

(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
2020年9月3日(03.09.2020)



(10) 国際公開番号

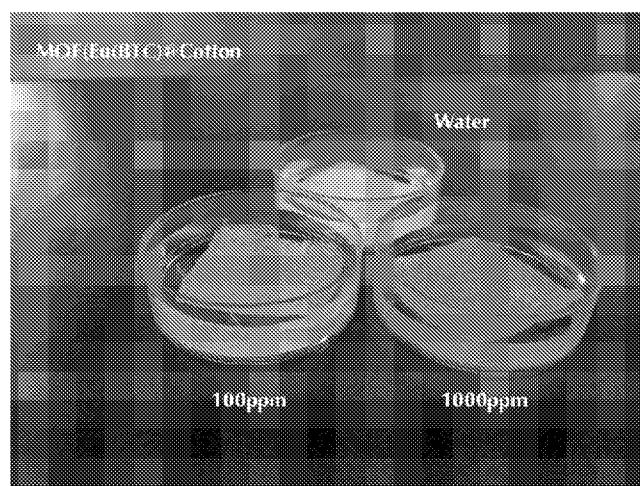
WO 2020/175442 A1

- (51) 国際特許分類:
G01N 31/00 (2006.01) *G01N 21/78* (2006.01)
G01N 21/64 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2020/007369
- (22) 国際出願日: 2020年2月25日(25.02.2020)
- (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:
62/809,758 2019年2月25日(25.02.2019) US
- (71) 出願人: 国立大学法人信州大学 (SHINSHU UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒3908621 長野県松本市旭三丁目1番1号 Nagano (JP).
- (72) 発明者: 木村 睦(KIMURA Mutsumi); 〒3868567 長野県上田市常田三丁目15番1号 国立大学法人信州大学繊維学部内 Nagano (JP). オタル エウヘニオ(OTAL Eugenio); 〒3868567 長野県上田市常田三丁目15番1号 国立大学法人信州大学繊維学部内 Nagano (JP).
- (74) 代理人: 棚井 澄雄, 外 (TANAI Sumio et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 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, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,

(54) **Title:** METHOD FOR MEASURING FLUORINE ION CONCENTRATION, MEASUREMENT DEVICE FOR FLUORINE ION CONCENTRATION, METHOD FOR PRODUCING FLUORINE ION CONCENTRATION DETECTING MATERIAL, AND FLUORINE ION CONCENTRATION DETECTING MATERIAL

(54) 発明の名称: フッ素イオン濃度の測定方法、フッ素イオン濃度測定装置、フッ素イオン濃度検出材料の製造方法及びフッ素イオン濃度検出材料

【図4】



(57) **Abstract:** This method for measuring fluorine ion concentration in sample water containing at least fluorine ions is characterized: by comprising a step in which a fluorine ion concentration detecting material is immersed in the sample water to prepare a test solution, and a step in which the test solution is irradiated with ultraviolet rays and the intensity of the generated fluorescence is measured to determine the fluorine ion concentration; and in that the fluorine ion concentration





HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH,
KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,
MA, MD, ME, 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, 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, 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))

detecting material is a fiber that is chemically modified with a rare-earth metal complex that emits fluorescence.

(57) 要約: 少なくともフッ素イオンを含む試料水のフッ素イオン濃度を測定する方法であって、フッ素イオン濃度検出材料を、前記試料水中に浸漬して試験溶液を調製する工程と、前記試験溶液に紫外線を照射し、発生した蛍光強度を計測してフッ素イオン濃度を測定する工程と、を備え、前記フッ素イオン濃度検出材料は、蛍光発光性を示す希土類金属錯体により化学修飾された繊維であることを特徴とする、フッ素イオン濃度の測定方法。

明 細 書

発明の名称：

フッ素イオン濃度の測定方法、フッ素イオン濃度測定装置、フッ素イオン濃度検出材料の製造方法及びフッ素イオン濃度検出材料

技術分野

[0001] 本発明は、フッ素イオン濃度の測定方法、フッ素イオン濃度測定装置、フッ素イオン濃度検出材料の製造方法及びフッ素イオン濃度検出材料に関する。

本願は、2019年2月25日に、米国に仮出願された米国特許第62／809，758号明細書に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] アフリカ東部にはアルカリ火山活動によって、高濃度のフッ素を含む火山岩類が分布している。特にタンザニアでは、その高濃度のフッ素を含む地中を通過してきた地下水や河川水が淡水水資源として使われている。このような淡水資源には高濃度のフッ素が含まれる。

[0003] フッ素を含む淡水資源が生活用水や農業用水に使用されると、人体にフッ素が蓄積していく。

しかし、フッ素は急性影響又は慢性影響を示す毒物としての側面を持つ。フッ素の慢性毒性は強く、アフリカ諸外国をはじめ、飲料水のフッ素汚染によるフッ素中毒症が発生している。フッ素中毒症としては、斑状歯、骨硬化症等の症状があげられる。フッ素中毒症の治療は困難であり、重症の急性中毒例では死亡する場合もある。

[0004] 一方で、地理的又は経済的な水不足から、淡水資源を利用することが求められる。

淡水資源を利用するにあたり、淡水資源に含まれるフッ素濃度を測定する方法が求められる。

[0005] 例えば非特許文献1には、Tb/Eu-MOF（テルビウム／ユウロピウム金属有機構造体）の溶液とフッ素液とを混合したときに生じる色変現象から、フッ素濃度を測定する方法が記載されている。

先行技術文献

非特許文献

[0006] 非特許文献1: Visual Detection of Fluoride Anions Using Mixed Lanthanide Metal-Organic Frameworks with a Smartphone Anal. Chem. 2020, 92, 2, 2097-2102 Publication Date (web): December 16, 2019

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] フッ素は淡水資源に微量に含まれる場合であっても人体に蓄積するため、フッ素中毒症の予防のためには低濃度のフッ素を測定する方法が求められる。

[0008] 本発明は上記事情に鑑みてなされたものであって、フッ素イオンを含む試料水中のフッ素イオン濃度を測定する方法であって、低濃度のフッ素イオン濃度の測定方法を提供することを課題とする。本発明において「低濃度のフッ素イオン濃度」とは、20ppm以下のフッ素イオン濃度を意味する。

さらに本発明によれば、フッ素イオン濃度測定装置、フッ素イオン濃度検出材料の製造方法及びフッ素イオン濃度検出材料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

[0009] 本発明は下記の[1]～[16]を包含する。

[1] 少なくともフッ素イオンを含む試料水のフッ素イオン濃度を測定する方法であって、フッ素イオン濃度検出材料を、前記試料水中に浸漬して試験

溶液を調製する工程と、前記試験溶液に紫外線を照射し、発生した蛍光強度を計測してフッ素イオン濃度を測定する工程と、を備え、前記フッ素イオン濃度検出材料は、蛍光発光性を示す希土類金属錯体により化学修飾された繊維であることを特徴とする、フッ素イオン濃度の測定方法。

〔２〕前記希土類金属錯体は、配位子としてベンゼントリカルボン酸又はナフタレントリカルボン酸を含む、〔１〕に記載のフッ素イオン濃度の測定方法。

〔３〕前記希土類金属錯体は、ランタノイド系希土類金属元素を含む、〔１〕又は〔２〕に記載のフッ素イオン濃度の測定方法。

〔４〕前記ランタノイド系希土類金属元素はテルビウム又はユウロピウムである、〔１〕～〔３〕のいずれか１つに記載のフッ素イオン濃度の測定方法。

〔５〕前記蛍光強度の計測は、前記試験溶液に紫外線を照射した後に目視により蛍光強度の判定を実施する、〔１〕～〔４〕のいずれか１つに記載のフッ素イオン濃度の測定方法。

〔６〕発生した蛍光強度を計測し、予め作成したフッ素イオン濃度と蛍光強度との関係を示す検量線データに基づいてフッ素イオン濃度を測定する、〔１〕～〔５〕のいずれか１つに記載のフッ素イオン濃度の測定方法。

〔７〕前記繊維は植物繊維である、〔１〕～〔６〕のいずれか１つに記載のフッ素イオン濃度の測定方法。

〔８〕前記繊維は綿である、〔１〕～〔７〕のいずれか１つに記載のフッ素イオン濃度の測定方法。

〔９〕前記試料水は河川水、湖水、地下水又は井戸水である、〔１〕～〔８〕のいずれか１項に記載のフッ素イオン濃度の測定方法。

〔１０〕前記試料水のフッ素イオン濃度は２０ppm以下である、〔１〕～〔９〕のいずれか１つに記載のフッ素イオン濃度の測定方法。

〔１１〕少なくともフッ素イオンを含む試料水のフッ素イオン濃度を測定するフッ素イオン濃度測定装置であって、フッ素イオン濃度検出部と、紫外線

光源とを備え前記フッ素イオン濃度検出部は、フッ素イオン濃度検出材料を含み、前記フッ素イオン濃度検出材料は、蛍光発光性を示す希土類金属錯体により化学修飾された繊維である、フッ素イオン濃度測定装置。

〔１２〕さらに、画像取得手段を備える、〔１１〕に記載のフッ素イオン濃度測定装置。

〔１３〕さらに、フッ素イオン濃度判定手段を備える、〔１１〕又は〔１２〕に記載のフッ素イオン濃度測定装置。

〔１４〕蛍光発光性を示す希土類金属錯体により化学修飾された繊維から構成されるフッ素イオン濃度検出材料の製造方法であって、テルビウム又はユウロピウムを含む化合物を混合した原料液を得る工程と、前記原料液を希釈し、希釈液を得る工程と、前記希釈液に繊維を浸漬し、前記繊維の表面に金属有機構造体を形成する工程と、を備える、フッ素イオン濃度検出材料の製造方法。

〔１５〕前記希釈液は、前記原料液と溶媒との質量比が１：１～１：５となる割合である、〔１４〕に記載のフッ素イオン濃度検出材料の製造方法。

〔１６〕繊維と、前記繊維の表面に存在する金属有機構造体と、から構成されるフッ素イオン濃度検出材料であって、前記金属有機構造体は、蛍光発光性を示す希土類金属錯体と、有機配位子とを含む粒子であり、前記粒子の平均粒子径は１μm以下である、フッ素イオン濃度検出材料。

発明の効果

〔００１０〕 本発明によれば、フッ素イオンを含む試料水中のフッ素イオン濃度を測定する方法であって、低濃度のフッ素イオン濃度の測定方法を提供することができる。本発明によれば、２０ppm以下の低濃度のフッ素イオン濃度を測定できる。

