

北見工業大学
機器分析センター年報
第 13 号 (2014 年度)

Annual Report of Instrumental Analysis Center
Kitami Institute of Technology
Vol.13



2015 年 3 月 発行

北見工業大学 機器分析センター年報 第13号

(2015年3月)

目次

- ◆ 巻頭言 機器分析センター長 堀内 淳一

- ◆ 研究紹介
「分子レベルで組み立てる高効率医療排水処理技術」
バイオ環境化学科 齋藤 徹 1

- ◆ 共同利用機器の紹介
「誘導結合プラズマ質量分析装置」
技術部 橋本 晴美 7

- ◆ 利用実績 8

- ◆ 設置機器類 24

- ◆ 編集後記 25

巻 頭 言

機器分析センター長 堀 内 淳 一

関係各位のご協力により、北見工業大学機器分析センターは、本年度も学内外の教育研究に大きな貢献を果たすことができました。改めまして運営にご協力をいただいた皆様に感謝申し上げます。

現在の科学技術の急速な進歩の中で、世界に遅れることなく最先端の教育・研究を進めるためには、高度な機能を持つ最先端分析機器が不可欠です。しかしながら、厳しい財政状況や大学運営交付金の削減が継続される中で、最新機器を導入し、老朽機器の更新や維持費用を捻出するためには、競争的資金の獲得がいまや最も重要かつ不可欠の手段となっています。そして競争的資金の獲得には、センターとユーザーの皆様のご協力に基づく継続的な努力が欠かせません。この点今後ともどうぞよろしく願いいたします。

センター職員も機器分析を通じて全学の教員の研究支援を行うミッションを達成すべく、日夜努力しております。昨年は特に日常の教務を担う技術職員のレベルアップに力を入れ、国立大学法人機器・分析センター協議会への派遣や各種研修会への積極的参加を行いました。

尚センター経費の有効活用の観点から、今回のセンター年報から冊子体の配布は停止し、電子ファイルで提供させていただいております。この点もご理解賜りますようお願い申し上げます。

ユーザーの皆様には、今後とも是非積極的なご利用をお願い致します。

研究紹介

分子レベルで組み立てる高効率医療排水処理技術

バイオ環境化学科 齋藤 徹

はじめに

薬は病気の治療を助け、時として生命を救う切り札にもなる。一方、環境中に放出された医薬品や関連物質（以下、薬物）が、生態系に深刻な影響を及ぼしうることが明らかになってきた。環境水や排水中における薬物の動態や生態系へのリスクについては詳細に報告されている。しかし、現在の排水処理技術は薬物の除去に十分に対応したものとはいえない¹⁾⁸⁾。

排水処理の目的は水の汚れを取り除くことである。有機物を含む汚水を環境中にそのまま排出すれば自然の浄化作用を超えてしまう。一般的な活性汚泥法では、排水中の有機成分を好気性の微生物の栄養源として分解し、水を浄化する⁹⁾。難分解性の物質は微生物膜に吸着し、水から除去される。高度処理として、凝集沈殿法¹⁰⁾¹¹⁾や活性炭吸着法¹²⁾¹³⁾が挙げられる。凝集沈殿法は水酸化物沈殿に汚染物質を収着させる方法であり、重金属の除去や水道水の製造にも用いられる。活性炭は広範な汚染物質の除去に使用されており、生物蓄積性の高い疎水性物質に有効である。また、光分解¹⁴⁾やオゾン分解¹⁵⁾など物理的・化学的分解技術も盛んに検討されている。複数の国を河川がまたがる欧州では、膜分離技術が注目されている¹⁶⁾。

いずれの方法も薬物の除去に対する効果が認められるが、すべての薬物を一斉かつ完全に除去することはできない。かつて社会を賑わしたダイオキシン、PCB、多環芳香族炭化水素、残留性農薬等の環境汚染物質は、いずれも疎水性化合物であり、分解されなくても微生物膜や活性炭に吸着し、水から除去される。これに対し、薬物は生体に取り込まれても速やかに排出される必要から‘中途半端な’疎水性を有しており、吸着法による除去率は低い。膜分離技術は下水を飲料水に再生するまでになったが、運転や維持・管理のコストが高い。地方財政圧迫の要因である排水処理の経費をさらに押し上げることは憚れる。ろ過水の製造に伴い発生する濃縮水の処理も新たな課題である。

環境水や排水処理の過程における薬物の動態を調べるための分析手法が数多く開発されている¹⁷⁾²⁰⁾。水中の薬物は痕跡量（ng/L～μg/L）であり、高感度分析法とされる液体クロ

マトグラフ質量分析法 (LC/MS) でも感度が不足する。このため、対象成分をあらかじめ固相抽出法等により濃縮することが必要である。これまで最も多く利用されてきた吸着材はオクタデシル基結合シリカゲル(ODS)である。多孔性のシリカゲル表面が炭化水素により修飾されており、環境汚染物質を疎水相互作用により強力に捕捉する。一方、極性の高い薬物の捕捉力は十分でなく、抗生物質の回収率は低い。回収率が低いと試料毎の回収率の差が拡がり、分析の信頼性が低下する。薬物のような高極性物質の回収に適した吸着材が求められている。近年、表面に疎水基の他に親水基を配置した吸着材やさらに電荷を有する置換基を配置したものが開発され、高極性薬物の回収に用いられている。しかし、このような吸着材は極めて高価 (数千~数万円/g) であり、排水処理への利用は非現実的である。

著者らは界面活性剤を吸着 (または収着) させた吸着材が水中の環境汚染物質を捕捉する現象を利用する分離濃縮技術について検討した^{21)~23)}。界面活性剤は臨界ミセル濃度と呼ばれる濃度以上になると水中で会合し、親水基を外側に、疎水基を内側に向けたミセルを形成する。ミセル内部は疎水的であり、水に難溶な物質を取込み、水に可溶化させる。界面活性剤による洗浄作用の原理である。一方、臨界ミセル濃度以下の界面活性剤が反対電荷を有する表面に吸着するとミセル様の会合体 (以下、アドミセル) が形成される。表面と界面活性剤分子との静電相互作用および界面活性剤分子間の疎水相互作用による。水中の疎水性物質はアドミセルに取り込まれ、水から分離・回収される。

この仕組みを凝集沈殿法に組み込むと、疎水性有機汚染物質を水中から効果的に除去できる²⁴⁾²⁵⁾。凝集沈殿法においては、排水にアルミニウム塩を加え、ついでアルカリを加えて水酸化アルミニウムを形成させる。水酸化アルミニウムは中性付近では正に帯電しており、負電荷を有する汚濁成分や着色成分を取り込む。これに対し、電荷を持たない疎水性物質はほとんど取り込まれない。この系にアニオン界面活性剤を添加すると、界面活性剤は静電相互作用により沈殿に収着し、疎水場が形成される。水中の疎水性有機汚染物質は、沈殿に取り込まれ、水から除去される。

