

図面の簡単な説明

[0022] [図1]サルコシン化合物濃度測定装置の構成を示す模式的な縦断面図である。

[図2]レセプタ部分の構成図である。

[図3]実施例で用いた材料の化学構造図である。

[図4]実施例の測定結果を表わすグラフである。

[図5]実施例の測定結果を表わすグラフである。

[図6]実施例の測定結果を表わすグラフである。

[図7]実施例の測定結果を表わすグラフである。

[図8]実施例の測定結果を表わすグラフである。

[図9]実施例の測定結果を表わすグラフである。

[図10]実施例の測定結果を表わすグラフである。

[図11]実施例の測定結果を表わすグラフである。

発明を実施するための形態

[0023] 本発明では、トランジスタ型センサを用いて水中のサルコシン化合物濃度を測定する。

[0024] トランジスタ型センサとしては、有機薄膜トランジスタを用いたものが好適である。有機薄膜トランジスタは、基板、ゲート電極、ゲート絶縁膜、ソース電極、ドレイン電極、有機半導体、封止膜等から構成されている。本発明では、ゲート電極を一部延長させた検出電極となる延長ゲートにレセプタを修飾することで、サルコシン化合物の濃度増加に伴う閾値電圧の変化を定量的に読み出す。

[0025] 本発明では、トランジスタ型センサの人工レセプタとしてジピコリルアミン銅（II）錯体（ Cu^{2+} -DPA）を用いる。ジピコリルアミン銅（II）錯体は、図2の通り、チオール基を介して延長ゲート金電極表面に結合し、電極表面を修飾する。サルコシン化合物はジピコリルアミン銅（II）錯体の Cu^{2+} に配位する。ジピコリルアミン銅（II）錯体はターピリジン金属錯体などの他の金属錯体を用いることができる。また、トランジスタ型センサの人工レセプタは 1000mg/L を超える重金属イオン（Cu、Zn、Feなど）やピラニア溶液などの極端な酸が含まれると分解する可能性があるため、これらは測定対象の溶液中に含まれないことが好ましい。

[0026] 本発明で用いるトランジスタ型センサのトランジスタ部位は、公知のトランジスタ構造により構成することができ、無機トランジスタでも、有機トラ

ンジスタであってもよい。中でも、小型で簡易的に用いることができる有機高分子よりなる薄膜トランジスタ（TFET）が好ましい。

[0027] 図1に、トランジスタ型センサの構成の一例を示す。図1に示すトランジスタ型センサは、トランジスタ部位10と検出部位20である延長ゲートとから構成されている。

[0028] トランジスタ部位10は、ガラス等よりなる基板11上にゲート電極12が形成され、その表面に、AlO_x膜13、テトラデシルホスホン酸（TDPA。構造式を図3（b）に示す。）よりなるゲート絶縁膜14が形成されている。その上に、ソース15及びドレイン16の電極が形成されている。

[0029] ソース電極15、ドレイン電極16間に有機高分子半導体層17が形成されている。これらを封止するように封止膜18が形成されている。

[0030] 検出部位20である延長ゲートは、基板21上の金属膜22を備えている。金属膜22の表面（図の上面）側は、図2の通り、ジピコリルアミン銅（II）錯体がチオール基を介して結合している。ジピコリルアミン銅（II）錯体の金属膜表面への結合量は $1 \times 10^{-9} \sim 1 \times 10^{-10} \text{ mol/cm}^2$ 程度が好適である。

[0031] 金属膜22の図1の上面側が測定対象水との接触面となる。また、測定対象水に差し込まれるようにして、Ag/AgCl電極よりなる参照電極24が設けられている。

[0032] 金属膜22とゲート電極12とが配線30によって導通されている。

[0033] 金属膜22にサルコシン化合物を含む測定対象水を接触させて、トランジスタの閾値電圧又はドレイン電流値の変化を計測することによって、測定対象水中のサルコシン化合物濃度を測定する。

[0034] トランジスタを構成する材料は特に限定されるものではない。例えば基板はガラス、セラミックガラス、セラミックス、金属等の無機材料の他、樹脂、紙等の有機材料等を適用することにより、フレキシブルな形態のセンサを構成することができる。

[0035] 有機トランジスタの場合は、基板としては、例えば、ポリエチレンナフタ

レート、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリイミド、ポリパラキシリレン（パリレン（登録商標））等の樹脂、紙等を用いることができる。

[0036] ゲート電極材料としては、例えば、アルミニウム、銀、金、銅、チタン、酸化インジウム（ITO）、PEDOT:PSS等が挙げられる。ソース電極・ドレイン電極の材料としては、金、銀、銅、白金、アルミニウム、PEDOT:PSS等の導電性高分子が挙げられる。

[0037] ゲート絶縁膜の構成材料としては、例えば、シリカ、アルミナ、自己組織化単分子膜（SAM）、ポリスチレン、ポリビニルフェノール、ポリビニルアルコール、ポリメチルメタクリレート、ポリジメチルシロキサン、ポリシルセスキオキサン、イオン液体、ポリテトラフルオロエチレン（テフロン（登録商標）AF、サイトップ（登録商標））等が挙げられる。

[0038] 有機半導体の構成材料としては、P型の場合は、ペンタセン、ジナフトチエノチオフェン、ベンゾチエノベンゾチオフェン（C_n-BTBT）、TIPSペンタセン、TES-ADT、ルブレン、P3HT、PBTTT等を用いることができる。N型の場合は、フラーレン等を用いることができる。PBTTTの構造式を図3（a）に示す。

[0039] 封止膜（保護膜）の構成材料としては、ポリテトラフルオロエチレン（テフロン（登録商標）AF）、サイトップ（登録商標）、ポリパラキシリレン（パリレン（登録商標））等が挙げられる。サイトップ（登録商標）の構造式を図3（c）に示す。

[0040] 薄膜トランジスタの作製方法は、蒸着法、スパッタリング法等のドライプロセスでも、スピコート、バーコート、スプレーコート等による塗布、スクリーン印刷、グラビアオフセット印刷、凸版反転印刷、インクジェット印刷等の各種印刷機による印刷でもよい。印刷によれば、より効率的に低コストで作製することができる。

[0041] 延長ゲートである検出部位20の金属膜にジピコリルアミン銅（II）錯体を結合させるには、金属膜をジピコリルアミン銅（II）錯体溶液に浸漬

すればよい。この溶液のジピコリルアミン銅（II）錯体濃度は1～10 mM程度が好適であり、浸漬時間は1～2 H r程度が好適である。

[0042] 図1のように、トランジスタ部位と検出部位である延長ゲートが別個に作製され、使用時にこれらを連結する構成とすることにより、試料と直接接触する延長ゲートのみを寿命に応じて容易に交換して取り付けることができる。これにより、トランジスタ部位は安定した状態での計測が可能である。また、センサ全体を交換する必要がなく、しかも、検出部位は洗浄操作を行うことにより繰り返し利用可能であるため、経済的であるという利点も有している。