さらに本発明によれば、フッ素イオン濃度測定装置、フッ素イオン濃度検出材料の製造方法及びフッ素イオン濃度検出材料を提供することができる。

図面の簡単な説明

〔００１１〕〔図１〕図１は、金属有機構造体（ＭＯＦ－６７）の結晶構造の模式図である。

[図2]図2に、金属有機構造体（MOF-67）を成長させた綿のSEM像である。

[図3]図3は、実施例1における蛍光発光とフッ素イオン溶液濃度との関係を示すグラフである。

[図4]図4は、実施例1において波長252nmの紫外線ライトを照射したときの、オーガニックコットン布からの蛍光発光を示す写真である。

[図5]図5は、実施例2の測定方法を用いた場合の、フッ素イオン濃度とG/R比の値との関係を示すグラフである。

[図6]図6は、実施例3の測定方法を用いた場合の、フッ素イオン濃度とG/R比の値との関係を示すグラフである。

[図7]図7は、実施例4の測定方法を用いた場合の、フッ素イオン濃度とG/R比の値との関係を示すグラフである。

[図8]図8は、実施例5の測定方法を用いた場合の、フッ素イオン濃度とG/R比の値との関係を示すグラフである。

[図9]図9は、実施例6の測定方法を用いた場合の、フッ素イオン濃度とG/R比の値との関係を示すグラフである。

[図10]図10は、実施例2～6の測定方法を用いた場合の、フッ素イオン濃度の検出時間と感度との関係を示すグラフである。

[図11]フッ素イオン濃度測定装置の一例を示す模式図である。

発明を実施するための形態

[0012] 以下に、本発明を実施するための好ましい例について詳細に説明する。以下の説明は、発明の趣旨をより良く理解させるために具体的に説明するものであり、特に指定のない限り、本発明を限定するものではない。本発明の範囲内において、特に制限の無い限り、必要に応じて、数、量、材料、形状、位置、種類などを、変更、追加、省略、及び／又は交換することも可能である。

[0013] <フッ素イオン濃度の測定方法>

本実施形態は、少なくともフッ素イオンを含む試料水のフッ素イオン濃度

を測定する方法である。

本実施形態の測定方法は、フッ素イオン濃度検出材料を、試料水中に浸漬して試験溶液を調製する工程と、試験溶液に紫外線を照射し、発生した蛍光強度を計測してフッ素イオン濃度を測定する工程と、をこの順で備える。

以下各工程について説明する。

[0014] [試験溶液を調製する工程]

まず、後述するフッ素イオン濃度検出材料を、試料水中に浸漬して試験溶液を調製する。

試料水は河川水、湖水、地下水又は井戸水等の淡水資源が挙げられる。

本実施形態において、河川、湖、地下水又は井戸水から採取したサンプルをそのまま試料水として用いる。本実施形態によれば、試料水の前処理等の工程は不要であるため、試料水を採取した現地でフッ素イオン濃度を測定することができる。測定に必要な試料水は、少なくとも10mℓ程度あればよい。

[0015] 本実施形態においては、20ppm以下の低濃度のフッ素イオンを含む試料水のフッ素イオン濃度を好適に測定できる。

[0016] フッ素イオン濃度検出材料を試料水中に浸漬する時間は、1分間以上30分間以下が挙げられる。本実施形態においては、フッ素イオン濃度の検出時間を短くできるという観点から、浸漬時間は3分間以上20分間以下が好ましく、3分間以上10分間以下がより好ましく、3分間以上5分間以下がさらに好ましい。

本実施形態によれば、長くとも30分間以下の時間で試料水中のフッ素イオン濃度を測定することができる。

[0017] 試験溶液を調製する環境は、特に限定されず、屋外環境であっても屋内環境であってもよい。試験溶液を調製する際の温度は特に限定されず、例えば20℃から30℃が挙げられる。

[0018] [フッ素イオン濃度を測定する工程]

次に、試験溶液に紫外線を照射し、発生した蛍光強度を計測してフッ素イ

オン濃度を測定する。

蛍光発光性を示す希土類金属錯体がフッ素イオンと接すると、フッ素イオン濃度に応じて蛍光が退色する。発生した蛍光強度を計測することで得られる色彩情報をもとに、試料液中のフッ素イオンの存在と、フッ素イオン濃度を測定することができる。

[0019] 照射する紫外線としては、波長200nm以上400nm以下の紫外線が挙げられる。

[0020] 蛍光強度の計測は、試験溶液に紫外線を照射した後に目視により蛍光強度の判定を実施してもよい。目視により蛍光の退色が確認された場合には、試料液中にフッ素イオンが存在することが確認できる。

また、予め作成したフッ素イオン濃度と蛍光強度との関係を示す比色スケールを参照することで、試料液中に含まれるフッ素イオン濃度を目視で測定することができる。

[0021] 本実施形態においては、発生した蛍光強度を計測し、予め作成したフッ素イオン濃度と蛍光強度との関係を示す検量線データに基づいてフッ素イオン濃度を測定する方法が好ましい。

[0022] 検量線を作成する方法としては、演算処理を行うことにより、試料液中のフッ素イオン濃度と蛍光強度との関係を、高い相関性で表す検量線を作成できるものであれば限定されない。

具体的には、このような検量線を作成するソフトウェアをインストールしたコンピュータが好ましい。

[0023] <フッ素イオン濃度測定装置>

本実施形態は、少なくともフッ素イオンを含む試料水のフッ素イオン濃度を測定するフッ素イオン濃度測定装置である。

本実施形態のフッ素イオン濃度測定装置は、フッ素イオン濃度検出部と、紫外線光源とを備える。

[0024] フッ素イオン濃度検出部は、フッ素イオン濃度検出材料を含む。フッ素イオン濃度検出材料は、蛍光発光性を示す希土類金属錯体により化学修飾され

た繊維である。

[0025] 本実施形態のフッ素イオン濃度測定装置は、さらに画像取得手段を備えることが好ましい。画像取得手段としては、例えばデジタルカメラ、スマートフォン、CCDカメラ、画像取得機能を有するメディアタブレット端末等が挙げられる。

[0026] 紫外線光光源は、LEDを用いることが好ましい。

[0027] 本実施形態のフッ素イオン濃度測定装置は、さらに、フッ素イオン濃度判定手段を備えることが好ましい。

フッ素イオン濃度判定手段は、演算手段をもちいてフッ素イオン濃度測定用検量線を作成し、得られた検量線から試験溶液のフッ素イオン濃度を判定する手段であることが好ましい。

[0028] 演算手段は、基準濃度色情報と、試験溶液色情報とから、試験溶液のフッ素イオン濃度を判定する手段であることが好ましい。

[0029] 基準濃度色情報は、2つ以上の異なる既知のフッ素イオン濃度溶液について、画像取得手段により得た画像から、色情報をピクセルごとに数値とした、R（赤色）、G（緑色）、B（青色）の各数値情報である。

[0030] 試験溶液色情報は、試験溶液について、画像取得手段により得た画像から、色情報をピクセルごとに数値とした、R（赤色）、G（緑色）、B（青色）の各数値情報である。

[0031] 基準濃度色情報と、それぞれの基準濃度色情報を与えた既知フッ素イオン濃度とから、フッ素濃度測定用検量線を作成する。

[0032] 得られたフッ素濃度測定用検量線情報と、試験溶液色情報とから、試験溶液のフッ素イオン濃度を判定する。

[0033] 上記の演算手段がプログラムにより実行されることが好ましい。

フッ素イオン濃度判定手段は、フッ素濃度測定用検量線のデータを保存する手段を備えることがさらに好ましい。

[0034] 図11に、フッ素イオン濃度測定装置の一例を示す。図11に示すフッ素イオン濃度測定装置はスマートフォン10と、画像取得手段11、配線12

、フッ素イオン濃度検出部 13、治具 14、及び光源群 20 を備える。光源群 20 は、紫外光源 15、回路 16 及び回路基板 17 を備える。

フッ素イオン濃度検出部 13 は、取り外しが可能であり、かつ、紫外光源 15 を覆う状態で治具 14 により備えられている。

スマートフォン 10 と、フッ素イオン濃度検出部 13 とは配線 12 によって接続されている。

[0035] フッ素イオン濃度検出部 13 の端部 13A を試験液 30 に浸漬すると、試験液 30 がフッ素イオン濃度検出部 13 の端部 13A から紫外光源 15 の部分まで浸透する。紫外光源 15 によりフッ素イオン濃度検出部 13 に紫外線が照射されると、フッ素イオン濃度検出部 13 に含まれる希土類金属錯体が蛍光を発する。このとき、例えば緑色の蛍光の退色が確認された場合には、目視でフッ素イオンの存在を確認できる。

[0036] また、画像取得手段 11 により蛍光の画像を取得し、スマートフォン 10 に内蔵されたフッ素イオン濃度判定手段により、取得した画像情報からフッ素イオン濃度を判定できる。

[0037] <フッ素イオン濃度検出材料>

本実施形態の測定方法に用いるフッ素イオン濃度検出材料について説明する。フッ素イオン濃度検出材料は、発光性を有する希土類金属錯体により化学修飾された繊維である。

本実施形態において、「化学修飾された繊維」とは、繊維の表面に金属有機構造体 (MOF) が形成されていることを意味する。本実施形態において、金属有機構造体は、有機配位子と希土類金属錯体である金属とを含む構造体である。

[0038] 繊維の表面に形成される金属有機構造体は、平均粒子径が $1\ \mu\text{m}$ 以下である粒子であることが好ましい。平均粒子径が $1\ \mu\text{m}$ 以下であると、金属有機構造体の表面積が増大し、フッ素イオンをより高感度に検出することができる。

金属有機構造体の平均粒子径は、走査型電子顕微鏡等により倍率 1000 倍の

視野で観察することで確認できる。

平均粒子径は、電子顕微鏡写真により得られた画像から任意に50個の粒子を抽出し、それぞれの粒子について、粒子の投影像を一定方向から引いた平行線ではさんだ平行線間の距離（定方向径）を粒子の粒子径として測定する。得られた粒子の粒子径の算術平均値を、金属有機構造体の平均粒子径とする。

[0039] [希土類金属錯体]

蛍光発光性を示す希土類金属錯体がフッ素イオンと接すると、フッ素イオン濃度に応じて蛍光が退色する。

[0040] 希土類金属錯体は、有機配位子としてベンゼントリカルボン酸、ナフタレンジカルボン酸又はナフタレントリカルボン酸を含むことが好ましい。

ベンゼントリカルボン酸としては、1, 3, 5-ベンゼントリカルボン酸が挙げられる。

ナフタレンジカルボン酸としては、2, 6-ナフタレンジカルボン酸が挙げられる。これらの有機配位子を含むことにより、フッ素イオン濃度の検出感度を向上させることができる。

[0041] また、フッ素イオン濃度の検出感度を向上させるためにフマル酸又はテレフタル酸を添加してもよい。

[0042] 希土類金属錯体は、ランタノイド系希土類金属元素を含むことが好ましい。ランタノイド系希土類金属元素は蛍光を発する金属元素が好ましい。このような金属元素としてはテルビウム、ユウロピウム、イットリウム、セリウム、ジスプロシウム、ネオジウム、エルビウム、ツリウム又はイッテルビウムが好ましく、テルビウム又はユウロピウムであることがより好ましい。

[0043] 希土類金属錯体としてのテルビウムと、有機配位子としてベンゼントリカルボン酸とを組み合わせることにより、緑色の蛍光を有するフッ素イオン濃度検出材料を得ることができる。フッ素イオンの存在により、緑色の蛍光が退色するためフッ素イオンが検出可能である。

[0044] 希土類金属錯体としてのテルビウム又はユウロピウムと、有機配位子とし

てナフタレンジカルボン酸とを組み合わせることにより、照射する紫外線波長を365nmに変更することができる。

[0045] 希土類金属錯体としてのテルビウム又はユウロピウムと、フマル酸又はテレフタル酸とを組み合わせることにより、フッ素イオン濃度の検出感度を向上させることができる。具体的には、試料液中のフッ素イオン濃度が5ppm以下であっても検出可能となる。