オレイン酸ナトリウム(Sodium oleate)、ドデシル硫酸ナトリウム (SDS)、エーロゾル OT (AOT)、いずれの界面活性剤を添加しても疎水性有機汚染物質の除去率は増大した。図 1 に蛍光分子プローブ、*N*-フェニル-1-ナフチルアミン(PN)、の発光スペクトルを示す。PN の発光は水中では微弱であるが、疎水的な環境中では強度が増大し、かつ短波長側にシフトすることから、界面活性剤が吸着した固体表面の微視的な疎水性の評価に用いることができる²⁶⁾。界面活性剤を添加しないと PN の発光は微弱であるのに対し、界面活性剤添加

により発光強度が大幅に増大し、かつ短波長側にシフトした。図に示す溶媒の誘電率と PN の最大発光波長との関係より、界面活性剤収着沈殿の疎水性はオクタノールまたは酢酸エチル相当と見積もられた。

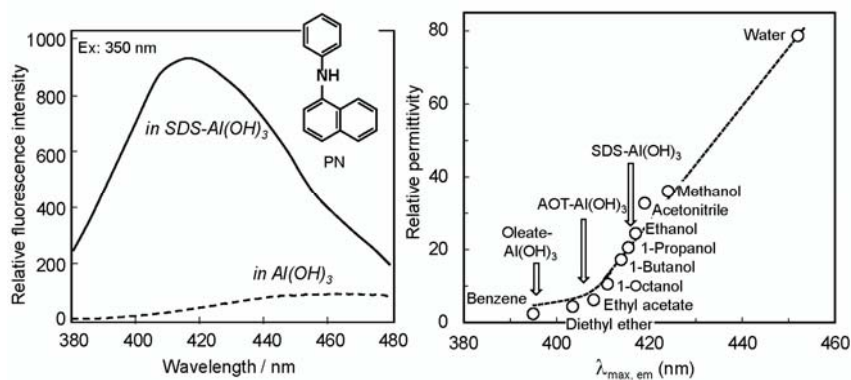


図1 PNの発光スペクトルおよび最大発光波長と溶媒の誘電率の関係

汚染物質としてノニルフェノールを捕集した沈殿に、枯草菌 (*Bacillus Subtilis*) の変異菌群からなるバクテリア製剤 DT5075 を加え、好気条件下における汚染物質の分解を調べた (図 2)。最も生分解性が高いオレイン酸ナトリウムを収着させた沈殿に DT5075 を加えると、菌の増殖が著しい反面、ノニルフェノールの分解率は低かった。生分解性の低いエーロゾル OT の場合は菌体数の減少が見られ、分解も遅かった。これに対し、SDS を用いると菌の増殖は抑えられたが、ノニルフェノールの分解が最も進行した。SDS は毒性が比較的低いながらも栄養源としては粗悪であり、汚染物質分解酵素の誘導に働くためである。

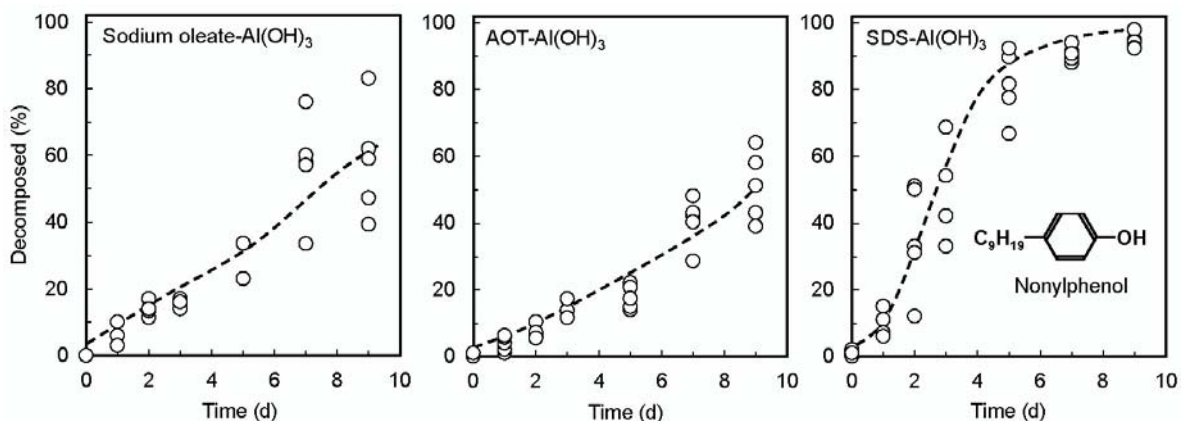


図2 ノニルフェノールの微生物分解

次に、処理施設下流域における耐性菌発生の要因となっている抗生物質の中で最も疎水性が低い部類に属し、除去困難とされているテトラサイクリン系抗生物質への適用を検討した。US Environmental Protection Agency (合衆国環境保護庁) 頒布の EPI Suite²⁷⁾に

よると、テトラサイクリンの水-オクタノール間分配係数($\log K_{ow}$)は -1.33 、排水処理における除去率は、生物分解 0.09% 、汚泥への吸着 1.75% 、揮散 0.00% 、計 1.85% と算出される。

水酸化アルミニウム凝集沈殿法は、かつてはテトラサイクリンを効果的に除去できる方法と考えられていたが、放射性同位体を用いた詳細な調査により、除去は限定的であることが明らかになった²⁸⁾。その理由として、テトラサイクリンがアルミニウム(III)と安定な錯体を形成することが示唆されている。実際、食品試料中のテトラサイクリン類のクロマトグラフ分析の際には、共存する金属との錯体を解離させるために、EDTAの添加と加熱を行っている²⁹⁾。

図3に示すように、凝集沈殿系にSDSを添加すると、添加量の増加とともに、テトラサイクリンの除去率は増加した³⁰⁾。質量分析による解析の結果、テトラサイクリン($m/z = 445$)はアルミニウム(III)塩の添加により、テトラサイクリン-アルミニウム錯体($m/z = 471.4$)として存在していることが確認された。さらに、この系にSDSを添加するとドデシル硫酸イオンとのイオン対に相当する $m/z = 736$ のシグナルが出現した。