[0043] 本発明では、前記トランジスタ型センサを蒸気または水サイクルから生じる水に浸漬して閾値電圧の変化を定量的に読み込み、蒸気または水サイクルから生じる水のサルコシン化合物濃度を測定することが好ましい。

[0044] 具体的には、前記トランジスタ型センサを対象水系に電極部全体が浸かるように設置する。前記トランジスタ型センサを設置する場所は、ボイラへの給水ライン、ボイラのブローライン、もしくは加熱工程や液化凝縮工程の熱交換器を通過し凝縮した後のドレン水ラインのどこでもよく、これに限定されない。また、前記トランジスタ型センサを上記ラインに直接設置してもよいし、バイパスラインに設置してもよいが、前記トランジスタ型センサの消耗を避けるためにバイパスラインに設置することが望ましく、さらに消耗を避けるために測定時にのみバイパスラインに通水し測定することが好ましい。また、上記ラインに設置することが困難、もしくは前記トランジスタ型センサの消耗が激しい場合は、上記ラインから蒸気もしくは水サイクルから生じる水をサンプリングしてから、そのサンプリング水に前記トランジスタ型センサを浸漬し測定してもよい。

[0045] 前記測定対象水は、出来るだけ室温で測定することが望ましい。上記ラインに直接もしくはバイパスラインに前記トランジスタ型センサを設置する場合、前記測定対象水の温度がなるべく室温になるように冷却用の熱交換器を別途設置する、もしくは、ラインを長めにとって前記トランジスタ型センサ

に接触する際の前記測定対象水の温度が室温になるようにすることが好ましい。温度調整方法はこれに限定されない。

[0046] 前記測定対象水は、好ましくは、蒸気を熱交換器に導入し被加熱物を加熱する工程、又は蒸気を冷却体に接触させることで蒸気を液化凝縮する工程における、水サイクルまたは蒸気サイクル水である。

[0047] 本発明で測定対象とするサルコシン化合物は、好ましくは、一般式 $R^1-CO-N(CH_3)-(CH_2)_n-COOR^2$ (R^1 は炭素数10～22の飽和又は不飽和炭化水素基、 n は0、1又は2、 R^2 はH) で表わされる化合物又はその塩である。

[0048] R^1 の飽和又は不飽和炭化水素基としては、直鎖状であってもよく、分岐鎖を有してもよく、また環状であってもよく、アルキル基、アルケニル基、アルカジエニル基、アルキニル基等が挙げられるが、好ましくは、直鎖アルキル基又は直鎖アルケニル基である。 R^1 の炭素数は好ましくは15～22である。 n は0、1又は2であり、腐食抑制の観点から好ましくは1又は2である。サルコシン化合物の塩としては、アミン塩、アンモニウム塩、アルカリ金属塩が好ましいものとして例示される。

[0049] このようなサルコシン化合物の具体例としては、特に好ましいのは、オレオイルサルコシン、ラウロイルサルコシン、ステアロイルサルコシンおよびココイルサルコシンであり、これらは夫々単独で使用し得る他、必要により2種以上を併用できる。

[0050] 本発明のサルコシン化合物濃度の測定方法は、工業用水中、冷却水中、温水中、ボイラ水中、洗浄水中、工程水中、排水水中、地熱水中等のサルコシン化合物濃度を測定するのに好適である。

[0051] サルコシン化合物を測定する水のpHは好ましくは3～12の範囲であり、より好ましくは4～12、特に好ましくは5～11であることが好ましい。水中のpHが3未満になると、サルコシン化合物のカルボキシ基がプロトン化し、レセプタ表面のジピコリルアミン-銅(II)錯体との結合を阻害し、適切にサルコシン化合物濃度を測定できなくなる。また、測定水のpHが

12を超えるとサルコシン化合物が加水分解しやすくなり、水中のサルコシン化合物濃度が低下するおそれがある。

[0052] 測定水のpHが3～12、特に4～12の範囲において、pHの増加に伴い、脱プロトン化されたカルボキシ基の割合が増加するため、pHが12に近づくにつれ閾値電圧 (V_{TH}) とブランクの閾値電圧 (V_{TH0}) の差を V_{TH0} で除した数値 $(V_{TH} - V_{TH0}) / V_{TH0}$ の変化量は増加する。したがって、サルコシン化合物を測定する水のpHにおいて閾値電圧 (V_{TH}) とブランクの閾値電圧 (V_{TH0}) の差を V_{TH0} で除した数値 $(V_{TH} - V_{TH0}) / V_{TH0}$ の検量線を作成する必要がある。

[0053] サルコシン化合物を測定する水中には、 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Al^{3+} などが含まれていてもよい。 Fe^{3+} が共存する場合、5mg/L以下であればよく、特に1mg/L以下であることが好ましい。 Cu^{2+} が共存する場合、5mg/L以下であればよく、特に1mg/L以下であることが好ましい。 Ca^{2+} が共存する場合、1000mg/L as $CaCO_3$ 以下であればよく、特に500mg/L as $CaCO_3$ 以下であることが好ましい。 Mg^{2+} が共存する場合、500mg/L as $MgCO_3$ 以下であればよく、特に250mg/L as $MgCO_3$ 以下であることが好ましい。 Zn^{2+} が共存する場合、5mg/L以下であればよく、特に1mg/L以下であることが好ましい。 Al^{3+} が共存する場合、5mg/L以下であればよく、特に1mg/L以下であることが好ましい。サルコシン化合物と共存する金属イオンの濃度が上記範囲を超えると、サルコシン化合物と金属イオンが結合し、レセプタ表面のジピコリルアミン-銅(II)錯体との結合を阻害し、適切にサルコシン化合物濃度を測定できなくなるおそれがある。

[0054] 本発明は、特に、ボイラ、タービン、熱交換器などと接触する蒸気サイクルから生じる水中のサルコシン化合物の測定に好適である。熱交換器としては、例えば、蒸気タービン、低圧タービン等（中圧タービン以降の蒸気タービン）、復水器、空冷式復水器、乾燥装置、濃縮装置、昇温装置等が挙げら

