

## Flow Analysis VII 円卓会議：分析化学教育におけるFIA

九州大学工学部 今任 稔彦  
筑波大学化学系 河鳶 拓治

ブラジルのピラシカバで開催されたFlow Analysis VIIの最終日（8月28日）の3時から分析化学教育におけるフローインジェクション分析についての円卓会議が行われた。この会議はJulian Tyson 教授（University of Massachusetts, Amherst, Massachusetts）の提案によるものであるが、この会議がまさか最終日に行われるとは思いもしなかったTyson 教授は28日夕刻の便で帰国の予定であったとのことで、随分と会議の時間変更にも努力されていたものの、Flow Analysis VII の目玉のひとつであったらしくついに時間の変更はなく予定通り行われた。パネラーはTyson 教授をはじめElo H. Hansen 教授（The Technical University of Denmark, Lyngby, Denmark）、Bo Karlberg 教授（University of Stockholm, Stockholm, Sweden）、Ivano G. R. Gutz 教授（University of San Paulo, San Paulo, Brazil）、Yurii A. Zolotov 教授（Russian Academy of Sciences and Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia）、Jacob F. van Staden 教授（University of Pretoria, Pretoria, South Africa）、Gary D. Christian 教授（University of Washington, Seattle, Washington, USA）それに筆者の一人河鳶（Takuji Kawashima）（University of Tsukuba, Tsukuba, Japan）の8名である。最初、JAFIA 会長の岡山大学理学部の本水昌二教授に声がかかったものの、大学院の入試とぶつかり参加することができなくなり、河鳶に白羽の矢が立ったものである。

まず、化学教育におけるFIAの日本における現状について述べよう。今年の"ぶんせき"4月号328～332頁に「分析化学教育検討委員会」中間報告が掲載されている。それは全国大学の理学部と工学部化学科における講義項目、実験項目などについての調査結果をまとめたものである。それをみると残念ながらFIAには何ら触れられてはいない。ということは講義でまったく触れないか、講義をしてもほんの少ししか触れないかのどちらかであると思われる。実験については、千葉大学工学部の小熊幸一教授（検討委員会委員長）にお伺いしたところ、岡山大学理学部、東京大学工学部、筑波大学化学系（正確には自然学類）の3大学のみがFIAを取り入れているとのことであった。

それでは本年度、3大学の学生実験において実施したFIAの内容について紹介しよう。

### a) 岡山大学理学部の例

理学部化学科2年生約40名を対象として、分析化学実験（前期、火・木14:20～17:00頃まで）の中の応用実験として7月10日以降3日間集中実験とし、午前・午後各4時間程度で6テーマのうち硝酸・亜硝酸とホウ酸の2テーマについてFIAによる実験を行った。（学生は12グループに分けられている）。硝酸イオンの亜硝酸イオンへの還元は通常銅-カドミウム還元カラムが用いられるが、同大学では研究室で開発された紫外線照射による光還元法を取り入れている。生成した亜硝酸は、スルファニルア

ミドと塩酸酸性中でジアゾニウム塩を生成し、これがN-(1-ナフチル)エチレンジアミンとカップリングし、540nmに極大吸収を有するアゾ色素を生成する反応を測定に用いた。ホウ酸の定量はこれも研究室で開発した方法を用いている。すなわち、ホウ酸は水溶液中でクロモトローブ酸と反応し蛍光を有する錯体を生成する。この蛍光を測定に利用し、微量ホウ素の定量を行うものである。ホウ素錯体の励起及び蛍光波長はそれぞれ313nmと360nmである。装置は研究室内の装置を空けて使用し、学生は検量線用の標準溶液の調製と検量線の作成、それに実試料の分析だけとし、装置の組み立ては教官や大学院学生サイドで行った。試料は河川水、水道水で、河川水は比較的大きな河川と生活排水、農業用水が流れ込んでいる河川とで採水し、その日のうちにろ過を行い、水道水は実験時に直接蛇口から採水し、実験に用いた。学生の定量結果は満足すべきものであり、身近な試料なので学生は興味をもって実験を行った。

#### b) 東京大学工学部の例

学生実験の対象学生は、応用化学科、化学生命工学科及び化学システム工学科の3学科合わせて150名であり、3～4名が1セットの装置を使用した。装置は全部で3セット用意されている。1グループはイオンクロマトグラフィーとあわせて3日間が充てられ、FIAに限ればおおよそ1.5日でこなすことになる。実験項目はTPPSと銅(II)との錯形成を利用する微量銅(II)のFIAである。酸性においてTPPSと銅(II)-TPPS錯体の吸収波長が異なることを利用するもので、測定直前に塩酸酸性にして未反応のTPPSの影響を分光学的に排除している。そのほか界面活性剤で、テーリングを抑えるなどの工夫がなされている。学生は検量線を作成し、池水、河川水、井戸水、雨水などの測定試料は各自持参して測定を行った。したがって、測定値はかなり広い範囲にわたり、また、雨水では1ppb程度の値ではあるが、ほとんどのグループの結果はばらつきの中に入ってしまうので、定量限界以下として考察するように指導している。実験では検量線と定量限界を学ばせるのも目的のひとつとしている。