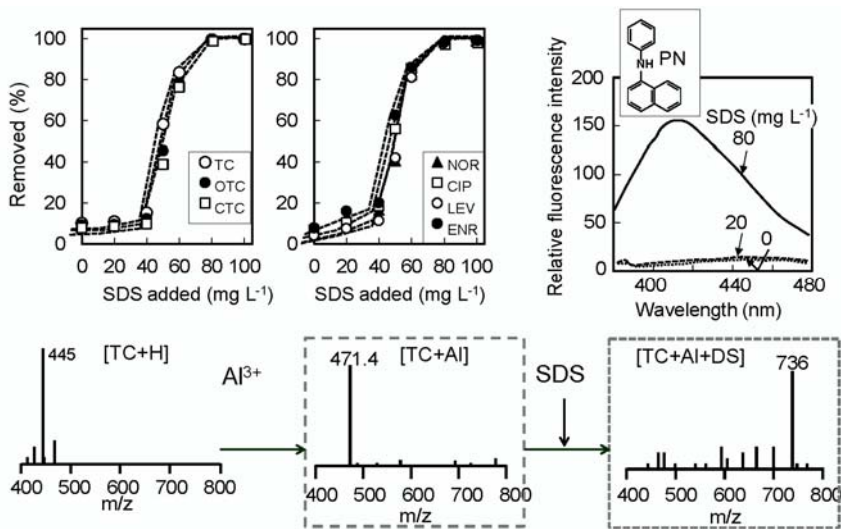
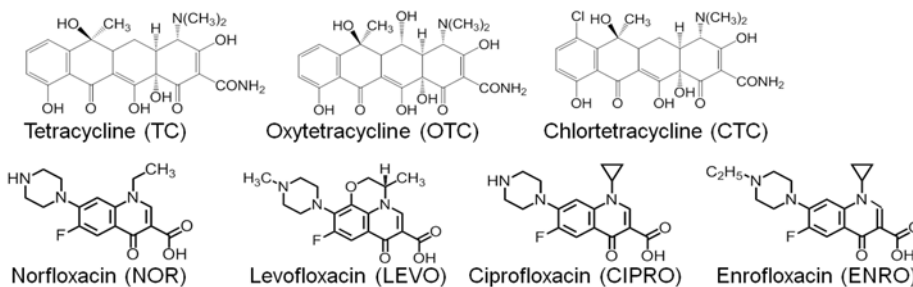


図3 テトラサイクリンおよび類縁体の除去と機構



以上より、テトラサイクリンの除去は、正電荷を有するテトラサイクリン-アルミニウム錯体が、ドデシル硫酸イオンと疎水的なイオン対を形成し、SDSの収着により沈殿中に形成された疎水場に取り込まれたためと説明できる。別のテトラサイクリン系抗生物質のほか、通院患者への処方が増加しているフルオロキノロン系合成抗菌剤（たとえばレボフロキサシン、商標名：クラビット）も同様に除去された。さらに、排水中に頻繁に検出されるイブプロフェン等の解熱鎮痛剤やエビの異常行動を誘発するフルオキセチン等の抗鬱剤も良好に除去され、本法が環境水中の至る所で検出される薬物や実際に問題を引き起こしている様々な薬物の除去に有効であることが明らかになった。

しかし、図3をよく見るとSDS添加量の少ない範囲では、その効果がほとんど見られない。質量分析と蛍光プローブ分析による解析では、疎水的なイオン対が形成されるが、沈殿の疎水化は進行していないことがわかった。さらに効率的な疎水場形成の手段として、固液または気液界面の局所（ナノ）領域を活用する仕組みを検討しており、痕跡量の界面活性剤の使用により、汚濁成分はそのままに、薬物のみを選択的かつ一斉に水中から回収できる条件が見出されている。

医薬品の排出に関しては、ほとんど規制がないのが現状である。環境への影響の可能性よりも差し迫った病気の治療が優先される。処理の対象となるのは、病原菌を含む排水の一部に限られ、医薬品を含む排水の処理は公共処理施設に任せられている。さらに、排出量の半分を占める家庭排水については対策のしようがない。排出規制は事実上不可能であり、技術開発のニーズは生まれにくい。しかし、生態系の保全や安全・安心の水資源の確保は極めて重要である。機器分析による解析手法を駆使した分子レベル・ナノレベルの設計により、高効率かつ低環境負荷な医療排水処理技術への道が拓かれる。

文献

- 1) M. Carballa, F. Omil, J.M. Lema, M. Llompart, C. Garcia-Jares, I. Rodriguez, M. Gómez, T. Ternes, *Water Res.* 38, 2918-2926 (2004).
- 2) S. Kim, P. Eichhorn, J.N. Jensen, A.S. Weber, D.S. Aga, *Environ. Sci. Technol.* 39, 5816-5823 (2005).
- 3) E.A. Auerbach, E.E. Seyfried, K.D. McMahon, *Water Res.* 41, 1143-1151 (2007).
- 4) A.L. Batt, S. Kim, D.S. Aga, *Chemosphere* 68, 428-435 (2007).
- 5) N. Le-Minh, S.J. Khan, J.E. Drewes, R.M. Stuetz, *Water Res.* 44, 4295-4323 (2010).
- 6) P. Verlicchi, A. Galletti, M. Petrovic, D. Barcelo, *J. Hydrol.* 389, 416-428 (2010).
- 7) B.I. Escher, R. Baumgartner, M. Koller, K. Treyer, J. Lienert, C.S. McArdell, *Water Res.* 45, 75-92 (2011).
- 8) I. Michael, L. Rizzo, C.S. McArdell, C.M. Manaia, C. Merlin, T. Schwartz, C. Dagot, D. Fatta-Kassinos, *Water Res.* 47, 957-995 (2013).