れる。

[0055] サルコシン化合物は、メタノール、エタノール、イソプロパノール等の溶媒に溶解させてボイラ、タービン、熱交換器などの蒸気又は給水に添加されるが、乳化剤を用いて水性エマルジョンとし、これを蒸気又は給水に添加されるのが好ましい。乳化剤としては、HLB（親水性親油性バランス）値が高いものが良い。この値は12～16が好ましく、より望ましくは13～15が好ましい。

[0056] 乳化剤としては、例えば、ポリオキシエチレンアルキルアミン等が挙げられ、好ましくはアルキル基の炭素数が10～18のポリオキシエチレンアルキルアミンである。これ以外の乳化剤としては、脂肪酸アルカリ金属塩、特に炭素数8～24とりわけ炭素数10～22の飽和又は不飽和の脂肪酸アルカリ金属塩を好適に用いることができ、具体的には、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、アラキン酸、ベヘン酸、オレイン酸、エルカ酸、リノール酸、リノレン酸などの飽和又は不飽和の脂肪酸のナトリウム塩やカリウム塩が挙げられる。また、この脂肪酸アルカリ金属塩としては、食用油脂から製造される脂肪酸のナトリウム塩やカリウム塩も好ましく用いることができる。脂肪酸アルカリ金属塩としては、特に炭素数14～22の不飽和脂肪酸、例えば、オレイン酸、エルカ酸、リノール酸、リノレン酸から選ばれる少なくとも1種を25重量%以上含有する脂肪酸のアルカリ金属塩が好適である。乳化剤としては、その他、グリセリンと前述の脂肪酸とのエステルも好適に用いることができ、特にグリセリンとステアリン酸とのエステルを好ましく用いることができる。これらの乳化剤は、1種のみを用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0057] これら脂肪酸アルカリ金属塩等の乳化剤を用いて水性エマルジョンとする場合、サルコシン化合物と乳化剤との配合割合は重量比（サルコシン化合物／乳化剤）で40／1～1／1特に20／1～2／1程度が好適である。

[0058] ボイラ、タービン、熱交換器などの蒸気又は給水に対し、サルコシン化合物は1種のみが添加されてもよく、2種以上が添加されてもよい。また、オ

クタデシルアミン、オレイルアミン、オレイルプロピレンジアミン等の長鎖脂肪族アミンが併用されてもよい。

[0059] 上記のサルコシン化合物は、蒸気量に対して0.01～10ppm、特に0.1～1ppmの割合で存在させることが好ましい。この範囲よりもサルコシン化合物量が少な過ぎるとサルコシン化合物による凝縮水膜形成抑制効果、加熱効率向上効果を十分に得ることができず、多過ぎると系内に粘着性の付着物が生じるおそれがある。

[0060] なお、ここで、「ppm」とは、蒸気量に対応する水に対するサルコシン化合物の重量の割合であり、「mg/L-水」に該当する。

[0061] 上記のサルコシン化合物と共に、他の薬剤を併用してもよい。例えば、pH調整機能を有する中和性アミンを併用してもよく、中和性アミンの併用で蒸気ドラムやドラム前後の蒸気復水配管の腐食速度を低減させるという効果を得ることができる。中和性アミンとしては、アンモニア、モノエタノールアミン(MEA)、シクロヘキシルアミン(CHA)、モルホリン(MOR)、ジエチルエタノールアミン(DEEA)、モノイソプロパノールアミン(MIPA)、3-メトキシプロピルアミン(MOPA)、2-アミノ-2-メチルー1-プロパノール(AMP)、ジグリコールアミン(DGA)等の揮発性アミン等を用いることができる。これらは1種のみを用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0062] また、中和性アミンに替えて、以下の脱酸素剤の熱分解に由来するアンモニアでpH調整してもよい。

[0063] 中和性アミンを併用する場合、中和性アミンの添加量は、サルコシン化合物の使用量、被加熱物の種類や設備の形式などによっても異なるが、蒸気量に対して0.1～50ppm、特に5～15ppmとすることが好ましい。

[0064] また、サルコシン化合物と共に脱酸素剤を併用してもよく、脱酸素剤の併用で中和性アミンと同様に蒸気ドラム等の腐食低減という効果を得ることができる。脱酸素剤としては、ヒドラジンやカルボヒドラジドなどのヒドラジン誘導体を用いることができる。また、非ヒドラジン系脱酸素剤として、カ

ルボヒドラジド、ハイドロキノン、1-アミノピロリジン、1-アミノ-4-メチルピペラジン、N, N-ジエチルヒドロキシルアミン、イソプロピルヒドロキシルアミン、エリソルビン酸又はその塩、アスコルビン酸又はその塩、タンニン酸又はその塩、糖類、亜硫酸ナトリウムなどを用いることもできる。これらは1種のみを用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0065] 脱酸素剤を併用する場合、脱酸素剤の添加量は、サルコシン化合物の使用量、被加熱物の種類や蒸気ドライヤの形式などによっても異なるが、蒸気量に対して0.01～3 ppm、特に0.05～1 ppmとすることが好ましい。

[0066] 上記の併用薬剤は、サルコシン化合物と同一箇所に添加してもよく、異なる箇所に添加してもよい。2種以上の薬剤を同一箇所に添加する場合、添加する薬剤を予め混合して添加してもよく、各々別々に添加してもよい。

実施例

[0067] [実施例1]

<実験条件>

純水にCRODA製のココイルサルコシンを添加し、0、0.4、1.0又は5.0 mg/Lのココイルサルコシン水溶液を作製した。

[0068] ジピコリルアミン-銅(II)錯体を導入した延長ゲート型の有機薄膜トランジスタ(図1)を製作した。金属膜22へのジピコリルアミン-銅(II)錯体の導入は、以下の手順で行った。メタノールに2-[ビス(2-ピリジルメチル)アミノ]エタンチオールを10 mM、トリス(2-カルボキシエチル)ホスフィン塩酸塩を50 mMになるように溶解させ、処理液1を作製した。処理液1に金属膜22を1時間浸漬させた後、エタノールおよび超純水にて洗浄し、乾燥させた。次に、超純水に4-(2-ヒドロキシエチル)-1-ピペラジンエタンスルホン酸を加えた溶液(10 mM、pH 7.4)に、過塩素酸銅を1 mMになるように溶解させ、処理液2を作製した。処理液2に金属膜22を1時間浸漬させた後、超純水で洗浄し、乾燥させた。