[0046] [繊維]

繊維は、試料水を吸収し、保持できる観点から植物繊維であることが好ましく、植物繊維としては綿又はコットンであることがより好ましい。

本実施形態においては、繊維の前処理工程を簡易にする観点から、コットンの製造工程において農薬や染料等の化学薬品の使用が低減されたオーガニックコットンを使用することが好ましい。

[0047] フッ素イオン濃度検出材料の繊維として、例えばコットンを使用する場合には、コットンの面積は例えば2cm²以上5cm²の範囲で適宜設計すればよい。

[0048] 本実施形態の好ましいフッ素イオン濃度検出材料は、繊維と、繊維の表面に存在する金属有機構造体と、から構成されるフッ素イオン濃度検出材料である。

本実施形態の好ましいフッ素イオン濃度検出材料は、金属有機構造体は、蛍光発光性を示す希土類金属錯体と、有機配位子とを含む粒子であり、粒子の平均粒子径は1μm以下である。

[0049] <フッ素イオン濃度検出材料の製造方法1>

フッ素イオン濃度検出材料の製造方法1は、繊維の前処理工程、繊維のカルボキシメチル化工程、繊維表面での金属有機構造体の製造工程をこの順で備える。

[0050] [繊維の前処理工程]

繊維の表面に存在する油分を前処理により除去する。

前処理方法としては、例えば、前処理溶液に繊維を浸漬し、その後洗浄し

て乾燥させる方法が挙げられる。

[0051] 前処理液としては、例えば水酸化ナトリウムと、非イオン性界面活性剤と、クエン酸とを含む水溶液が使用できる。

[0052] [繊維のカルボキシメチル化工程]

前処理後の繊維について、セルロース側鎖である水酸基の一部または全部を、カルボキシメチル基（ $-\text{CH}_2\text{COO}$ 基）に置換する。

具体的には、前処理後の繊維について、モノクロロ酢酸又はモノクロロ酢酸のナトリウム塩でエーテル化する方法が挙げられる。

[0053] [繊維表面での金属有機構造体の製造工程]

その後、繊維の表面において金属有機構造体を成長させる。

まず、蛍光発光性を示す希土類金属錯体をエタノール等の溶媒に溶解し、希土類金属錯体溶液を得る。希土類金属錯体溶液にカルボキシメチル化処理後の繊維を浸漬する。浸漬時間は、1時間から5時間の範囲で適宜調整すればよい。希土類金属錯体溶液にカルボキシメチル化処理後の繊維を浸漬することにより、繊維の表面において、金属有機構造体が成長する。

[0054] 本工程において、配位子源としてベンゼントリカルボン酸、ナフタレンジカルボン酸又はナフタレントリカルボン酸を添加することが好ましい。また、本工程においてフマル酸又はテレフタル酸を添加してもよい。

この場合には、浸漬時間を10分から3日間の間で適宜調整すればよい。

[0055] その後、繊維を水洗することにより、フッ素イオン濃度検出材料が得られる。

[0056] <フッ素イオン濃度検出材料の製造方法2>

フッ素イオン濃度検出材料の製造方法2は、蛍光発光性を示す希土類金属錯体により化学修飾された繊維から構成されるフッ素イオン濃度検出材料の製造方法である。

フッ素イオン濃度検出材料の製造方法2は、テルビウム又はユウロピウムを含む化合物を混合した原料液を得る工程と、原料液を希釈し、希釈液を得る工程と、希釈液に繊維を浸漬し、前記繊維の表面に金属有機構造体を形成

する工程と、を備える。

[0057] [原料液を得る工程]

まず、テルビウム又はユウロピウムを含む化合物を混合した原料液を得る。

原料液は、テルビウム又はユウロピウムと有機溶媒との混合液である。原料液は、さらに有機配位子を含むことが好ましい。

[0058] 有機溶媒としては、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ブタンジオール、グリセリン等が使用できる。本実施形態においては、メタノール又はエタノールが好ましく、エタノールがさらに好ましい。

[0059] 原料液に含まれるテルビウム又はユウロピウムの濃度は、原料液の全量に対して、0.1質量%以上1質量%以下とすることが好ましい。

[0060] [希釈液を得る工程]

つぎに、得られた原料液を溶媒を用いて希釈し、希釈液を得る。希釈に用いる溶媒は、原料液の調整に用いた有機溶媒と同一の溶媒を使用することが好ましい。例えば、原料液の調整にエタノールを用いた場合には、溶媒としてエタノールを用いて希釈することが好ましい。

[0061] 希釈液は、原料液と溶媒との質量比が1:1～1:5となる割合とすることが好ましく、1:2～1:4となる割合がさらに好ましく、1:2～1:3となる割合が特に好ましい。

[0062] 原料液を希釈することにより、テルビウム又はユウロピウムが適度に分散すると考えられる。このような希釈液を用いると、繊維の表面に形成される金属有機構造体の平均粒子径を1 μm 以下に制御できると考えられる。さらに、繊維の表面に金属有機構造体の粒子を均一に分散させることができると考えられる。

[0063] [繊維の表面に金属有機構造体を形成する工程]

本工程に関する説明は、前記フッ素イオン濃度検出材料の製造方法1にお

ける説明と同様である。

実施例

[0064] 以下、実施例により本発明をより具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

[0065] <実施例 1>

《オーガニックコットンの前処理方法》

まず、オーガニックコットンの表面の油分を除去した。

具体的には、500 ml の蒸留水に、5 g の水酸化ナトリウムと、1.5 g の非イオン性界面活性剤と、0.75 g クエン酸とを溶解させ、水溶液を得た。非イオン性界面活性剤は、Triton X-100を用いた。

この水溶液に5 cm²のオーガニックコットン布を20枚を浸漬した。その後、ホットプレートを用いて、オーガニックコットン布を100℃に加温し、さらに、1時間洗浄した。洗浄後室温まで冷却したのち、オーガニックコットン布を取り出し、一枚ずつ100 ml の蒸留水で3回洗浄し、その後陰干しをした。

上記の操作により、前処理済みのオーガニックコットンを得た。

[0066] 《セルロース側鎖である水酸基への部分的カルボキシメチル化》

次に、前処理済みのオーガニックコットンについて、セルロース側鎖である水酸基への部分的カルボキシメチル化を行った。

具体的には、50 ml の蒸留水に、5 cm²の前処理済みのオーガニックコットン布10枚を室温にて浸漬し、これに5 ml の30質量%水酸化ナトリウム水溶液を徐々に加えた。

この液に3 g のクロロ酢酸ナトリウムを加え、ホットスターラーを用いて45℃に加温し、回転数1000 rpmで3時間攪拌し、反応させた。

その後、室温まで冷却し、60 ml のメタノールに浸漬させて2時間静置した。静置後、酢酸を数滴加え中和した。その後、オーガニックコットン布を取り出し、一枚ずつ100 ml の蒸留水で3回洗浄し、その後陰干しをした。

上記の操作により、部分的カルボキシメチル化済みのオーガニックコットンを得た。

[0067] 《オーガニックコットンの繊維の表面での金属有機構造体の成長》

次に、オーガニックコットンの繊維の表面において、金属有機構造体（MOF-67）を成長させた。

具体的には、まず、エタノール：水の比が1：1の混合液11を得た。15 mlの混合液11に、0.21 gの硝酸ユーロピウム五水和物を溶解させ、ユーロピウム溶液を得た。

得られたユーロピウム溶液に、部分的カルボキシメチル化済みのオーガニックコットン布2枚を浸漬させ、1時間静置した。

次に、エタノール：水の比が2：1の混合液21を得た。6 mlの混合液21に、0.1 gの1, 3, 5-ベンゼントリカルボン酸（BTC）を溶解し、BTC溶液1を得た。

1時間静置したオーガニックコットン布を取り出し、BTC溶液1に10分から2日間室温にて浸漬した。

設定時間経過後、布を取り出し、その後オーガニックコットン布を取り出し、一枚ずつ100 mlの蒸留水で3回洗浄し、その後陰干しをした。

上記の操作により、オーガニックコットンの繊維の表面で金属有機構造体を成長させた。

図1に金属有機構造体（MOF-67）の結晶構造の模式図を示す。

[0068] 図2に、金属有機構造体（MOF-67）を成長させた綿のSEM像を示す。図2から、繊維上に1 μm以下のMOF結晶が析出していることが確認できる。

[0069] 《フッ素イオン濃度の測定》

上述の方法により得られたオーガニックコットン布（2 cm²）を0-1000 ppmのフッ素イオンを含む水溶液（5 ml）に3分間浸漬した。

浸漬後、オーガニックコットン布を取り出し50℃で乾燥させた。

その後、オーガニックコットン布からの蛍光発光を蛍光分光光度計にて蛍

光強度を測定した。蛍光発光とフッ素イオン溶液濃度との関係を示すグラフを図3に示す。図3中、「□」、「○」、及び「△」は下記のサンプルを意味する。

□：1，3，5－ベンゼントリカルボン酸溶液に10分間、浸漬したサンプル

○：1，3，5－ベンゼントリカルボン酸溶液に60分間、浸漬したサンプル

△：1，3，5－ベンゼントリカルボン酸溶液に2日間、浸漬したサンプル

[0070] 1，3，5－ベンゼントリカルボン酸溶液に60分間浸漬したサンプルを使用した場合には、フッ素イオン濃度が100ppm以下の低濃度の範囲で、フッ素イオン濃度に異存して、蛍光の消光が確認できた。

1，3，5－ベンゼントリカルボン酸溶液に10分間浸漬したサンプルを使用した場合には、フッ素イオン濃度が20ppm以下の低濃度の範囲で、フッ素イオン濃度に異存して、蛍光の消光が確認できた。

[0071] 《蛍光消光の可視化》

波長252nmの紫外線ライトを照射することによって、オーガニックコットン布からの蛍光発光が可視化された。この結果を図4に示す。デジタルカメラを用いて撮影し、撮影した写真から蛍光強度を数値化することにより分光光度計がなくてもフッ素濃度の計測を行うことができる。図4中、フッ素イオンを含まない「water」と示すサンプルは、紫色に発光している。図4中、「100ppm」と示すサンプルは、青紫色に発光している。図4中、「1000ppm」と示すサンプルは、青色に発光している。

[0072] <実施例2>

《オーガニックコットンの前処理方法》

実施例1と同様の方法により、オーガニックコットンの前処理を実施した。

[0073] 《セルロース側鎖である水酸基への部分的カルボキシメチル化》

実施例1と同様の方法により、セルロース側鎖である水酸基への部分的カル

ボキシメチル化前処理を実施した。

[0074] 《オーガニックコットンの繊維の表面での金属有機構造体の成長》

次に、オーガニックコットンの繊維の表面において、金属有機構造体（M O F - 6 7）を成長させた。

[0075] [フッ素イオン濃度検出材料の製造]

2 0 m L のエタノールに、4 2 m g の B T C と、8 6 m g の硝酸テルビウム五水和物（ $Tb(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ ）を溶解し、原料液 1 を得た。