- 9) U. Wiesmann, I.S. Choi, E.M. Dombrowski, *Fundamentals of Biological Wastewater Treatment*, Wiley-VCH, Weinheim, 2007.
- 10) J. Bratby, *Coagulation and Flocculation in Water and Wastewater Treatment*, second ed., IWA Publishing, London, 2006.
- 11) C.W.K. Chow, J.A. van Leeuwen, R. Fabris, M. Drikas, *Desalination* 245, 120-134 (2009).
- 12) Z. Yu, S. Peldszus, P.M. Huck, *Water Res.* 42, 2873-2882.
- 13) Ana S. Mestre, João Pires, José M.F. Nogueira, Jose B. Parra, Ana P. Carvalho, Conchi O. Ania, *Biores. Technol.* 100,1720-1726 (2009).
- 14) J. Choina, H. Duwensee, G.-U. Flechsig, H. Kosslick, A. W. Morawski, V. A. Tuan, A. Schulz, *Cent. Euro. J. Chem.*8, 1288-1297 (2010).
- 15) S.A. Snyder, E.C. Wert, D.J. Rexing, R.E. Zegers, D.D. Drury, *Ozone Sci. Eng.* 28, 445-460 (2006).
- 16) Y. Yoon, P. Westerhoff, S.A. Snyder, E.C. Wert, J. Yoon, *Desalination* 202, 16-23 (2007).
- 17) M.J. Gómez, M. Petrović, A. R. Fernández-Alba, D. Barceló, *J. Chromatogr. A* 1114, 224-233 (2006).
- 18) C. Hao, L. Lissemore, B. Nguyen, S. Kleywegt, P. Yang, K. Solomon, *Anal. Bioanal. Chem.* 384, 505-513 (2006).
- 19) M.D. Hernando, E. Heath, M. Petrovic, D. Barceló, *Anal. Bioanal. Chem.* 385, 985-991 (2006).
- 20) M. Kostopoulou, A. Nikolaou, *Trends Anal. Chem.* 27, 1023-1035 (2008).
- 21) T. Saitoh, S. Matsushima, M. Hiraide, *J. Chromatogr. A* **1069**, 271-274 (2005).
- 22) T. Saitoh, T. Kondo, M. Hiraide, *J. Chromatogr. A*, **1164**, 40-47 (2007).
- 23) T. Saitoh, H. Itoh, M. Hiraide, *Talanta*, **79**, 177-182 (2009).
- 24) T. Saitoh, S. Matsushima, M. Hiraide, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* **299**, 88-92 (2007).
- 25) T. Saitoh, M. Yamaguchi, M. Hiraide, *Water Res.* **45**,1879-1889 (2011).
- 26) T. Saitoh, K. Taguchi, M. Hiraide, *Anal. Chim. Acta* 454, 203-208 (2002).
- 27) Estimation Program Interface (EPI) Suite,
<http://www.epa.gov/opptintr/exposure/pubs/episuite.htm>
- 28) C. Gu, K.G. Karthikeyan, *Environ. Sci. Technol.* 39, 2660-2667 (2005).
- 29) A. Carrasco-Pancorbo, S. Casado-Terrones, A. Segura-Carretero, A. Fernández-Gutiérrez, *J. Chromatogr. A* 1195, 107-116 (2008).
- 30) T. Saitoh, K. Shibata, M. Hiraide, *J. Environ. Chem. Eng.* 2, 1852-1858 (2014).

共同利用機器の紹介

「誘導結合プラズマ質量分析装置」

技術部 橋本晴美

1. はじめに

2014年度に機器分析センター3F 微量元素分析装置室に ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry : 誘導結合プラズマ質量分析装置) が設置された (Agilent 7700 ICP-MS)

(図 1)。ICP-MS は高温の誘導結合プラズマで試料中の元素をイオン化する質量分析機の一つであり多くの元素を分析できる。ICP-MS は多元素同時・逐次の定量分析が可能で高感度の分析機器である。

2. 測定原理

ICP-MS 装置は試料導入部、プラズマ部、インターフェース部、イオンレンズ部、質量分離部、イオン検出部で構成されている (図 2)。試料導入部で液体試料を霧状にして、高エネルギーのプラズマに導入し試料中の元素をイオン化する。イオン化した元素はインターフェース部を介して高真空部に導入する。高真空部に引き込まれたイオンはイオンレンズ部で収束された後、コリジョン・リアクションセル部 (オクタポール ORS セル) で測定の障害になる分子イオンなどを排除した後、質量分離部 (四重極) で m/z (質量/電荷) に応じて分離された後、検出部 (二次電子増倍管、検出器) によりイオンを検出する。 m/z から元素の定性、イオンカウント数から定量を行う。

3. 装置の概要

誘導結合プラズマ (ICP) を利用した分析装置は質量分析装置 (ICP-MS) の他に発光分析装置 (ICP-AES 又は ICP-OES) があり、両機ともに機器分析センター3F 微量元素分析装置室に設置されている。ICP-AES は年報 8号で南教員が紹介しているので詳細な解説は割愛する。ICP-MS は超高感度の分析機であるが、性能を維持するため部品洗浄などのメンテナンスを要する。高濃度の試料は測定条件を適切に設定しなければ機器に負荷をかける (検出器)。また、ICP-MS は共存元素の濃度が高い場合や元素種の組み合わせによって (マトリックス効果など) 正しい分析結果が得られない場合がある。マトリックスの問題はコリジョン・リアクションセルで影響は小さくなっているが、完全な解決法ではないので常に注意する必要がある。



図 1

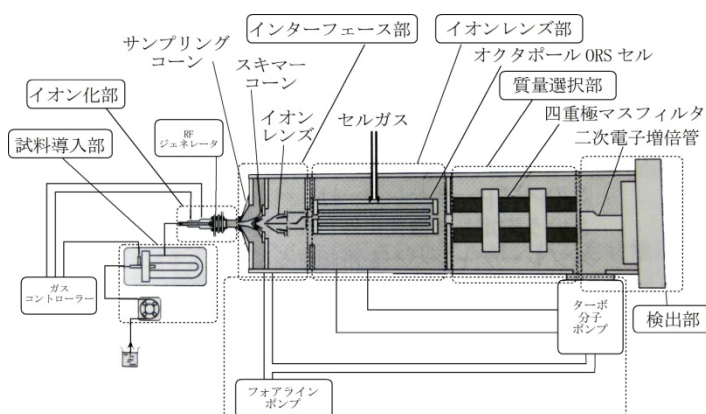


図 2

平成 26 年度 X 線回折装置および蛍光 X 線分析装置を用いて得られた研究成果一覧

【研究論文】

Z. Zhang, M. Kawamura, Y. Abe, and K. H. Kim

Thermal stability of Ag Films with Various Interface Layers

Jpn. J. Appl. Phys, **53**, 48003, 2014

S. Komiya, K. Sakamoto, N. Ohtsu

Structural changes of anodic layer on titanium in sulfate solution as a function of anodization duration in constant current mode

Applied Surface Science, **296**, 163-168, 2014

N. Ohtsu, T. Takahara, M. Hirano, H. Arai

Effect of treatment temperature on the biocompatibility and mechanical strength of hydroxyapatite coating formed on titanium using calcium phosphate slurry

Surface and Coatings Technology, **239**, 185-190, 2014

Kyung Ho Kim, Kazuomi Utashiro, Yoshio Abe, and Midori Kawamura

Structural properties of zinc oxide nanorods grown on Al-doped zinc oxide seed layer and their applications in dye-sensitized solar cells

Materials, **7**, 2522, 2014

Kyung Ho Kim, Chiaki Takahashi, Yoshio Abe, Midori Kawamura

Effects of Cu doping on nickel oxide thin film prepared by sol-gel solution process

Optik, **125**, 2899, 2014

N. Ohtsu, W. Saito, M. Yamane

Selectable surface nitridation of titanium using focused pulsed Nd:YAG laser irradiation with nitrogen gas blow

Surface and Coatings Technology, **246**, 52-56, 2014

N. Ohtsu, D. Ishikawa, S. Komiya, K. Sakamoto

Effect of phosphorous incorporation on crystallinity, morphology, and photocatalytic activity of anodic oxide layer on titanium