[0069] このトランジスタの検出部位20を上記の各溶液に浸漬し、20分後の閾

値電圧を計測した。

[0070] なお、トランジスタの主要部分の材料、厚さは次のとおりである。

[0071] ゲート電極：アルミニウム，30 nm

ソース及びドレイン：金，30 nm

有機半導体：PBTBT

封止膜：Cytop（登録商標）

金属膜：金，厚さ100 nm、面積15 mm²

ソース・ドレイン間隔：50 μm

[0072] ＜結果・考察＞

結果を図4に示す。図4の通り、サルコシン化合物濃度と閾値電圧には良好な相関関係を得られた。なお、図4のy軸の閾値電圧は、各サルコシン化合物濃度の閾値電圧(V_{TH})とブランクの閾値電圧(V_{TH0})の差を V_{TH0} で除した数値($(V_{TH} - V_{TH0}) / V_{TH0}$)を用いた。

[0073] [実施例2]

＜実験条件＞

100 mM HEPES、10 mM NaCl、pH7.4に調整した水溶液（HEPESバッファ）に、CRODA製のココイルサルコシンを0又は1.0 mg/Lと、FeCl₃又はCuCl₂とをFe³⁺として0、0.1、0.2、0.5、1、3、又は5 mg/L、Cu²⁺として0、0.1、0.2、0.3、0.5、1、3、又は5 mg/Lとなるように添加した水溶液をそれぞれ調製した。

[0074] これらの水溶液に実施例1と同一の延長ゲート型の有機薄膜トランジスタの検出部位を浸漬し、20分後の閾値電圧を計測した。

[0075] ＜結果・考察＞

結果を図5，6に示す。図5，6に示す通り、Fe³⁺またはCu²⁺が共存していても1 mg/Lのココイルサルコシン（図5，6ではCSと表記。）の閾値電圧には大きな変化は見られなかった。なお、各図のy軸の閾値電圧は、各ココイルサルコシン化合物濃度の閾値電圧(V_{TH})とブランクの閾値

電圧 (V_{TH0}) の差を V_{TH0} で除した数値 ($(V_{TH} - V_{TH0}) / V_{TH0}$) である。

[0076] [実施例 3]

<実験条件>

100 mM MES、10 mM NaCl、pH 7.0 に調整した水溶液 (MES バッファー) に、CRODA 製のココイルサルコシンを添加し、10 mg/L のココイルサルコシン水溶液を作製した。また、エチレンジアミン 4 酢酸を 10 μ M になるように加えた溶液を作製し、処理液 3 とした。

[0077] 図 1 の通り、実施例 1 と同一構成の有機トランジスタを用いて、ココイルサルコシン化合物濃度を測定した。その後、検出部位を処理液 3 に 10 分間浸漬させ、超純水で洗浄した。さらに検出部位を処理液 2 に 10 分間浸漬させ、超純水、MES バッファーで洗浄し、再びココイルサルコシン化合物濃度を測定した。

[0078] ココイルサルコシン化合物濃度を 10 mg/L に調整したココイルサルコシン水溶液への浸漬と洗浄操作を交互に行い、流した際のドレイン電極とソース電極間に流れる電流 I を測定することで、ココイルサルコシンに対する繰り返し応答を試験した。

[0079] <結果・考察>

結果を図 7 に示す。図 7 に示す通り、ココイルサルコシン水溶液への浸漬と洗浄操作を交互行った際、ココイルサルコシン (CS) 濃度を繰り返し測定できることが認められた。なお、図 7 の y 軸の電流は、各サルコシン化合物濃度の電流 (I) とブランクの閾値電流 (I_0) の差を I_0 で除した数値 $(I - I_0) / I_0$ を用いた。

[0080] [実施例 4]

<実験条件>

100 mM MES、10 mM NaCl、pH 5.5、6.2、7.0 に調整したそれぞれの水溶液 (MES バッファー) に、CRODA 製のココイルサルコシンを添加し、1 mg/L のココイルサルコシン水溶液を作

製した。

[0081] これらの水溶液に実施例1と同一の延長ゲート型の有機薄膜トランジスタの検出部位を浸漬し、20分後の閾値電圧を計測した。

[0082] <結果・考察>

結果を図8に示す。図8に示す通り、コイルサルコシンの閾値電圧値の変化量はpH依存性があることが観測された。なお、図8のy軸の閾値電圧は、各ココイルサルコシン化合物濃度の閾値電圧(V_{TH})とブランクの閾値電圧(V_{TH0})の差を V_{TH0} で除した数値($(V_{TH} - V_{TH0}) / V_{TH0}$)である。

[0083] [実施例5]

<実験条件>

100 mM MES、10 mM NaCl、pH7.0に調整した溶液(MESバッファ)に、CRODA製のココイルサルコシンを添加し、0、0.1、0.3、0.5、1.0、3.0、5.0、又は10.0 mg/Lのココイルサルコシン水溶液を作製した。

[0084] 金属膜22へのジピコリルアミン銅(II)錯体の導入は、以下の手順で行った。処理液1に金属膜22を1時間浸漬させた後、エタノールおよび超純水にて洗浄し、乾燥させた。MESバッファに、過塩素酸銅を1 mMになるように溶解させ、処理液4を作製した。処理液4に金属膜22を1時間浸漬させた後、超純水で洗浄し、乾燥させた。

[0085] トランジスタの検出部位20を上記の各溶液に浸漬し、20分後の閾値電圧を計測した

[0086] <結果・考察>

結果を図9に示す。図9の通り、ココイルサルコシン(CS)濃度と閾値電圧には良好な相関関係を得られた。なお、図4のy軸の閾値電圧は、各サルコシン化合物濃度の閾値電圧(V_{TH})とブランクの閾値電圧(V_{TH0})の差を V_{TH0} で除した数値($(V_{TH} - V_{TH0}) / V_{TH0}$)を用いた。

[0087] [実施例6]

<実験条件>

100 mM MES、10 mM NaCl、pH 7.0に調整した水溶液（MESバッファー）に、CRODA製のココイルサルコシンを1.0 mg/Lとなるように添加した水溶液と、CRODA製のココイルサルコシンを1.0 mg/LとFeCl₃又はCuCl₂とをFe³⁺として10 mg/L、Cu²⁺として10 mg/Lとなるように添加した水溶液をそれぞれ調製した。

[0088] これらの水溶液に実施例1と同一の延長ゲート型の有機薄膜トランジスタの検出部位を浸漬し、20分後の閾値電圧を計測した。

[0089] <結果・考察>

結果を図10に示す。図10に示す通り、Fe³⁺またはCu²⁺が共存していても1 mg/Lのココイルサルコシン（CS）濃度の閾値電圧には大きな変化は見られなかった。なお、各図のy軸の閾値電圧は、各ココイルサルコシン化合物濃度の閾値電圧（V_{TH}）とブランクの閾値電圧（V_{TH0}）の差をV_{TH0}で除した数値（V_{TH} - V_{TH0}）/ V_{TH0}である。

[0090] [実施例7]