#### c) 筑波大学の例

筑波大学の化学専攻の無機・分析化学実験は1学期に行われる(本学は3学期制)。そのうちいわゆる分析化学実験は水・木・金の13:45～18:00までの6週間にわたって行われるが、他の実験と平行しながらFIAの実験を行っている。その実験では3年次生52名を8グループに分けて、7～8名の学生に1セットのFIA装置を使用した。装置は2セット用意されている。実験は検量線用の標準溶液の調製と検量線の作成から始まり、最後に実試料の分析を行った。実験項目はFIAによる1,10-フェナントロリン(phen)による鉄(II)の吸光度法である。鉄(III)は塩化ヒドロキシルアンモニウムで鉄(III)に還元後、phen溶液を送液して鉄(II)-phen錯体を生成させて、このものの510nmの吸光度から全鉄を求めるものである。その際、反応は50℃で行わせ、20℃に冷却後吸光度の測定を行った。試料は、クエン酸鉄(III)を含むソフトドリンクを50～500倍に希釈したものと水道水、それに大学構内にある池の水をろ過の前に塩酸を加えたもの、ろ過後に塩酸を加えたものの両者を用いた。8グループ間の測定値の誤差はソフトドリンクで20%以内、池水のろ過前に塩酸を加えたもので17%程度であった。練習なしのぶっつけ本番実験であることやソフトドリンクの缶の違いな

どをどのように考えるかによって評価に違いがでると思われるが、如何であろうか。

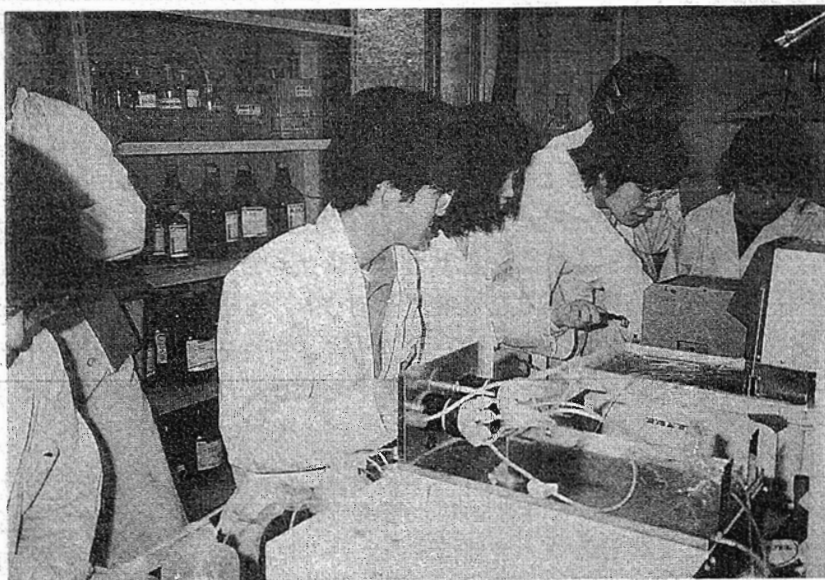


写真1 筑波大学における FIA の実験風景

現在、フローインジェクション分析研究懇談会会員は300名を超え、特別賛助会員13社、賛助会員20社を数える。FIAの装置も各社が大変立派な製品を市販している。フローインジェクション研究懇談会講演会も年に2回開かれ、分析化学討論会、分析化学会年会そのほかにおける講演数を加えるとおよそ年間100件にも達するのではないと思われる。このように、FIAがかなり普及しているにもかかわらず、学生実験にFIAを取り入れている大学はわずかに3校のみである理由は何であろうか。学生実験についていえば、従来の実験のカリキュラムの変更が急にはできないことのほか、FIAの装置を揃えることの費用の面からの困難さが挙げられよう。実際に学生実験では最低2セットの、できれば3～4セットの装置があればかなり余裕をもって行えるものの、これだけの装置を揃えるに通常の予算では無理である。学生実験にFIAを導入する一つの方策として、学生実験用の廉価な装置の開発がその効果を生み出すのではないかと考えている。