Thin Solid Films, **556**, 247-252, 2014

N. Ohtsu, S. Komiya, K. Sakamoto, T. Kuji, F. Sumisa

Fabrication of antibacterial titanium implant using anodic oxidation technique

Materials Science Forum, **783**, 1326-1331, 2014

K. Sakamoto, K. Yokoi, A. Saito, N. Ohtsu

Photocatalytic activity of the oxide layer formed on NiTi surface through thermal oxidation process

Materials Transactions, **55**, 1332-1336, 2014

N. Ohtsu, M. Hirano, H. Arai

Response of osteoblast-like MC3T3-E1 cells on bioactive titanium fabricated by a chemical treatment process using a calcium-phosphate slurry

Journal of Biomedical Materials Research Part A 1, **102**, 3838-3845, 2014

N. Ohtsu, D. Ishikawa, S. Komiya, K. Sakamoto

Effect of phosphorous incorporation on crystallinity, morphology, and photocatalytic activity of anodic oxide layer on titanium

Thin Solid Films, **556**, 247-252, 2014

Yoshio Abe, Ning Li, Kousuke Nishimoto, Midori Kawamura, Kyung Ho Kim, Tsutomu Suzuki

Formation of hydrated yttrium oxide and titanium oxide thin films by reactive sputtering in H₂O atmosphere and their electrical properties

Japanese Journal of Applied Physics, **53**, 68002, 2014

【学会発表】

荒井亜梨沙、服部和幸

セルロース/アミン/無機塩溶液から再生される特異な無定形セルロースとその加水分解性

Polymer Preprints, Japan, **63**, 3355, 2014

T. Sasaki, M. Kawamura, Y. Abe, K. H. Kim

Suppression of property changes in Ag thin films by introducing organic monolayers

7th Vacuum and Surface Science Conference of Asia and Australia (VASSCAA-7), 2014

Kyung Ho Kim, Tomoyuki Umakoshi, Yoshio Abe, and Midori Kawamura

8. Growth of zinc oxide nanorods on Al-doped zinc oxide seed layers

The 13th International Meeting on Information Display (IMID), 2014

小塚太朗、山根美佐雄、大津直史

大気雰囲気下でレーザー照射したチタン材料の表面特性および細胞適合性の評価

日本金属学会 2014 年秋季大会, 2014

大津直史、小宮谷真司

硫酸塩浴チタン陽極酸化処理における通電量が皮膜特性に及ぼす影響

日本金属学会 2014 年秋季大会, 2014

坂本広太、杉西幸恵、小俣雅嗣、大津直史
熱酸化 NiTi 合金の抗菌性および生体安全性
日本金属学会 2014 年秋季大会, 2014

横井健人、斎藤陽、大津直史
有機溶媒硝酸電解浴陽極酸化 TiO₂ 皮膜の光触媒特性に及ぼす電荷量の影響
日本金属学会 2014 年秋季講演大会, 2014

N. Ohtsu, T. Kozuka, H. Arai, N. Ohtsu
Effects of electrolyte on surface chemistry and cellular response of anodized titanium
7th Vacuum and Surface Science Conference on Asia and Australia (VASSCAA-7), 2014

N. Ohtsu, W. Saito, M. Yamane
Surface modification of titanium using laser induced nitrogen plasma
15th International Conference on Plasma Surface Engineering, 2014

N. Ohtsu, N. Tanimura, M. Hirano
Preparation of hydroxyapatite-deposited zirconium by chemical treatment process using calcium phosphate slurry
The 15th IUMRS-International Conference in Asia (IUMRS-ICA 2014), 2014

N. Ohtsu, T. Kozuka, H. Arai, N. Ohtsu
Effects of electrolyte on surface chemistry and cellular response of anodized titanium
7th Vacuum and Surface Science Conference on Asia and Australia (VASSCAA-7), 2014

平賀啓二郎
高速超塑性ジルコニア(3Y-TZP)の引張破断挙動に及ぼす添加効果
日本セラミックス協会 2014 年会, 2014

近藤翔一
High-Strain-Rate Superplastic Tensile Deformation and Failure in Tetragonal Zirconia with and without Doping 添加および無添加の正方晶ジルコニアにおける高速超塑性引張変形と破断
日本 MRS2014 年次大会, 2014

佐々木達也、川村みどり、阿部良夫、金敬鎬
Ag 薄膜の特性変化の有機分子膜導入による抑制
第 75 回応用物理学会秋季学術講演会, 2014

伊藤敏、阿部良夫、川村みどり、金敬鎬

H₂O ガスを用いた反応性スパッタ法による IrO_xHy 薄膜の作製とその評価

第 75 回 応用物理学会秋季学術講演会, 2014

Satoshi Ito, Yoshio Abe, Midori Kawamura, and Kyung Ho Kim

Electrochromic properties of IrO_x film prepared by reactive sputtering in O₂ and H₂O atmosphere