原料液 1 に、前処理したオーガニックコットンを浸漬し、その後オーガニックコットンを取り出し、1 3 0 °C で 5 分間乾燥させた。上記の操作により、オーガニックコットンの繊維の表面で金属有機構造体（T b - M O F）を成長させた。

これにより、フッ素イオン濃度検出材料 1 を得た。

[0076] 《フッ素イオン濃度の測定》

上述の方法により得られた 5 つのフッ素イオン濃度検出材料 1（2 c m²）を、それぞれ 0 - 2 0 p p m のフッ素イオンを含む水溶液（5 m l）に 3 分間から 3 0 分間浸漬した。

[0077] 《G / R の算出》

3 分間浸漬後、5 分間浸漬後、1 0 分間浸漬後、2 0 分間浸漬後及び 3 0 分間浸漬後のそれぞれのサンプルについて、波長が 2 6 5 n m（最小）～ 2 8 5 n m（最大）の紫外線ライト（I n o l u x 社製 L E D I N - C 3 9 B T K U 1 6 0 D）を照射し、デジタルカメラ（富士フイルム社製 X - A 5）を用いて、それぞれのサンプルのデジタル画像を取得した。

得られたデジタル画像は、ピクセルごとに R（赤色）、G（緑色）及び B（青色）の色彩情報（R G B 値）を有する。R G B 値は、色を指定するための値である。各ピクセルの色は、R（赤色）、G（緑色）及び B（青色）の各色を 0 ～ 2 5 5 の値で指定してその値の組合せによって決まる。

全ピクセルについて R（赤色）、G（緑色）及び B（青色）の R G B 値を求め、それぞれを合計しピクセル数で割って、R（赤色）、G（緑色）及び

B（青色）それぞれについてRGB値の平均値を求めた。

Tb-MOFはフッ素イオンの存在により緑色が退色又は消失するため、G（緑色）のRGB値の平均値と、R（赤色）のRGB値の平均値との比である G/R を算出した。 G/R は、G（緑色）の色彩情報（RGB値）をR（赤色）の色彩情報（RGB値）で規格化した値である。

[0078] その結果を図5に示す。図5中、「 $Channel_{Green}/Channel_{Red}$ 」は「 G/R 」意味する。

図5に示す通り、Tb-MOFを含むフッ素イオン濃度検出材料1を用いた場合に、フッ素イオン濃度が増加するに従って、緑色の退色が確認できた。フッ素イオン濃度が20ppm以下という低濃度の試料水を用いた場合でも、Tb-MOFを含むフッ素イオン濃度検出材料1を用いると、フッ素イオンの存在を測定することが確認できた。

[0079] <実施例3>

《オーガニックコットンの前処理方法》

実施例1と同様の方法により、オーガニックコットンの前処理を実施した。

[0080] 《セルロース側鎖である水酸基への部分的カルボキシメチル化》

実施例1と同様の方法により、セルロース側鎖である水酸基への部分的カルボキシメチル化前処理を実施した。

[0081] 《オーガニックコットンの繊維の表面での金属有機構造体の成長》

次に、オーガニックコットンの繊維の表面において、金属有機構造体（MOF-67）を成長させた。

[0082] [フッ素イオン濃度検出材料の製造]

実施例1と同様の方法により、原料液1を得た。

原料液1とエタノールとを1：1で混合し、希釈液1を得た。

希釈液1に、前処理したオーガニックコットンを浸漬し、その後オーガニックコットンを取り出し、130℃で5分間乾燥させた。上記の操作により、オーガニックコットンの繊維の表面で金属有機構造体を成長させた。

これにより、フッ素イオン濃度検出材料2を得た。

[0083] 《フッ素イオン濃度の測定》

上述の方法により得られた5つのフッ素イオン濃度検出材料2 (2 cm^2) を、それぞれ0-20 ppmのフッ素イオンを含む水溶液 (5 ml) に3分から30分間浸漬した。

[0084] 3分間浸漬後、5分間浸漬後、10分間浸漬後、20分間浸漬後及び30分間浸漬後のそれぞれのサンプルについて、実施例2と同様の方法により、G/Rを測定した。

[0085] その結果を図6に示す。図6中、「Channel_{Green}/Channel_{Red}」は「G/R」意味する。

図6に示す通り、Tb-MOFを含むフッ素イオン濃度検出材料2を用いた場合に、フッ素イオン濃度が増加するに従って、緑色の退色が確認できた。フッ素イオン濃度が20 ppm以下という低濃度の試料水を用いた場合でも、Tb-MOFを含むフッ素イオン濃度検出材料2を用いると、より高感度にフッ素イオンの存在を測定することが確認できた。

[0086] <実施例4>

《オーガニックコットンの前処理方法》

実施例1と同様の方法により、オーガニックコットンの前処理を実施した。

[0087] 《セルロース側鎖である水酸基への部分的カルボキシメチル化》

実施例1と同様の方法により、セルロース側鎖である水酸基への部分的カルボキシメチル化前処理を実施した。

[0088] 《オーガニックコットンの繊維の表面での金属有機構造体の成長》

次に、オーガニックコットンの繊維の表面において、金属有機構造体 (MOF-67) を成長させた。

[0089] [フッ素イオン濃度検出材料の製造]

実施例1と同様の方法により、原料液1を得た。

原料液1とエタノールとを1:2で混合し、希釈液2を得た。

希釈液2に、前処理したオーガニックコットンを浸漬し、その後オーガニックコットンを取り出し、130℃で5分間乾燥させた。上記の操作により

、オーガニックコットンの繊維の表面で金属有機構造体を成長させた。

これにより、フッ素イオン濃度検出材料 3 を得た。

[0090] 《フッ素イオン濃度の測定》

上述の方法により得られた 5 つのフッ素イオン濃度検出材料 3 (2 cm^2) を、それぞれ $0 - 20\text{ ppm}$ のフッ素イオンを含む水溶液 (5 ml) に 3 分から 30 分間浸漬した。

[0091] 3 分間浸漬後、5 分間浸漬後、10 分間浸漬後、20 分間浸漬後及び 30 分間浸漬後のそれぞれのサンプルについて、実施例 2 と同様の方法により、 G/R を測定した。

[0092] その結果を図 7 に示す。図 7 中、「 $\text{Channel}_{\text{Green}}/\text{Channel}_{\text{Red}}$ 」は「 G/R 」意味する。

図 7 に示す通り、 Tb-MOF を含むフッ素イオン濃度検出材料 3 を用いた場合に、フッ素イオン濃度が増加するに従って、緑色の退色が確認できた。フッ素イオン濃度が 20 ppm 以下という低濃度の試料水を用いた場合でも、 Tb-MOF を含むフッ素イオン濃度検出材料 3 を用いると、より高感度にフッ素イオンの存在を測定することが確認できた。

[0093] <実施例 5>

《オーガニックコットンの前処理方法》

実施例 1 と同様の方法により、オーガニックコットンの前処理を実施した。

[0094] 《セルロース側鎖である水酸基への部分的カルボキシメチル化》

実施例 1 と同様の方法により、セルロース側鎖である水酸基への部分的カルボキシメチル化前処理を実施した。

[0095] 《オーガニックコットンの繊維の表面での金属有機構造体の成長》

次に、オーガニックコットンの繊維の表面において、金属有機構造体 (MOF-67) を成長させた。

[0096] [フッ素イオン濃度検出材料の製造]

実施例 1 と同様の方法により、原料液 1 を得た。

原料液 1 とエタノールとを $1 : 3$ で混合し、希釈液 3 を得た。

希釈液 3 に、前処理したオーガニックコットンを浸漬し、その後オーガニックコットンを取り出し、 130°C で 5 分間乾燥させた。上記の操作により、オーガニックコットンの繊維の表面で金属有機構造体を成長させた。

これにより、フッ素イオン濃度検出材料 4 を得た。

[0097] 《フッ素イオン濃度の測定》

上述の方法により得られた 5 つのフッ素イオン濃度検出材料 4 (2 cm^2) を、それぞれ $0-20\text{ ppm}$ のフッ素イオンを含む水溶液 (5 ml) に 3 分から 30 分間浸漬した。

[0098] 3 分間浸漬後、5 分間浸漬後、10 分間浸漬後、20 分間浸漬後及び 30 分間浸漬後のそれぞれのサンプルについて、実施例 2 と同様の方法により、 G/R を測定した。

[0099] その結果を図 8 に示す。図 8 中、「 $\text{Channel}_{\text{Green}}/\text{Channel}_{\text{Red}}$ 」は「 G/R 」意味する。

図 8 に示す通り、 Tb-MOF を含むフッ素イオン濃度検出材料 4 を用いた場合に、フッ素イオン濃度が増加するに従って、緑色の退色が確認できた。フッ素イオン濃度が 20 ppm 以下という低濃度の試料水を用いた場合でも、 Tb-MOF を含むフッ素イオン濃度検出材料 4 を用いると、フッ素イオンの存在を測定することが確認できた。

[0100] <実施例 6>

《オーガニックコットンの前処理方法》

実施例 1 と同様の方法により、オーガニックコットンの前処理を実施した。

[0101] 《セルロース側鎖である水酸基への部分的カルボキシメチル化》

実施例 1 と同様の方法により、セルロース側鎖である水酸基への部分的カルボキシメチル化前処理を実施した。

[0102] 《オーガニックコットンの繊維の表面での金属有機構造体の成長》

次に、オーガニックコットンの繊維の表面において、金属有機構造体 (MOF-67) を成長させた。

[0103] [フッ素イオン濃度検出材料の製造]

実施例 1 と同様の方法により、原料液 1 を得た。

原料液 1 とエタノールとを 1 : 4 で混合し、希釈液 4 を得た。

希釈液 4 に、前処理したオーガニックコットンを浸漬し、その後オーガニックコットンを取り出し、130℃で5分間乾燥させた。上記の操作により、オーガニックコットンの繊維の表面で金属有機構造体を成長させた。

これにより、フッ素イオン濃度検出材料 5 を得た。

[0104] 《フッ素イオン濃度の測定》

上述の方法により得られた5つのフッ素イオン濃度検出材料 5 (2 cm^2) を、それぞれ0-20 ppmのフッ素イオンを含む水溶液 (5 ml) に3分から30分間浸漬した。

[0105] 3分間浸漬後、5分間浸漬後、10分間浸漬後、20分間浸漬後及び30分間浸漬後のそれぞれのサンプルについて、実施例 2 と同様の方法により、G/R を測定した。

[0106] その結果を図 9 に示す。図 9 中、「Channel_{Green}/Channel_{Red}」は「G/R」意味する。

図 9 に示す通り、Tb-MOF を含むフッ素イオン濃度検出材料 5 を用いた場合に、フッ素イオン濃度が増加するに従って、緑色の退色が確認できた。フッ素イオン濃度が20 ppm以下という低濃度の試料水を用いた場合でも、Tb-MOF を含むフッ素イオン濃度検出材料 5 を用いると、より高感度でフッ素イオンの存在を測定することが確認できた。