<実験条件>

100 mM MES、10 mM NaCl、pH 7.0に調整した水溶液（MESバッファー）に、CRODA製のココイルサルコシンを添加し、10 mg/Lのココイルサルコシン水溶液を作製した。

[0091] 図1の通り、実施例1と同一構成の有機トランジスタを用いて、ココイルサルコシン化合物濃度を測定した。その後、検出部位を処理液4に10分間浸漬させ、超純水で洗浄した。さらに検出部位を処理液2に10分間浸漬させ、超純水、MESバッファーで洗浄し、再びココイルサルコシン化合物濃度を測定した。

[0092] ココイルサルコシン化合物濃度を10 mg/Lに調整したココイルサルコシン水溶液への浸漬と洗浄操作を交互に行い、それぞれの閾値電圧を測定することで、ココイルサルコシン濃度に対する繰り返し応答を試験した。

[0093] <結果・考察>

結果を図 1 1 に示す。図 1 1 に示す通り、ココイルサルコシン水溶液への浸漬と洗浄操作を交互行った際、ココイルサルコシン濃度を繰り返し測定できることが認められた。なお、図 1 1 の y 軸の閾値電圧は、各ココイルサルコシン化合物濃度の閾値電圧 (V_{TH}) とブランクの閾値電圧 (V_{TH0}) の差を V_{TH0} で除した数値 ($(V_{TH} - V_{TH0}) / V_{TH0}$) である。

[0094] 本発明を特定の態様を用いて詳細に説明したが、本発明の意図と範囲を離れることなく様々な変更が可能であることは当業者に明らかである。

本出願は、2021 年 11 月 30 日付で出願された日本特許出願 2021-194499 に基づいており、その全体が引用により援用される。

符号の説明

- [0095]
- 10 トランジスタ部位
 - 11 基板
 - 12 ゲート電極
 - 13 AIOx 膜
 - 14 ゲート絶縁膜
 - 15 ソース電極
 - 16 ドレイン電極
 - 17 有機高分子半導体層
 - 20 検出部位
 - 21 基板
 - 22 金属膜
 - 24 参照電極

請求の範囲

- [請求項1] ジピコリルアミン銅（II）錯体をレセプタとして導入した延長ゲートを有するトランジスタ型センサを用いて、測定対象水を延長ゲートに接触させて測定対象水中のサルコシン化合物濃度を測定する方法。
- [請求項2] 前記サルコシン化合物は、一般式 $R^1 - CO - N(CH_3) - (CH_2)_n - COOR^2$ （ R^1 は炭素数10～22の飽和又は不飽和炭化水素基、 n は0、1又は2、 R^2 はH）で表わされる化合物又はその塩である、請求項1のサルコシン化合物濃度の測定方法。
- [請求項3] 前記測定対象水中のサルコシン化合物濃度が5 mg/L以下である、請求項1のサルコシン化合物濃度の測定方法。
- [請求項4] 前記測定対象水中の Fe^{3+} 濃度が5 mg/L以下である、請求項1～3のいずれかのサルコシン化合物濃度の測定方法。
- [請求項5] 前記測定対象水中の Cu^{2+} 濃度が5 mg/L以下である、請求項1～4のいずれかのサルコシン化合物濃度の測定方法。
- [請求項6] 前記測定対象水中のpHが3～12である、請求項1～5のいずれかのサルコシン化合物濃度の測定方法。
- [請求項7] 前記測定対象水は、蒸気を熱交換器に導入し被加熱物を加熱する工程、又は蒸気を冷却体に接触させることで蒸気を液化凝縮する工程における、水サイクルまたは蒸気サイクル水である、請求項1～6のいずれかのサルコシン化合物濃度の測定方法。
- [請求項8] 前記熱交換器が蒸気タービン、復水器、空冷式復水器、乾燥装置、濃縮装置、又は昇温装置である、請求項7のサルコシン化合物濃度の測定方法。
- [請求項9] 前記トランジスタ型センサは、電界効果トランジスタよりなるトランジスタ部位と、該トランジスタ部位から離隔した検出部位とを有しており、
該検出部位は、金属膜と、該金属膜の表面に結合された前記ジピコ

リルアミン-銅（II）錯体とを有しており、

該金属膜と前記電界効果トランジスタのゲート電極とが配線により電氣的に接続されており、

該金属膜の該ジピコリルアミン-銅（II）錯体を有する面に測定対象水を接触させる、請求項 1 ～ 8 のいずれかのサルコシン化合物濃度の測定方法。

[請求項10] ジピコリルアミン-銅（II）錯体をレセプタとして導入した延長ゲートを有するサルコシン化合物検出および濃度測定用トランジスタ型センサ。

[請求項11] 前記トランジスタ型センサは、電界効果トランジスタよりなるトランジスタ部位と、該トランジスタ部位から離隔した検出部位とを有しており、

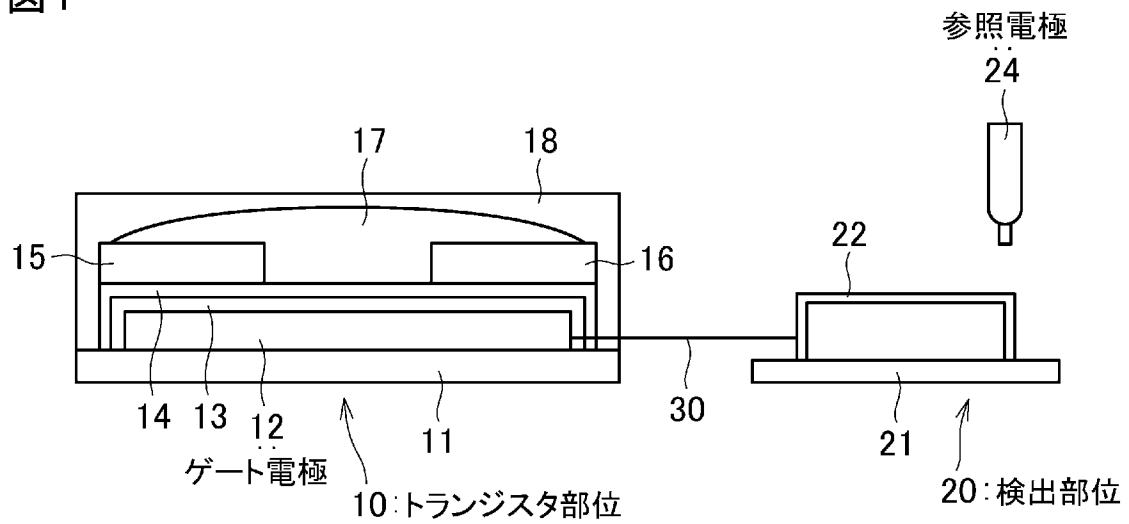
該検出部位は、金属膜と、該金属膜の表面に結合された前記ジピコリルアミン-銅（II）錯体とを有しており、