7th Vacuum and Surface Science Conference of Asia and Australia, 2014

横井健人、齋藤陽、大津直史

有機溶媒硝酸電解浴陽極酸化 TiO₂ の皮膜特性および光触媒特性に及ぼす通電時間の影響

日本金属学会 2015 年春季大会, 2015

大津直史、杉西幸恵、平野満大、小俣雅嗣

Ni 溶出を利用した NiTi 合金への抗菌性能付与

日本金属学会 2015 年春季大会, 2015

相楽慎吾、小塚太朗、大野智也、大津直史

ゾルゲル法による Ag 含有アパタイト被膜の作製およびその抗菌性

日本金属学会 2015 年春季大会, 2015

角地優子、平野満大、小俣雅嗣、大津直史

スラリー埋没加熱処理を用いた Ag を含むアパタイト複合酸化物皮膜の抗菌持続性

日本金属学会 2015 年春季大会, 2015

【博士前期課程論文】

印藤佑一

酸化物系複合ナノセラミックスの合成と高速超塑性

北見工業大学博士前期課程論文, 2014

工藤禎久

種々の条件で作製した IZO 膜を用いた IZO/Ag/IZO 積層膜の電氣的・光学的特性

北見工業大学博士前期課程論文, 2015

JIN ZHUGUANG

酸化亜鉛ナノロッドの構造・光学特性に対するドーピングの影響

北見工業大学博士前期課程論文, 2015

NIE HONGPENG

pH の異なる電解液中における ZrO_2 添加 $NiOOH$ 薄膜のエレクトロクロミック特性と耐久性の評価
北見工業大学博士前期課程論文, 2015

【卒業論文】

川森 翔

高湿度条件における IZO/Ag/IZO 積層膜の耐久性の評価
北見工業大学卒業論文, 2015

間宮 大介

銀ドーパントを用いた酸化亜鉛ナノ構造の形態制御
北見工業大学卒業論文, 2015

加藤 有華

酸化ニッケル薄膜の熱処理温度及び Li ドープにともなう特性変化
北見工業大学卒業論文, 2015

大野 博史

Ag/Al 陽極膜のフレキシブル有機 EL への適用
北見工業大学卒業論文, 2015

工藤 千佳

1-オクタデカンチオールを修飾した Ag 薄膜の環境試験前後における特性の変化
北見工業大学卒業論文, 2015

若松 央輝

反応性スパッタ法による鉄酸化物薄膜の作製とそのエレクトロクロミック特性の評価
北見工業大学卒業論文, 2015

山内 駿

液体窒素温度で作製した NiO 薄膜のエレクトロクロミック特性
北見工業大学卒業論文, 2015

【科学研究費補助金研究】

大津 直史

難剥離性極薄アパタイト皮膜チタン材料製造のための新表面処理技術の確立
科学研究費補助金 基盤 (C) , 2014

【その他】

平賀啓二郎

常圧焼結したジルコニア基微細粒材料の高速超塑性

NIMS 先端材料プロセスユニットセミナー, 2014

平成 26 年度 ガスクロマトグラフ質量分析装置を用いて得られた研究成果一覧

【学会発表】

瀧澤美穂、浪越毅、渡邊眞次、村田美樹

2-ヒドロシリルビフェニルの白金触媒脱水素環化反応

日本化学会北海道支部 2014 年夏季研究発表会, 2014

高田耕輔、浪越毅、渡邊眞次、村田美樹

ルテニウム触媒による脂肪族炭素-水素結合の位置選択的ケイ素化反応

第 26 回万有札幌シンポジウム, 2014

杉沢啓介、浪越毅、渡邊眞次、村田美樹

オスミウム触媒による末端アルキンの Z 選択的ヒドロホウ素化

日本化学会第 95 春季年会, 2015

【博士前期課程論文】

高田耕輔

ルテニウム触媒によるアミド化合物の位置選択的 C-H 結合ケイ素化反応

北見工業大学博士前期課程論文, 2015

岡田真育

含窒素官能基を配向基として用いたルテニウム触媒による芳香族オルト位 C-H 結合ホウ素化

北見工業大学博士前期課程論文, 2015

【卒業論文】

長瀧恭平

触媒移動型鈴木-宮浦カップリング重合における配位子効果

北見工業大学卒業論文, 2015

杉沢啓介

オスミウム触媒による末端アルキンのヒドロホウ素化: 立体選択性の因子

北見工業大学卒業論文, 2015

高橋翔

ヒドロシランを用いたロジウム触媒ケイ素化の反応機構

北見工業大学卒業論文, 2015

【共同研究】

坂上寛敏

斜里町における環境試料（下水汚泥・放流水）中の微量環境有害成分の定量に関する長期的研究
斜里町, 2014

村田美樹

美幌町における下水汚泥・放流水中の微量成分の長期モニタリングに関する研究
美幌町, 2014

南尚嗣

紋別市における下水汚泥・放流水中の有害微量成分の定量に関する長期的研究
紋別市, 2014

南尚嗣

北見市における下水汚泥及び放流水のモニタリング調査研究
北見市企業局, 2014

【その他】

NPO 法人日本 VOC 測定協会（高井和紀ほか）

室内 VOC 測定結果報告書

日本 VOC 測定協会, 日本 VOC 測定協会資料, 74 件分, 2014

平成 26 年度 核磁気共鳴分光分析装置を用いて得られた研究成果一覧

【学会発表】

瀧澤美穂、浪越毅、渡邊眞次、村田美樹

2-ヒドロシリルビフェニルの白金触媒脱水素環化反応

日本化学会北海道支部 2014 年夏季研究発表会, 2014

高田耕輔、浪越毅、渡邊眞次、村田美樹

ルテニウム触媒による脂肪族炭素-水素結合の位置選択的ケイ素化反応

第 26 回万有札幌シンポジウム, 2014

荒井亜梨沙、服部和幸

セルロース/アミン/無機塩溶液から再生される特異な無定形セルロースとその加水分解性

Polymer Preprints, Japan, **63**, 3355, 2014

杉沢啓介、浪越毅、渡邊眞次、村田美樹

オスミウム触媒による末端アルキンの Z 選択的ヒドロホウ素化

日本化学会第 95 春季年会, 2015

【博士前期課程論文】

高田耕輔

ルテニウム触媒によるアミド化合物の位置選択的 C-H 結合ケイ素化反応

北見工業大学博士前期課程論文, 2015

岡田真育

含窒素官能基を配向基として用いたルテニウム触媒による芳香族オルト位 C-H 結合ホウ素化

北見工業大学博士前期課程論文, 2015

【卒業論文】

長瀧恭平

触媒移動型鈴木-宮浦カップリング重合における配位子効果

北見工業大学卒業論文, 2015

高橋翔

ヒドロシランを用いたロジウム触媒ケイ素化の反応機構

北見工業大学卒業論文, 2015

杉沢啓介

オスミウム触媒による末端アルキンのヒドロホウ素化: 立体選択性の因子

北見工業大学卒業論文, 2015

【その他】

Kazuyuki Hattori

Recycling of Expanded Polystyrene Using Natural Solvents

Recycling, 2015

平成 26 年度 走査型電子顕微鏡および透過型電子顕微鏡を用いて得られた研究成果一覧

【研究論文】

N. Ohtsu, T. Takahara, M. Hirano, H. Arai

Effect of treatment temperature on the biocompatibility and mechanical strength of hydroxyapatite coating formed on titanium using calcium phosphate slurry

Surface and Coatings Technology, **239**, 185-190, 2014

N. Ohtsu, M. Hirano, H. Arai

Response of osteoblast-like MC3T3-E1 cells on bioactive titanium fabricated by a chemical treatment process using a calcium-phosphate slurry

Journal of Biomedical Materials Research Part A 1, **102**, 3838-3845, 2014

N. Ohtsu, W. Saito, M. Yamane

Selectable surface nitridation of titanium using focused pulsed Nd:YAG laser irradiation with nitrogen gas blow

Surface and Coatings Technology, **246**, 52-56, 2014

Kyung Ho Kim, Kazuomi Utashiro, Yoshio Abe, and Midori Kawamura

Growth of zinc oxide nanorods using various seed layer annealing temperatures and substrate materials

Int. J. Electrochem. Sci., **9**, 2080, 2014

Kyung Ho Kim, Kazuomi Utashiro, Yoshio Abe, and Midori Kawamura

Structural properties of zinc oxide nanorods grown on Al-doped zinc oxide seed layer and their applications in dye-sensitized solar cells

Materials, **7**, 2522, 2014

Masaaki Kimura, Ph.D., Akiyoshi Fuji, Ph.D., Yutaro Konno, Shinya Itoh, You Chul Kim, Ph.D.