[0107] 図 10 に、実施例 2 ~ 6 のフッ素イオン濃度検出材料を用いた場合の、試料水への浸漬時間 (1 分から30 分間) と、感度との関係を示す。感度は、フッ素イオン濃度を x、G/R を y として求めた回帰直線の傾きの絶対値である。感度の単位は「 ppm^{-1} 」である。回帰直線は、解析ソフト MATLAB を用いて最小二乗法により求めた。

[0108] 図 10 に示すように、実施例 2 ~ 6 の中でも、実施例 2 ~ 4 は10分間以内の短時間で高い感度でフッ素イオンを検出できた。さらに実施例 3 又は4 は5分間以内の短時間で、さらに高感度でフッ素イオンを検出できた。

[0109] <参考例 1>

フッ素イオン濃度が、0 ppm、5 ppm、10 ppm、15 ppm及び20 ppmの標準試料水を調整した。それぞれの標準試料水に、実施例3のフッ素イオン濃度検出材料を5分間浸漬したときの、G/Rの値を上記と同様の方法により得た。得られたG/Rの値を色素情報とする。

標準試料水の濃度（x）と、色素情報（y）との相関関係を、最小二乗法を用いて一次方程式（ $y = ax + b$ ）に表した検量線を作成する。

得られた検量線を用いると、試料水中に含まれるフッ素イオン濃度を測定できる。

[0110] <参考例 2>

フッ素イオン濃度が、0 ppm、5 ppm、10 ppm、15 ppm及び20 ppmの標準試料水を調整した。それぞれの標準試料水に、実施例3のフッ素イオン濃度検出材料を5分間浸漬したときの、それぞれのサンプルのデジタル画像を取得した。

得られたデジタル画像をコンピュータに取り込み、RGB解析ソフトを用いてRGB色座標から、サンプル画像全体の色素情報を算出し、標準試料水の濃度（x）と、色素情報（y）との相関関係を表した検量線を作成する。RGB解析ソフトはこのような検量線が作成できるソフトであれば特に限定されず、公知の市販ソフトを使用してもよく、専用にプログラミングしたソフトを用いることもできる。

得られた検量線を用いると、試料水中に含まれるフッ素イオン濃度を測定できる。

符号の説明

[0111] 10：スマートフォン、11：画像取得手段、12：配線、13：フッ素イオン濃度検出部、14：治具、15：紫外光源、16：回路、17：回路基板、20：光源群、30：試験液

請求の範囲

- [請求項1] 少なくともフッ素イオンを含む試料水のフッ素イオン濃度を測定する方法であって、
- フッ素イオン濃度検出材料を、前記試料水中に浸漬して試験溶液を調製する工程と、
- 前記試験溶液に紫外線を照射し、発生した蛍光強度を計測してフッ素イオン濃度を測定する工程と、を備え、
- 前記フッ素イオン濃度検出材料は、蛍光発光性を示す希土類金属錯体により化学修飾された繊維であることを特徴とする、フッ素イオン濃度の測定方法。
- [請求項2] 前記希土類金属錯体は、配位子としてベンゼントリカルボン酸又はナフタレントリカルボン酸を含む、請求項1に記載のフッ素イオン濃度の測定方法。
- [請求項3] 前記希土類金属錯体は、ランタノイド系希土類金属元素を含む、請求項1又は2に記載のフッ素イオン濃度の測定方法。
- [請求項4] 前記ランタノイド系希土類金属元素はテルビウム又はユウロピウムである、請求項1～3のいずれか1項に記載のフッ素イオン濃度の測定方法。
- [請求項5] 前記蛍光強度の計測は、前記試験溶液に紫外線を照射した後に目視により蛍光強度の判定を実施する、請求項1～4のいずれか1項に記載のフッ素イオン濃度の測定方法。
- [請求項6] 発生した蛍光強度を計測し、予め作成したフッ素イオン濃度と蛍光強度との関係を示す検量線データに基づいてフッ素イオン濃度を測定する、請求項1～5のいずれか1項に記載のフッ素イオン濃度の測定方法。
- [請求項7] 前記繊維は植物繊維である、請求項1～6のいずれか1項に記載のフッ素イオン濃度の測定方法。
- [請求項8] 前記繊維は綿である、請求項1～7のいずれか1項に記載のフッ素

イオン濃度の測定方法。

[請求項9] 前記試料水は河川水、湖水、地下水又は井戸水である、請求項 1 ～ 8 のいずれか 1 項に記載のフッ素イオン濃度の測定方法。

[請求項10] 前記試料水のフッ素イオン濃度は 20 ppm 以下である、請求項 1 ～ 9 のいずれか 1 項に記載のフッ素イオン濃度の測定方法。

[請求項11] 少なくともフッ素イオンを含む試料水のフッ素イオン濃度を測定するフッ素イオン濃度測定装置であって、

フッ素イオン濃度検出部と、紫外線光源とを備え

前記フッ素イオン濃度検出部は、フッ素イオン濃度検出材料を含み、前記フッ素イオン濃度検出材料は、蛍光発光性を示す希土類金属錯体により化学修飾された繊維である、フッ素イオン濃度測定装置。

[請求項12] さらに、画像取得手段を備える、請求項 11 に記載のフッ素イオン濃度測定装置。

[請求項13] さらに、フッ素イオン濃度判定手段を備える、請求項 11 又は 12 に記載のフッ素イオン濃度測定装置。

[請求項14] 蛍光発光性を示す希土類金属錯体により化学修飾された繊維から構成されるフッ素イオン濃度検出材料の製造方法であって、

テルビウム又はユウロピウムを含む化合物を混合した原料液を得る工程と、

前記原料液を希釈し、希釈液を得る工程と、

前記希釈液に繊維を浸漬し、前記繊維の表面に金属有機構造体を形成する工程と、を備える、フッ素イオン濃度検出材料の製造方法。

[請求項15] 前記希釈液は、前記原料液と溶媒との質量比が 1 : 1 ～ 1 : 5 となる割合である、請求項 14 に記載のフッ素イオン濃度検出材料の製造方法。

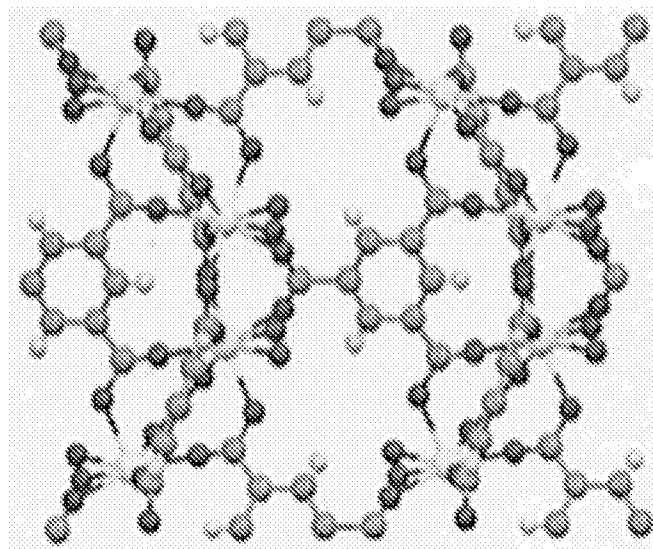
[請求項16] 繊維と、前記繊維の表面に存在する金属有機構造体と、から構成されるフッ素イオン濃度検出材料であって、

前記金属有機構造体は、蛍光発光性を示す希土類金属錯体と、有機

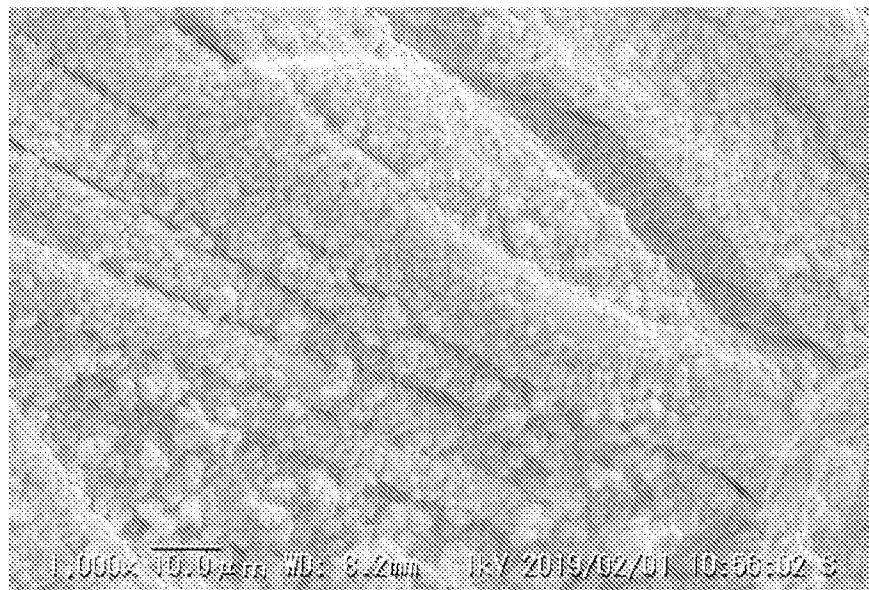
配位子とを含む粒子であり、

前記粒子の平均粒子径は $1\ \mu\text{m}$ 以下である、フッ素イオン濃度検出材料。

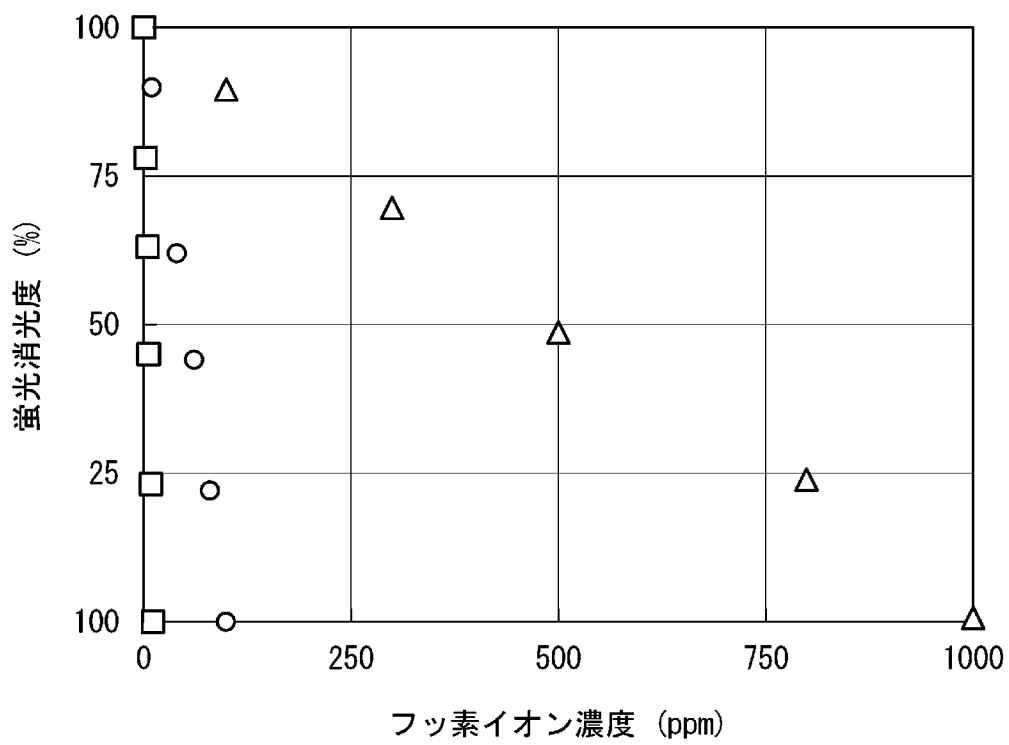
[図1]