該金属膜と前記電界効果トランジスタのゲート電極とが配線により電氣的に接続されており、

該金属膜の該ジピコリルアミン-銅（II）錯体を有する面が測定対象水の接触面となっている請求項 10 のサルコシン化合物検出および濃度測定用トランジスタ型センサ。

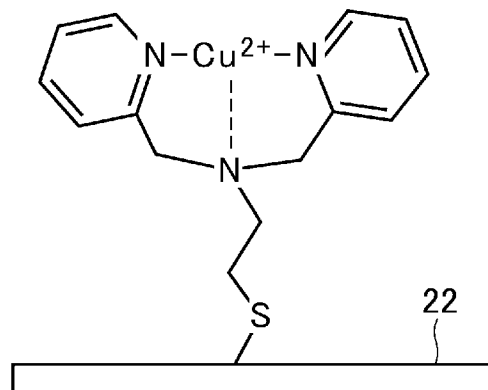
[図1]

图 1



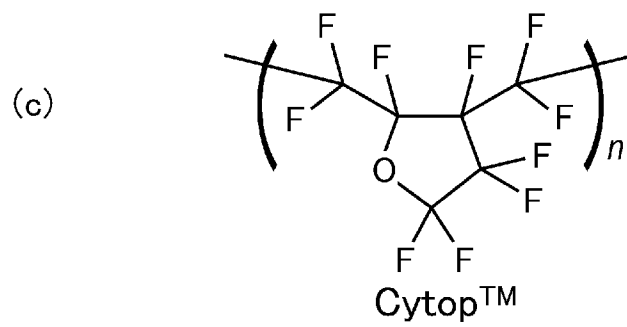
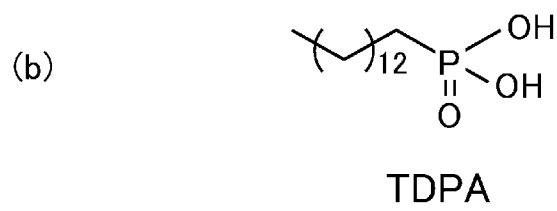
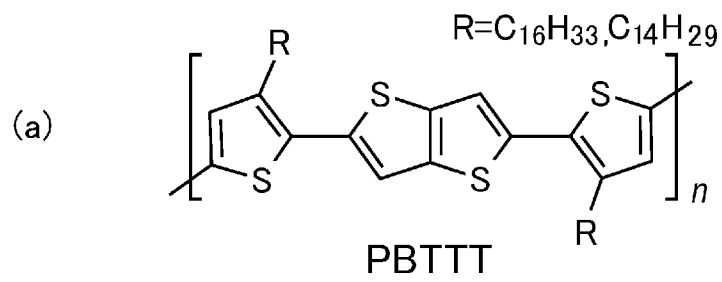
[図2]

图2



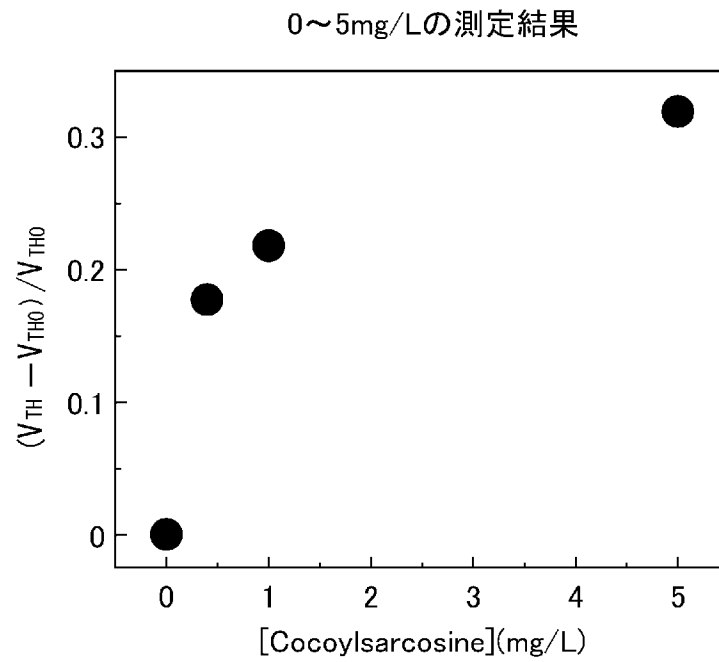
[図3]

図3



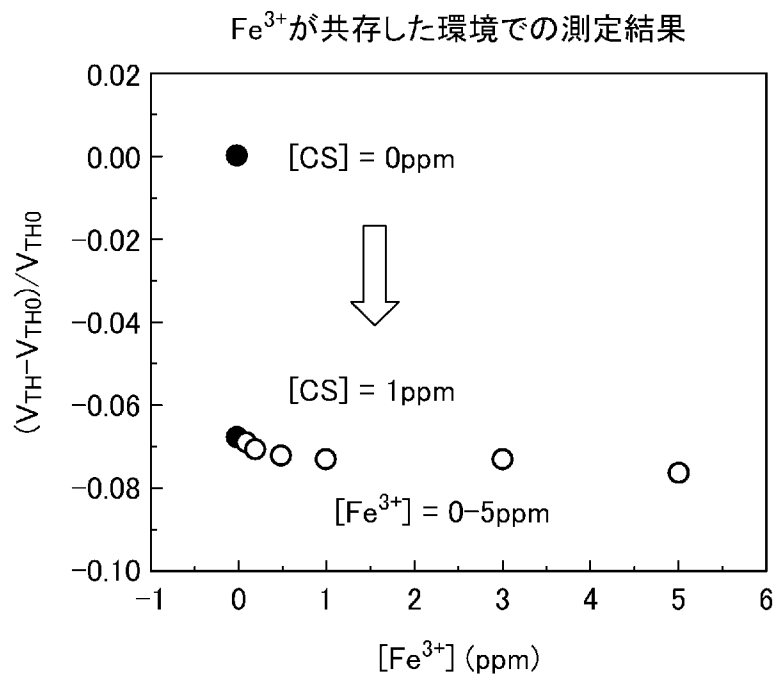
[図4]