Investigation of fracture for friction welded joint between pure nickel and pure aluminium with post-weld heat treatment

Materials and Design, **57**, 503-509, 2014

【学会発表】

N. Ohtsu, W. Saito, M. Yamane

Surface modification of titanium using laser induced nitrogen plasma

15th International Conference on Plasma Surface Engineering, 2014

N. Ohtsu, T. Kozuka, H. Arai, N. Ohtsu

Effects of electrolyte on surface chemistry and cellular response of anodized titanium
7th Vacuum and Surface Science Conference on Asia and Australia (VASSCAA-7), 2014

平賀啓二郎

SiO₂ ドープ 3Y-TZP における高速超塑性と破断
日本金属学会 2014 年秋期講演大会, 2014

清水直樹

High-Strain-Rate Superplasticity in a Tetragonal Zirconia (3Y-TZP) Doped with SiO₂ SiO₂
をドープした正方晶ジルコニア (3Y-TZP) の高速超塑性
日本 MRS2014 年次大会, 2014

印藤佑一

Fabrication of a Fine-Grained Oxide Composite using Two-Step Sintering 二段焼結を用いた微
細粒酸化物複合材料の作製
日本 MRS2014 年次大会, 2014

平賀啓二郎

高純度正方晶ジルコニアにおける高速超塑性と引張破断
高温強度と組織形成の材料科学研究会「平成 26 年度夏の学校」超塑性研究会第 155 回研究会, 2014

Satoshi Ito, Yoshio Abe, Midori Kawamura, and Kyung Ho Kim

Electrochromic properties of IrOx film prepared by reactive sputtering in O₂ and H₂O
atmosphere
7th Vacuum and Surface Science Conference of Asia and Australia, 2014

伊藤敏、阿部良夫、川村みどり、金敬鎬

H₂O ガスを用いた反応性スパッタ法による IrO_xH_y 薄膜の作製とその評価
第 75 回 応用物理学会秋季学術講演会, 2014

Kyung Ho Kim, Tomoyuki Umakoshi, Yoshio Abe, and Midori Kawamura

8. Growth of zinc oxide nanorods on Al-doped zinc oxide seed layers
The 13th International Meeting on Information Display (IMID), 2014

Masaaki Kimura, Yusuke Inui, Masahiro Kusaka and Koichi Kaizu and Akiyoshi Fuji

JOINING PHENOMENA AND TENSILE STRENGTH OF FRICTION WELDED JOINT
BETWEEN PURE ALUMINIUM AND PURE COPPER
IMPC2014-49162014, 1 月 10 日, 2014

D. Sakai, Y. Hara, K. Harada, H. Ikeda, T. Misawa, N. Ikutame, K. Kawaguchi, H. Kaiju, and J. Nishii

Selective SiO₂ Deposition Using Corona Discharge CVD on Electrically Imprinted Soda-Lime Glass

The 13th International Conference on Nanoimprint and Nanoprint Technology, 2014

鈴木健太, 木村真晃, 日下正広, 海津浩一, 富士 明良, 橋本晴美

A6063/SUS304 摩擦圧接の継手強度に及ぼす圧接条件の影響

溶接学会秋季全国大会, 2014

角地優子, 平野満大, 小俣雅嗣, 大津直史

スラリー埋没加熱処理を用いた Ag を含むアパタイト複合酸化物皮膜の抗菌持続性

日本金属学会 2015 年春季大会, 2015

乾 祐介, 木村真晃, 日下正広, 海津浩一, 富士 明良, 橋本晴美

摩擦圧接した A5052/OFC 継手の性能改善

溶接学会秋季全国大会, 2014

【博士前期課程論文】

近藤翔一

陽イオンドーピングした微細粒ジルコニアセラミックスの高速超塑性

北見工業大学博士前期課程論文, 2014

JIN ZHUGUANG

酸化亜鉛ナノロッドの構造・光学と特性に対するドーピングの影響

北見工業大学博士前期課程論文, 2015

【卒業論文】

石井克人

SiO₂分散型正方晶ジルコニアの高速超塑性特性

北見工業大学卒業論文, 2014

間宮大介

銀ドーパントを用いた酸化亜鉛ナノ構造の形態制御

北見工業大学卒業論文, 2015

【科学研究費補助金研究】

大津直史

難剥離性極薄アパタイト皮膜チタン材料製造のための新表面処理技術の確立

科学研究費補助金 基盤 (C), 2014

平成 26 年度 機能表面ナノ解析装置を用いて得られた研究成果一覧

【研究論文】

S. Komiya, K. Sakamoto, N. Ohtsu

Structural changes of anodic layer on titanium in sulfate solution as a function of anodization duration in constant current mode

Applied Surface Science, **296**, 163-168, 2014

N. Ohtsu, D. Ishikawa, S. Komiya, K. Sakamoto

Effect of phosphorous incorporation on crystallinity, morphology, and photocatalytic activity of anodic oxide layer on titanium

Thin Solid Films, **556**, 247-252, 2014

M. Hirano, T. Kozuka, Y. Asano, Y. Kakuchi, H. Arai, N. Ohtsu

Effect of sterilization and water rinsing on cell adhesion to titanium surfaces

Applied Surface Science, **311**, 498-502, 2014

N. Ohtsu, S. Komiya, K. Sakamoto, T. Kuji, F. Sumisa

Fabrication of antibacterial titanium implant using anodic oxidation technique

Materials Science Forum, **783**, 1326-1331, 2014

N. Ohtsu, T. Takahara, M. Hirano, H. Arai

Effect of treatment temperature on the biocompatibility and mechanical strength of hydroxyapatite coating formed on titanium using calcium phosphate slurry

Surface and Coatings Technology, **239**, 185-190, 2014

K. Sakamoto, K. Yokoi, A. Saito, N. Ohtsu

Photocatalytic activity of the oxide layer formed on NiTi surface through thermal oxidation process

Materials Transactions, **55**, 1332-1336, 2014

N. Ohtsu, M. Hirano, H. Arai

Response of osteoblast-like MC3T3-E1 cells on bioactive titanium fabricated by a chemical treatment process using a calcium-phosphate slurry

Journal of Biomedical Materials Research Part A 1, **102**, 3838-3845, 2014

S. Semboshi, S. Kimura, A. Iwase, N. Ohtsu

Surface hardening of age-hardenable Cu-Ti dilute alloys by plasma nitriding

Surface and Coatings Technology, **246**, 691-698, 2014

N. Ohtsu, W. Saito, M. Yamane

Selectable surface nitridation of titanium using focused pulsed Nd:YAG laser irradiation with nitrogen gas blow

Surface and Coatings Technology, **246**, 52-56, 2014

N. Ohtsu, W. Saito, M. Yamane

Thickness of titanium nitride layers formed by focused low-power pulsed Nd:YAG laser irradiation in nitrogen atmospheres