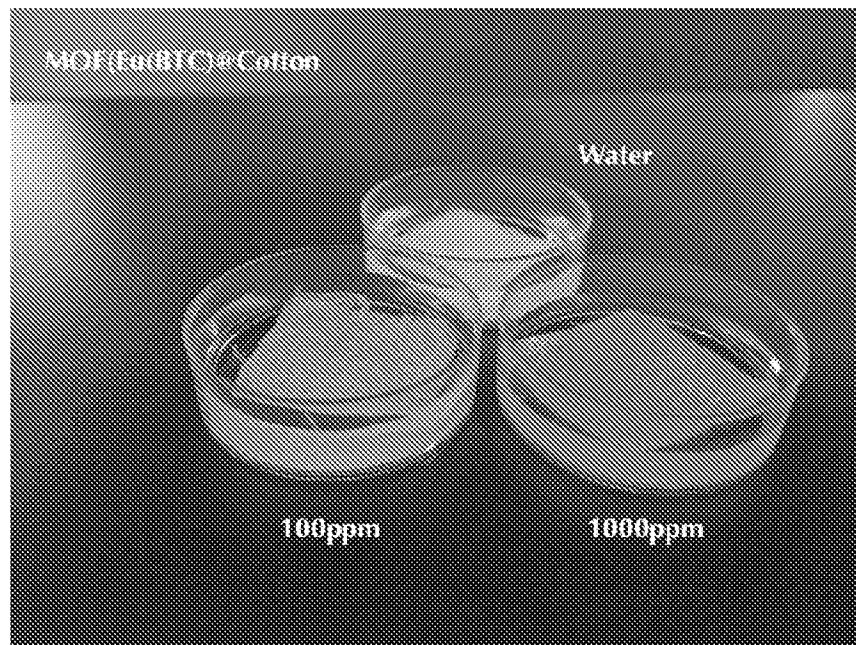
[図2]



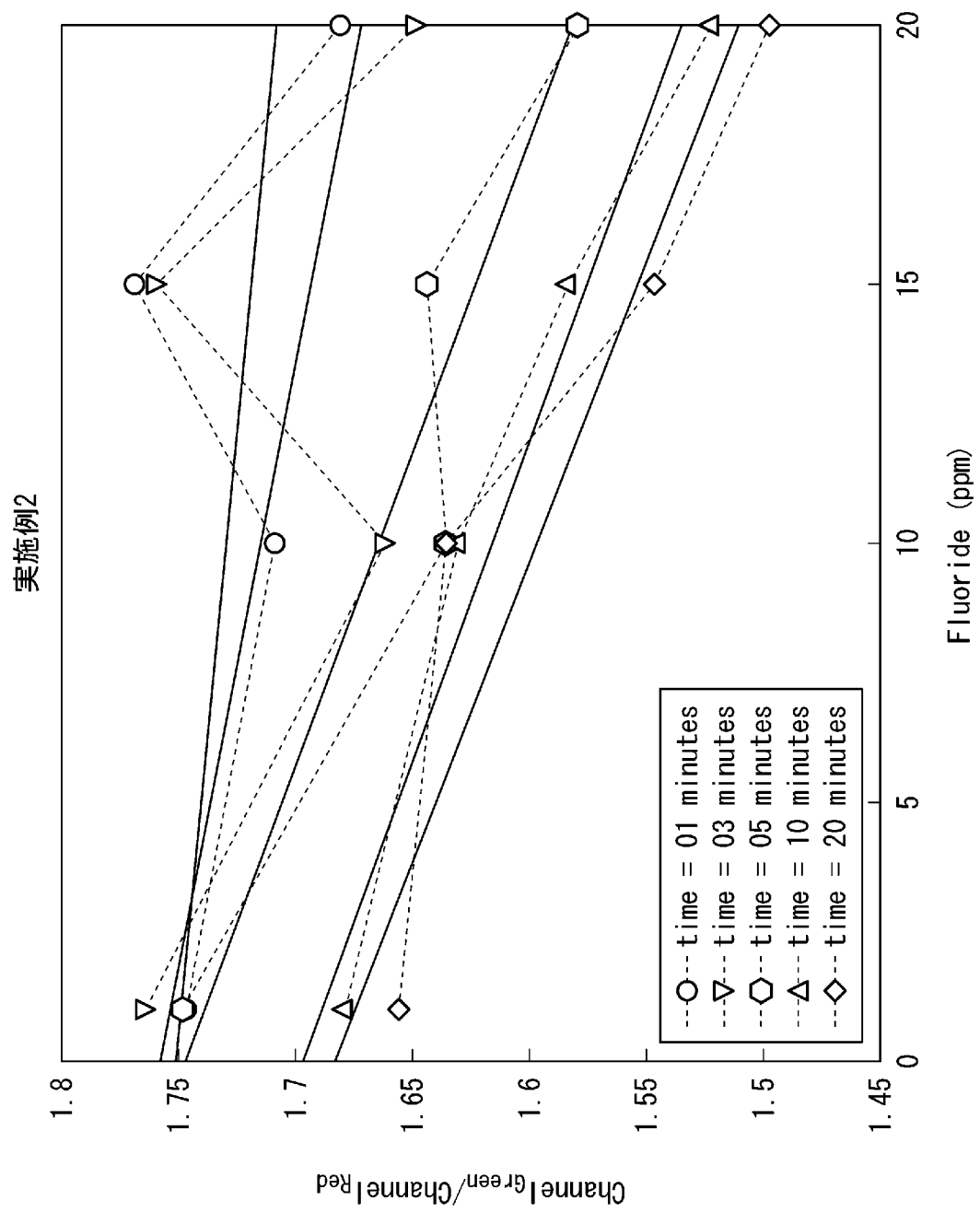
[図3]



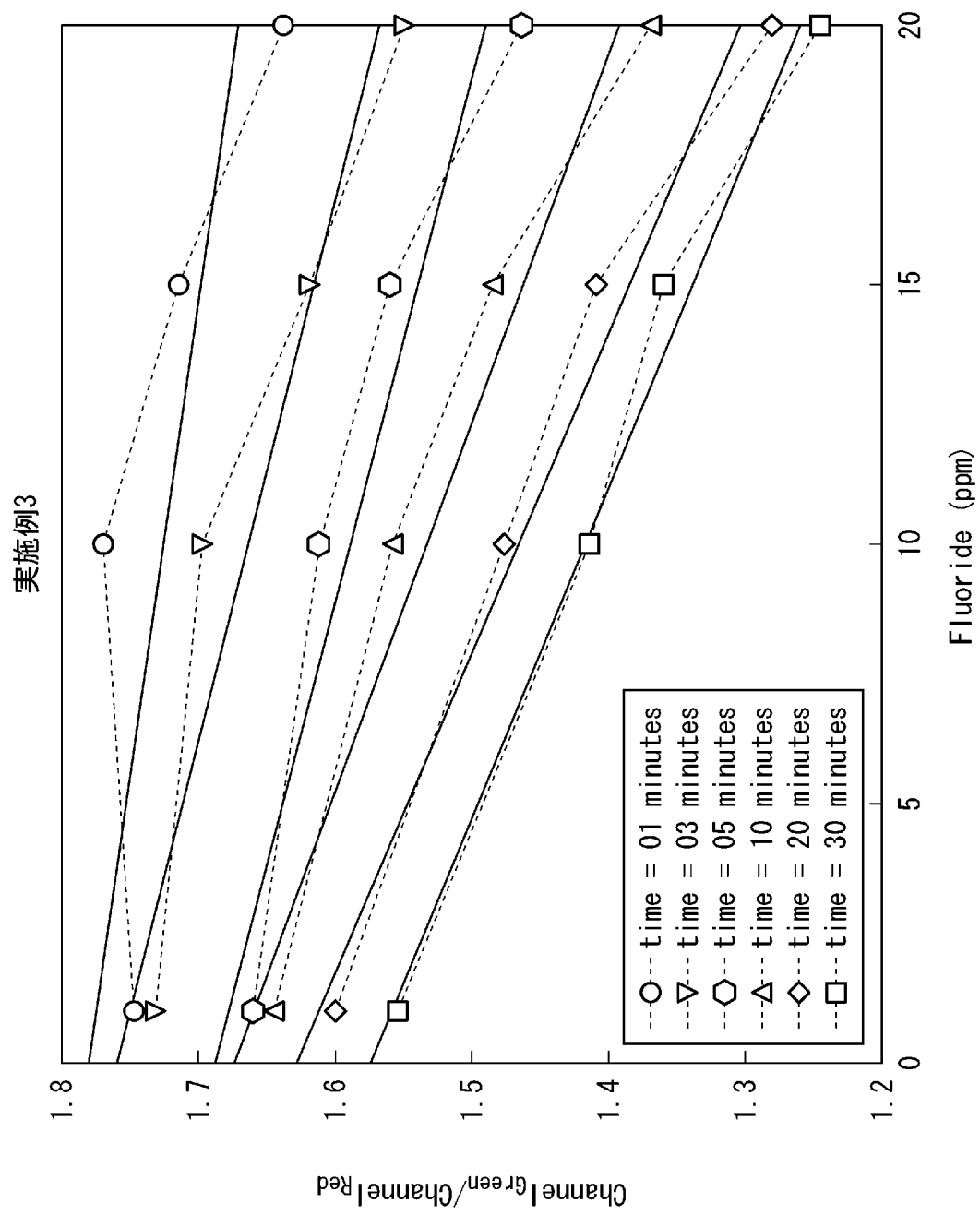
[図4]