図4



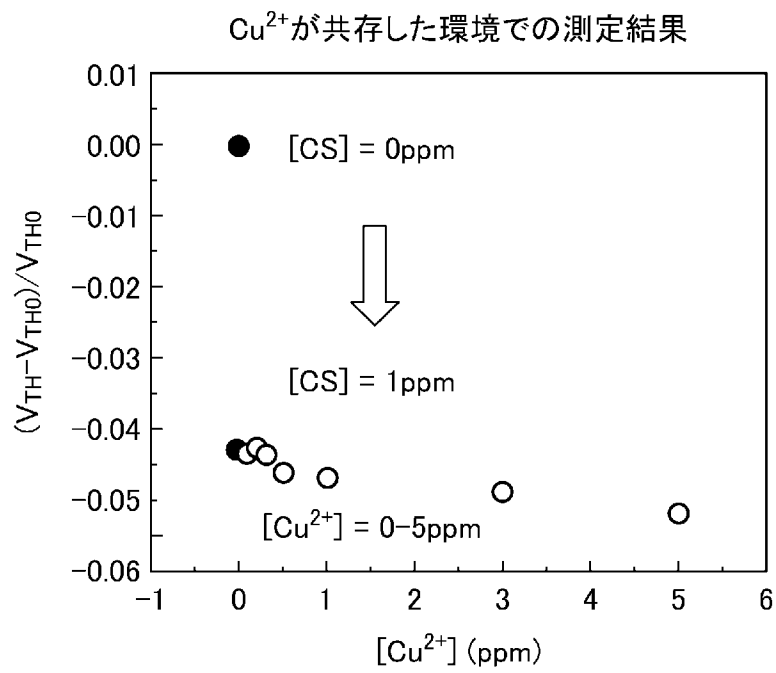
[図5]

図5



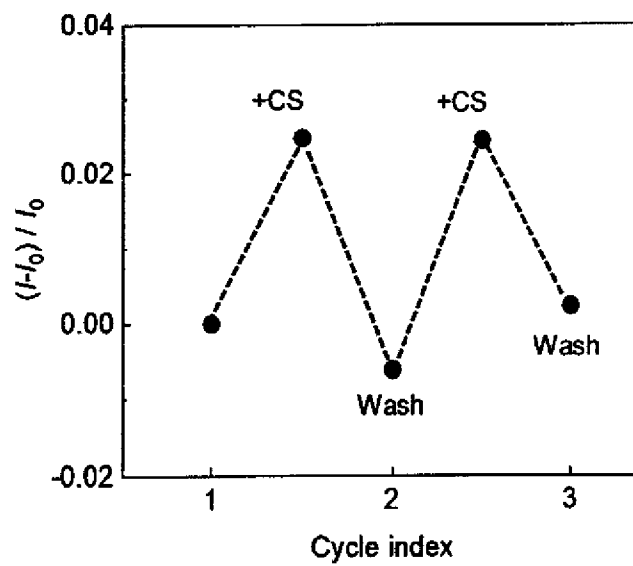
[図6]

図6



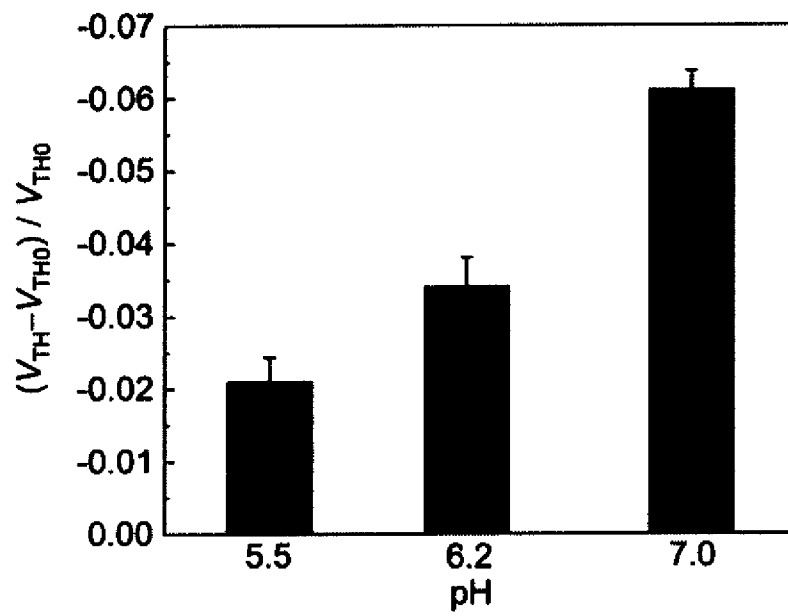
[図7]

図7



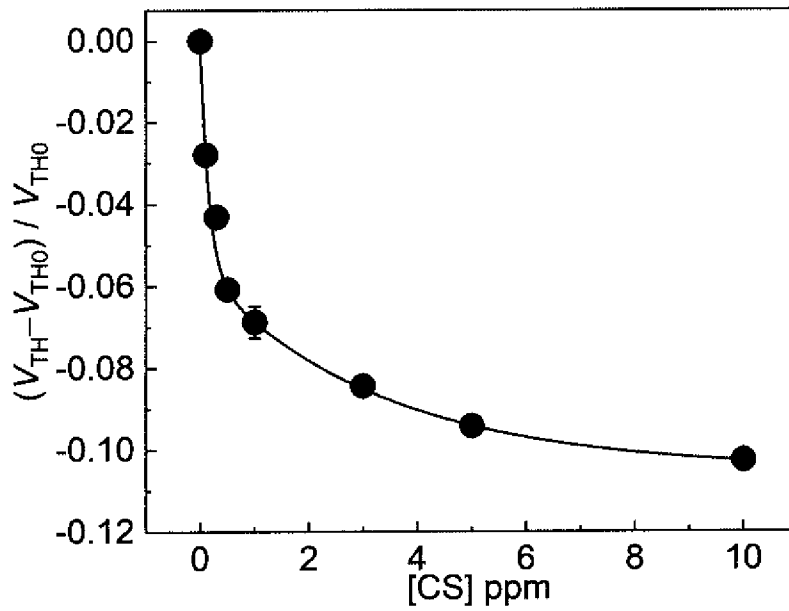
[図8]