Surface and Coatings Technology, **244**, 57-62, 2014

【学会発表】

平野満大、山根美佐雄、大津直史

窒素/酸素混合ガスプラズマ処理チタン材料の表面特性および細胞適合性の評価

日本金属学会 2014 年秋季大会, 2014

坂本広太、杉西幸恵、小俣雅嗣、大津直史

熱酸化 NiTi 合金の抗菌性および生体安全性

日本金属学会 2014 年秋季大会, 2014

大津直史、小宮谷真司

硫酸塩浴チタン陽極酸化処理における通電量が皮膜特性に及ぼす影響

日本金属学会 2014 年秋季大会, 2014

小塚太朗、山根美佐雄、大津直史

大気雰囲気下でレーザー照射したチタン材料の表面特性および細胞適合性の評価

日本金属学会 2014 年秋季大会, 2014

横井健人、斎藤陽、大津直史

有機溶媒硝酸電解浴陽極酸化 TiO₂ 皮膜の光触媒特性に及ぼす電荷量の影響

日本金属学会 2014 年秋季講演大会, 2014

N. Ohtsu, W. Saito, M. Yamane

Surface modification of titanium using laser induced nitrogen plasma

15th International Conference on Plasma Surface Engineering, 2014

N. Ohtsu, T. Kozuka, H. Arai, N. Ohtsu

Effects of electrolyte on surface chemistry and cellular response of anodized titanium

7th Vacuum and Surface Science Conference on Asia and Australia (VASSCAA-7), 2014

M. Hirano, M. Yamane, N. Ohtsu

Characteristic and cellular response on titanium surface treated by nitrogen/oxygen mixed gas plasma

7th Vacuum and Surface Science Conference on Asia and Australia, 2014

N. Ohtsu, N. Tanimura, M. Hirano

Preparation of hydroxyapatite-deposited zirconium by chemical treatment process using calcium phosphate slurry

The 15th IUMRS-International Conference in Asia (IUMRS-ICA 2014), 2014

角地優子、平野満大、小俣雅嗣、大津直史

スラリー埋没加熱処理を用いた Ag を含むアパタイト複合酸化物皮膜の抗菌持続性

日本金属学会 2015 年春季大会, 2015

小塚太朗、山根美佐雄、大津直史

大気雰囲気下レーザー照射チタン材料表面における細胞増殖性及び分化特性

日本金属学会 2015 年春季大会, 2015

横井健人、齋藤陽、大津直史

有機溶媒硝酸電解浴陽極酸化 TiO_2 の皮膜特性および光触媒特性に及ぼす通電時間の影響

日本金属学会 2015 年春季大会, 2015

相楽慎吾、小塚太朗、大野智也、大津直史

ゾルゲル法による Ag 含有アパタイト被膜の作製およびその抗菌性

日本金属学会 2015 年春季大会, 2015

大津直史、杉西幸恵、平野満大、小俣雅嗣

Ni 溶出を利用した NiTi 合金への抗菌性能付与

日本金属学会 2015 年春季大会, 2015

【科学研究費補助金研究】

大津直史

難剥離性極薄アパタイト皮膜チタン材料製造のための新表面処理技術の確立

科学研究費補助金 基盤 (C) , 2014

主要設置機器名及び管理責任者一覧

機器名	設置室名	装置管理責任者
透過型電子顕微鏡 ・ H-9000NAR	透過型電子顕微鏡室	野矢 厚 (電気電子工学科)
核磁気共鳴分光分析装置 ・ ECX-400, ECA-600	核磁気共鳴装置室	服部 和幸 (バイオ環境化学科)
蛍光X線分析装置 ・ S8 TIGER	X線回折装置室	大津 直史 (機器分析センター)
X線回折装置 ・ RINT 2000, Ultima IV, D8 ADVANCE	"	" "
マトリックス支援レーザー脱離イオン化 飛行型質量分析装置 (MALDI-TOF-MS) ・ ultraflex TOF/TOF	大型質量分析装置室	堀内 淳一 (バイオ環境化学科)
ガスクロマトグラフ質量分析装置 ・ GCMS-QP5000	"	村田 美樹 (マテリアル工学科)
機能表面ナノ解析装置 ・ PHI 5000 VersaProbe	表面解析装置室 1	大津 直史 (機器分析センター)
走査型電子顕微鏡 ・ JSM-6510A, JSM-6701F	走査型電子顕微鏡室	" "
X線光電子分光分析装置	表面解析装置室 2	岡崎 文保 (バイオ環境化学科)
誘導結合プラズマ発光分析装置 ・ SPS3100HV UV	微量元素分析装置室	南 尚嗣 (マテリアル工学科)
原子吸光分析装置 ・ Z-8230, Z-8270	"	" "
イオンクロマトグラフ	"	岡崎 文保 (バイオ環境化学科)
紫外可視吸光光度分析装置 ・ UV-3100PC	"	" "
粒度分布測定装置 ・ SALD-2100	共用実験室 2	伊藤 英信 (マテリアル工学科)

編 集 後 記

本年度も無事、機器分析センター年報を刊行することができました。お忙しい中、原稿を執筆頂きました皆様に、改めてお礼申し上げます。記載内容などについてのご質問、ご意見、センターへのご要望などがございましたら、センターまでお寄せ下さい。今後のセンター運営に反映させていきたいと思えます。

当センターは、大学内の大型分析装置を集中的に管理し、効率的な共同利用をはかり、化学分析および分析技術の開発研究を通じて、本学における工学教育・研究の進展に資することを主要な目的として、共同利用が開始されました。今後も、利用者各位の教育・研究に貢献できるよう、日々の装置管理を怠ることなく進めてまいります。今後とも当センターの積極的なご利用をお願い致します。

(技術部 徳田 奨)

センター職員

センター長：堀内 淳一（併任）、0157-26-9415、horucju@mail.kitami-it.ac.jp
専任教員：大津 直史、0157-26-9563、nohtsu@mail.kitami-it.ac.jp
技術員：松田 弘喜（常駐）、0157-26-9566、hmatsuda@mail.kitami-it.ac.jp
技術員：山根美佐雄（常駐）、0157-26-9566、yamanems@mail.kitami-it.ac.jp
技術員：橋本 晴美（常駐）、0157-26-9566、hashihr@mail.kitami-it.ac.jp
技術員：徳田 奨（常駐）、0157-26-9566、tokudasu@mail.kitami-it.ac.jp
FAX：0157-26-9563（専任教員）

北見工業大学機器分析センター年報 第13号

平成27年3月31日

北見工業大学機器分析センター

発行者 堀内 淳一（センター長）

編集者 大津 直史（専任教員）

〒090-8507 北見市公園町165番地

Tel：0157-26-9563

Fax：0157-26-9563

<http://www.iac.kitami-it.ac.jp/>