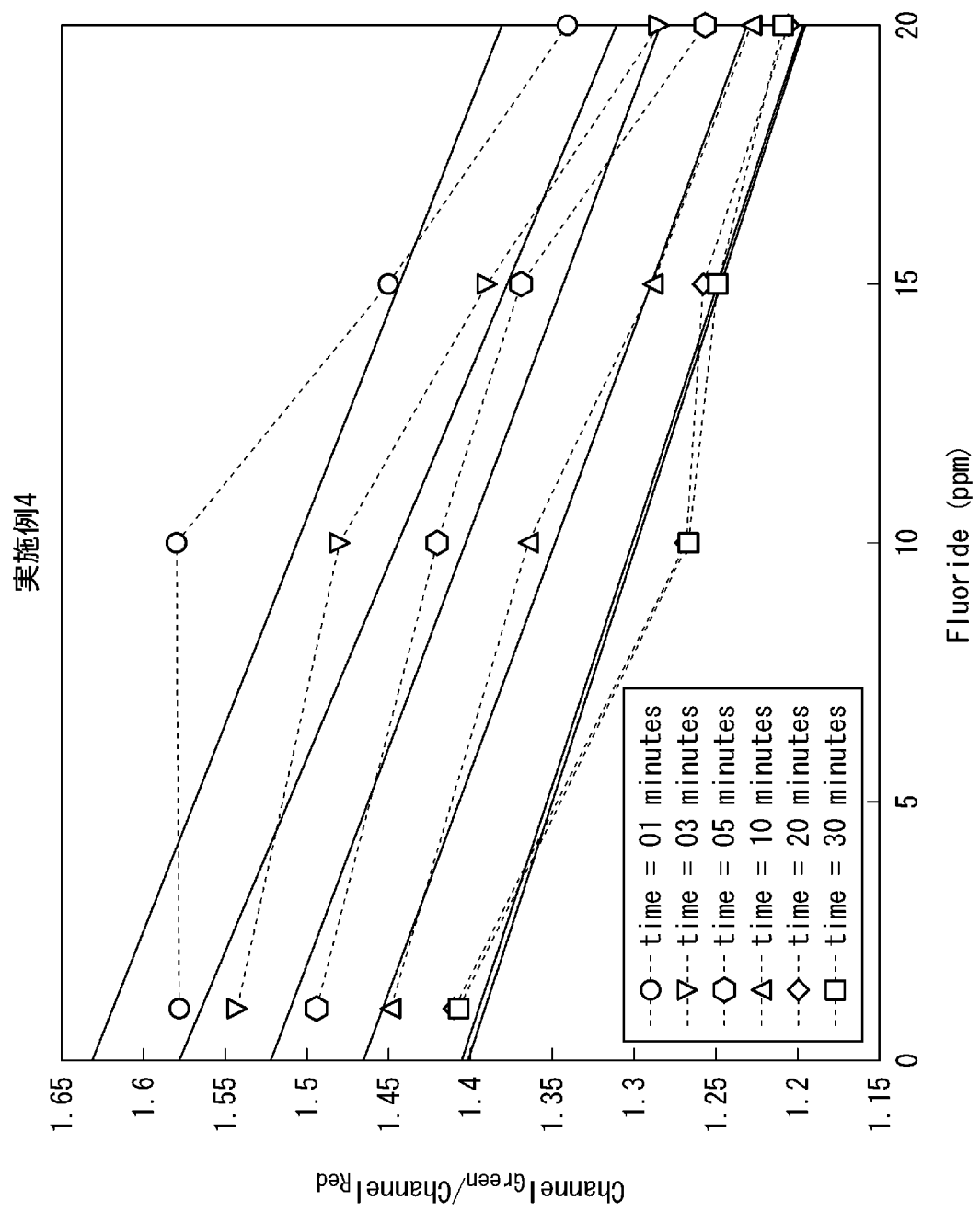
[図5]



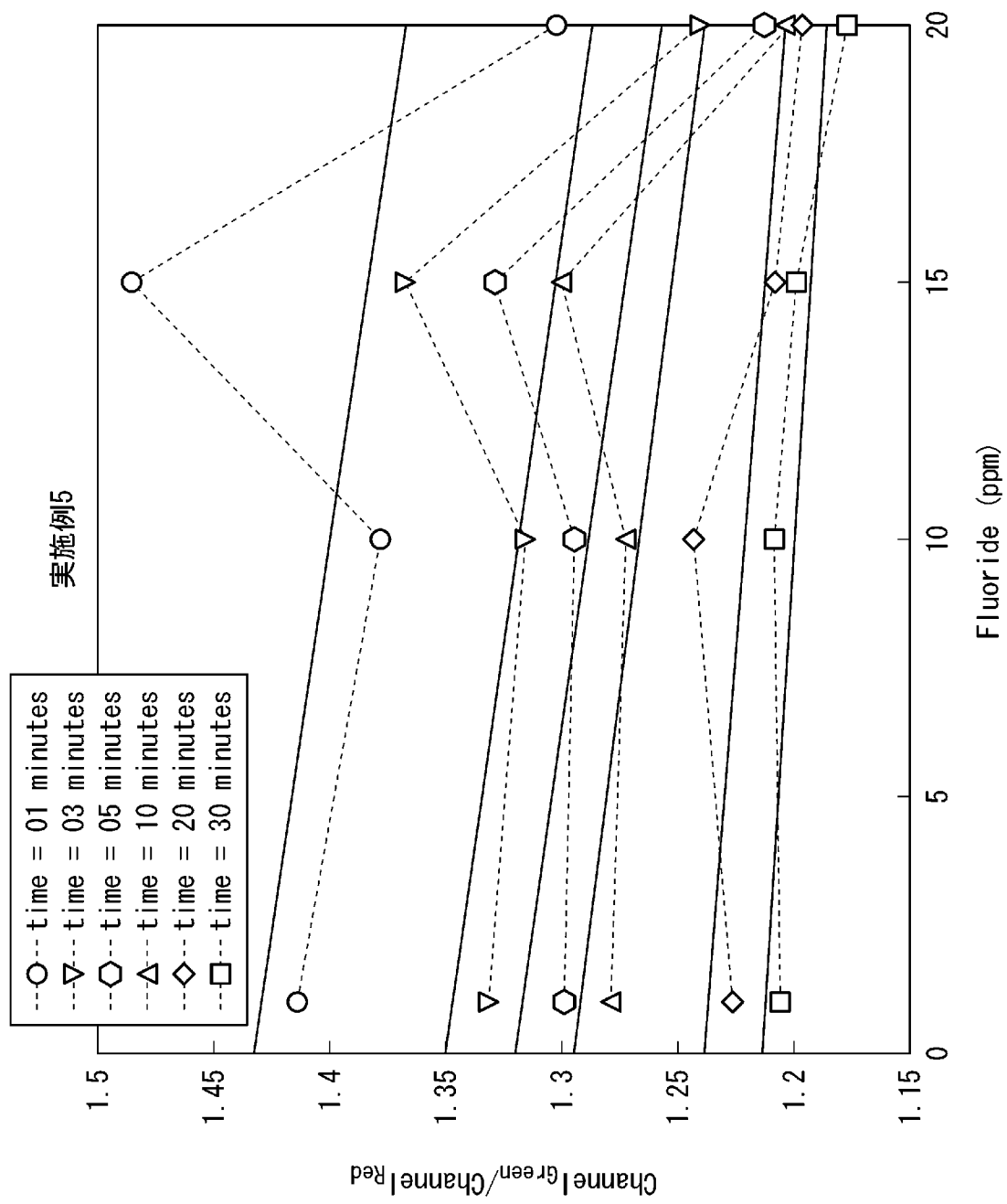
[図6]



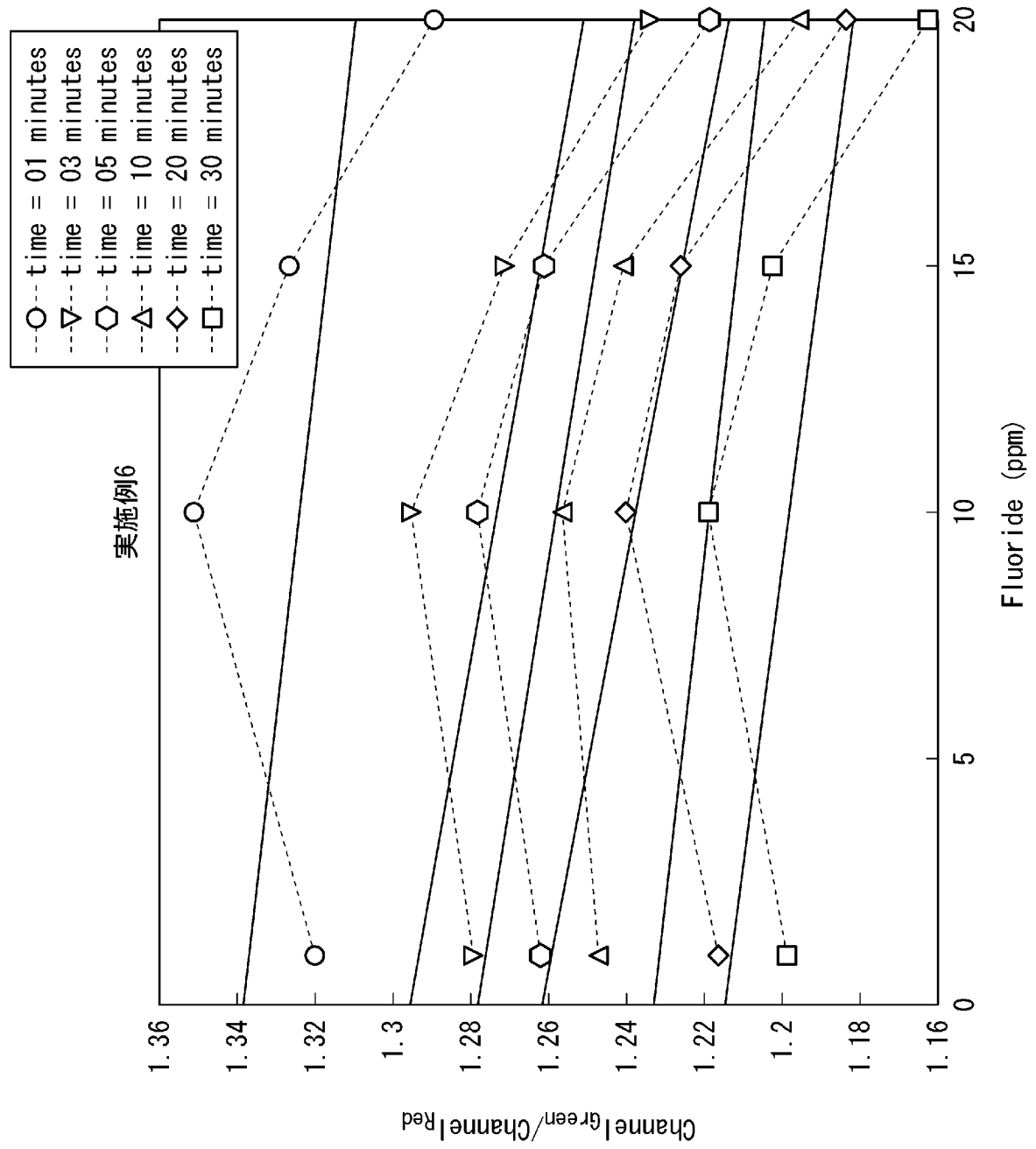
[図7]