図8



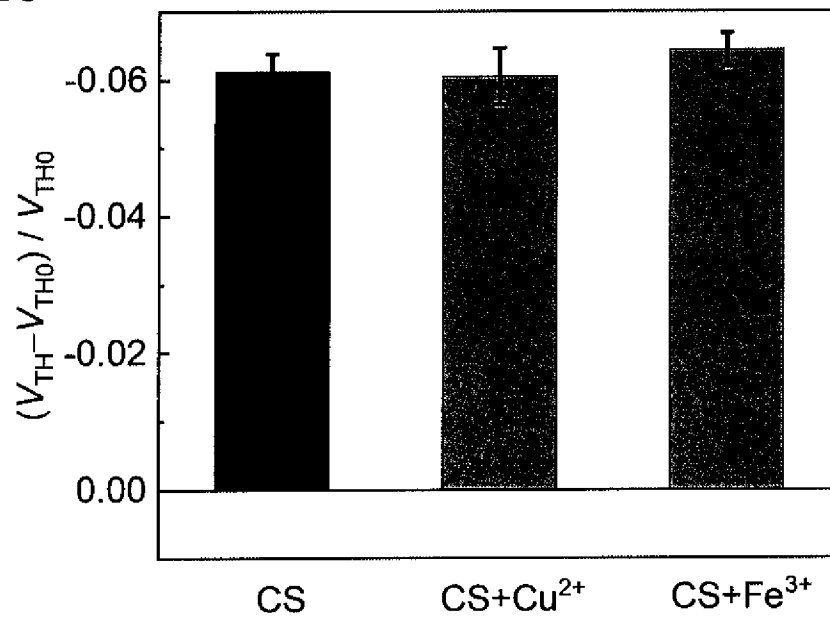
[図9]

図9



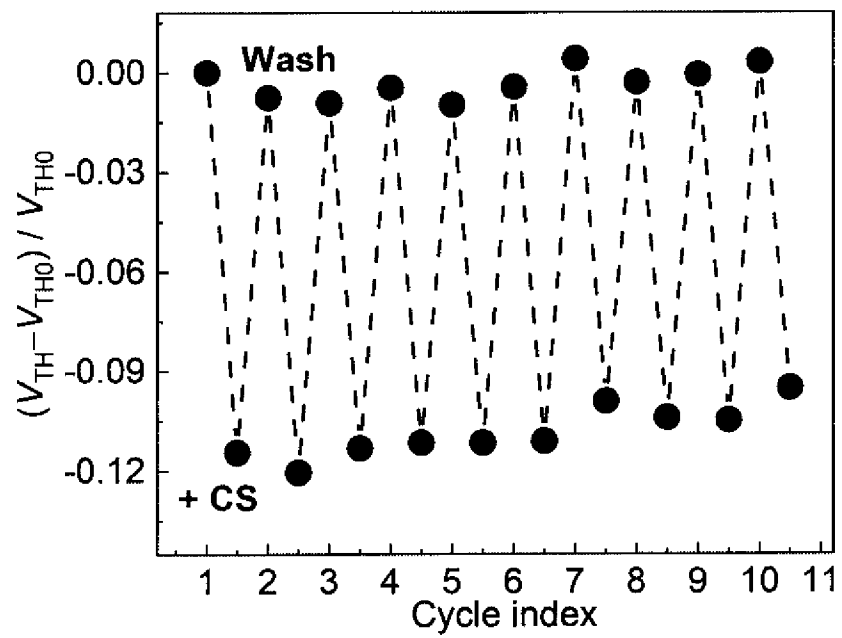
[図10]

図10



[図11]

図11



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/043706

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**G01N 27/414**(2006.01)i; **G01N 33/18**(2006.01)i

FI: G01N27/414 301V; G01N27/414 301P; G01N33/18 Z

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G01N27/414; G01N33/18

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2017-032468 A (UNIV YAMAGATA) 09 February 2017 (2017-02-09) entire text, all drawings	1-11
A	JP 2016-045065 A (UNIV YAMAGATA) 04 April 2016 (2016-04-04) entire text, all drawings	1-11
A	JP 2019-045417 A (UNIV TOKYO) 22 March 2019 (2019-03-22) entire text, all drawings	1-11
A	CN 108982606 A (NANJING SECOND HOSPITAL (JIANGSU INFECTIOUS DISEASE HOSPITAL, NANJING PUBLIC HEALTH MEDICAL CENTER)) 11 December 2018 (2018-12-11) entire text, all drawings	1-11
A	CN 112858432 A (SHANGHAI UNIVERSITY OF ENGINEERING SCIENCE) 28 May 2021 (2021-05-28) entire text, all drawings	1-11
A	US 2018/0364249 A1 (PREVENTION MEDICALS S.R.O.) 20 December 2018 (2018-12-20) entire text, all drawings	1-11



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date
 “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 “X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 “Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 “&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 January 2023

Date of mailing of the international search report

24 January 2023

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
 Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/043706

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2017-032468	A	09 February 2017	(Family: none)	
JP	2016-045065	A	04 April 2016	(Family: none)	
JP	2019-045417	A	22 March 2019	(Family: none)	
CN	108982606	A	11 December 2018	(Family: none)	
CN	112858432	A	28 May 2021	(Family: none)	
US	2018/0364249	A1	20 December 2018	EP 3415910 A1 entire text, all drawings	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） G01N 27/414(2006.01)i; G01N 33/18(2006.01)i FI: G01N27/414 301V; G01N27/414 301P; G01N33/18 Z		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） G01N27/414; G01N33/18 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2023年 日本国実用新案登録公報 1996-2023年 日本国登録実用新案公報 1994-2023年 国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2017-032468 A（国立大学法人山形大学）09.02.2017（2017-02-09） 全文, 全図	1-11
A	JP 2016-045065 A（国立大学法人山形大学）04.04.2016（2016-04-04） 全文, 全図	1-11
A	JP 2019-045417 A（国立大学法人 東京大学）22.03.2019（2019-03-22） 全文, 全図	1-11
A	CN 108982606 A（NANJING SECOND HOSPITAL（JIANGSU INFECTIOUS DISEASE HOSPITAL, NANJING PUBLIC HEALTH MEDICAL CENTER））11.12.2018（2018-12-11） 全文, 全図	1-11
A	CN 112858432 A（SHANGHAI UNIVERSITY OF ENGINEERING SCIENCE）28.05.2021（2021-05-28） 全文, 全図	1-11
A	US 2018/0364249 A1（PREVENTION MEDICALS S.R.O.）20.12.2018（2018-12-20） 全文, 全図	1-11
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 10.01.2023		国際調査報告の発送日 24.01.2023
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 大瀧 真理 2J 9812 電話番号 03-3581-1101 内線 3252

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/043706

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2017-032468	A	09.02.2017	(ファミリーなし)	
JP	2016-045065	A	04.04.2016	(ファミリーなし)	
JP	2019-045417	A	22.03.2019	(ファミリーなし)	
CN	108982606	A	11.12.2018	(ファミリーなし)	
CN	112858432	A	28.05.2021	(ファミリーなし)	
US	2018/0364249	A1	20.12.2018	EP 3415910 A1 全文, 全図	