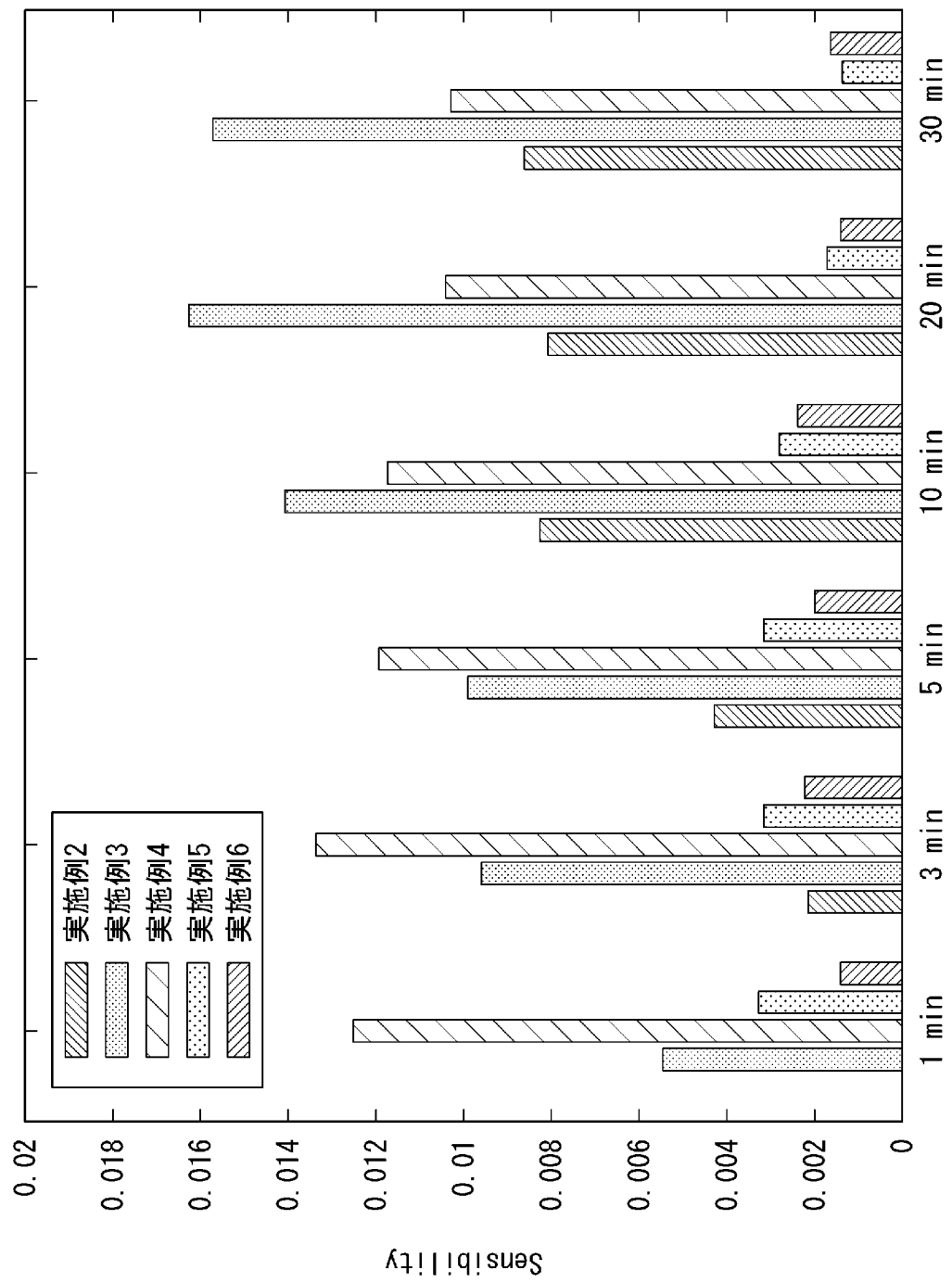
[図8]



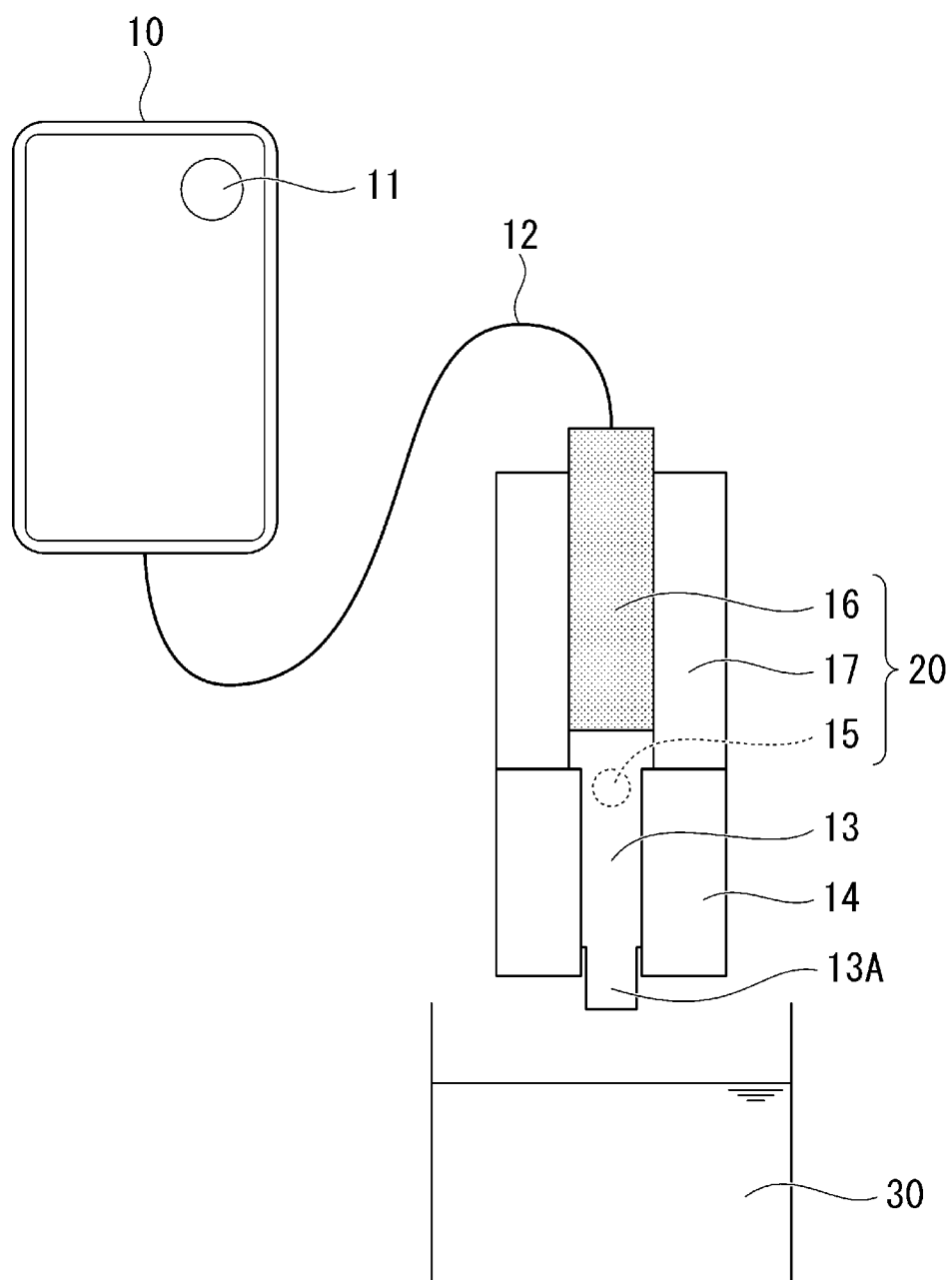
[図9]



[図10]



[図11]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/007369

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G01N 31/00(2006.01)i; G01N 21/64(2006.01)i; G01N 21/78(2006.01)i
FI: G01N21/78 C; G01N21/64 C; G01N31/00 Q

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)

G01N31/00-31/22; G01N21/62-21/83

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	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

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

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII); Pub Med

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	OZER, R. R. et al., "One-step growth of iso-reticular luminescent metal-organic frameworks on cotton fibers", RSC Adv., 26 January 2015, vol. 5, pp. 15198-15204, DOI: 10.1039/c4ra15161e title, abstract, Growth of luminescent Ln-MOFs on cotton fibers, conclusions, fig. 1, 9-10	1-16
Y	ZHOU, J. M. et al., "Highly selective luminescent sensing of fluoride and organic small-molecule pollutants based on novel lanthanide metal-organic frameworks", Inorg. Chem., 02 July 2013, vol. 52, pp. 8082-8090, DOI:10.1021/ic400770j title, abstract, fig. 4-5	1-16
Y	JP 10-87673 A (LABORATORY OF MOLECULAR BIOPHOTONICS) 07.04.1998 (1998-04-07) paragraph [0002]	9-10
Y	JP 48-51692 A (DOUJIN YAKUKAGAKU KENKYUSHO KK) 20.07.1973 (1973-07-20) page 1, left column, line 16 to right column, line 3	9-10



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
07 April 2020 (07.04.2020)Date of mailing of the international search report
21 April 2020 (21.04.2020)Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/007369

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2005-75922 A (NARA INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 24.03.2005 (2005-03-24)	1-16
A	CN 108132235 A (CAPITAL NORMAL UNIVERSITY) 08.06.2018 (2018-06-08)	1-16
A	CN 103926223 A (NINGBO UNIVERSITY) 16.07.2014 (2014-07-16)	1-16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2020/007369

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 10-87673 A	07 Apr. 1998	(Family: none)	
JP 48-51692 A	20 Jul. 1973	(Family: none)	
JP 2005-75922 A	24 Mar. 2005	(Family: none)	
CN 108132235 A	08 Jun. 2018	(Family: none)	
CN 103926223 A	16 Jul. 2014	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） G01N 31/00(2006.01)i; G01N 21/64(2006.01)i; G01N 21/78(2006.01)i FI: G01N21/78 C; G01N21/64 C; G01N31/00 Q		
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）） G01N31/00-31/22; G01N21/62-21/83		
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 1971-2020年 日本国実用新案登録公報 1996-2020年 日本国登録実用新案公報 1994-2020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） JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII); PubMed		
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
Y	OZER RR, et al., One-step growth of isorecticular luminescent metal-organic frameworks on cotton fibers, RSC Adv., 2015.01.26, Vol.5, pp. 15198-15204, DOI: 10.1039/c4ra15161e Title, Abstract, Growth of luminescent Ln-MOFs on cotton fibers, Conclusions, Figs. 1, 9-10	1-16
Y	ZHOU JM, et al., Highly selective luminescent sensing of fluoride and organic small-molecule pollutants based on novel lanthanide metal-organic frameworks, Inorg. Chem., 2013.07.02, Vol. 52, pp. 8082-8090, DOI: 10.1021/ic400770j Title, Abstract, Figs. 4-5	1-16
Y	JP 10-87673 A (株式会社分子パイオホトニクス研究所) 07.04.1998 (1998 - 04 - 07) 段落[0002]	9-10
Y	JP 48-51692 A (合資会社 同仁薬化学研究所) 20.07.1973 (1973 - 07 - 20) 第1ページ左欄第16行-右欄第3行	9-10
A	JP 2005-75922 A (国立大学法人 奈良先端科学技術大学院大学) 24.03.2005 (2005 - 03 - 24)	1-16
☒ 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、一般的な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 07.04.2020		国際調査報告の発送日 21.04.2020
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） 赤木 貴則 2W 1763 電話番号 03-3581-1101 内線 3256

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	CN 108132235 A (CAPITAL NORMAL UNIVERSITY) 08.06.2018 (2018 - 06 - 08)	1-16
A	CN 103926223 A (NINGBO UNIVERSITY) 16.07.2014 (2014 - 07 - 16)	1-16

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/JP2020/007369

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	10-87673	A	07.04.1998	(ファミリーなし)	
JP	48-51692	A	20.07.1973	(ファミリーなし)	
JP	2005-75922	A	24.03.2005	(ファミリーなし)	
CN	108132235	A	08.06.2018	(ファミリーなし)	
CN	103926223	A	16.07.2014	(ファミリーなし)	