それでは各パネラーの大学の現状に入ろう。まず、Tyson教授の趣旨説明が行われた。

自動分析システムは、多くの産業においてますます重要な位置を占めるようになり、過去数年、分析の自動化に関する専門知識を持ち合わせた人材を配置するという認識が産業界において増加してきた。分析化学は、多くの大学のカリキュラムにおいて無機化学、物理化学、有機化学と並んで必須の科目として極めて重要であり、化学のみならず薬学、臨床、環境、工業分野においてもその重要性が認識されてきた。分析化学の教育課程の重点は、問題を解決するところに置かれる。ロボット工学、プロセス化学、工程

分析装置、フローシステム (FIA, SIA, セグメント式CFA)、自動化、データプロセッシング及びケモメトリックスなどのトピックスは、最近のトピックスのいくつかであり、それらは教育課程に含まれる。機器分析化学のコースにおいて、学生に対して自動化の概念の導入を行う機会がある。この自動化はフロー法を用いることによって、分析方法における経済効果を伴う。これらの概念は、多くの研究室においてルーチン分析として広く利用されている溶液の吸光光度法、イオン選択性電極及び原子吸光光度法などの実習を通して説明される。機器による分離は、フロー法に基づく分析法であること、そしてその一般的な原理の多くがHPLC、GLC及びCZEにも適用できることを見逃してはならない。フローインジェクション法に基づく実験において、学生は完全に組み立てられた機器を用いて解説書の指示通りに実験するよりも、適当な部品からマニホールドを組み立てて行うほうがよい。円卓会議のパネラーは、それぞれの大学の化学のカリキュラムの中に広くフローインジェクション法の手法を取り入れた教育を行っている。これから各パネラーにそれぞれの状況を紹介していただきます。

ということでパネラーの説明が始まった。しかし、各パネラーは持ち時間10分不足の間に盛り沢山の内容を紹介したために、残念ながら十分にその内容を把握することはできなかった。そこで著者の一人今任は各パネラーに発表の内容について再度問い合わせを行い、返事のあったものについてここに紹介する。なお、Christian教授は、別の雑誌に円卓会議の原稿を書かれると聞いているので、そちらをご覧ください。

Hansen教授は、同大学の化学教室のカリキュラムにおけるFIAの位置づけについて述べた。講義としては、溶媒抽出、クロマトグラフィ、電気化学的及び光学的方法論などの種々の分析化学概念を含む機器分析化学の一部として、70分間28回の講義の中で、FIA法を自動分析法として位置づけている。この授業を通して、種々の検出技術の議論から、フローインジェクション分析法の応用性や特異性を認識させている。したがって、たとえば生物発光や化学発光などの特異な検出手法に関連して正確で再現性の良い試料の調製を行う場合、あるいはひ濁法などを用いる場合、あるいはあまり安定でない化学種を通して構成成分を定量する場合、さらにはあるいは予備濃縮やマトリックスの除去、速度論的識別などの検出以前のオンラインでの試料操作をする場合、フローインジェクション分析法は理想的な手段と認識している。

講義は、いくつか選択された分析化学技術の実験に引き続き行われており、実験のコースは全日を使って3週間にわたって行われている。2日で1テーマの実験が、7または8テーマ行われている。そのうち1テーマはフローインジェクション分析法に関するもので、2テーマがフローインジェクション法を含んだテーマである。具体的には、モリブデンブルー法によるリンのフローインジェクション分析法とカドミウム還元カラムを用いる硝酸塩のフローインジェクション分析法である。ここでは、フローインジェクション分析法のガイドラインと個々の操作の基本的、理論的情報が与えられるが、装置の組立は学生自身に行わせている。他の2テーマについては、水素化物発生法と原子吸光光度法を利用するヒ素(III)の定量とカルシウムイオン選択性電極への応用である。

Karlberg教授は、所属するストックホルム大学におけるフロー分析法の教育の実状とその重要性を指摘した。

ストックホルム大学の分析化学の教育は3段階に分かれている。分析化学基礎コースでは、フローインジェクション分析法や連続流れ分析法など6つの講義がある。そのうち一つの実験では moist snuff (一種のチューインタバコ) の中の亜硝酸の測定を行わせている。これはカドミウム還元カラムを使う方法である。分析化学上級コース(アドバンスコース)ではストップフロー、マーキングゾーン法、ヒドロダイナミック注入法、溶媒抽出などのアドバンス FIA に関する4つの講義が行われている。そのうち実験としては、環境水中のアンモニアの分析を行わせている。試料は学生に大学の近くのクリークの水を採取させている。ケモメトリックス基礎コースでは、FIA システムのシンプレックス最適化の実験を行わせている。この実験で重要なことは、正確な応答関数、ピーク高さ及びピーク幅を選択することである。

ブラジルサンパウロ大学の Gutz 教授は、フローインジェクション分析法の分析化学教育上の利点とサンパウロ大学におけるカリキュラムとその実施状況について述べた。

流れ分析法は分析化学の中において、合理的で柔軟な生産性の高い機能を持つ素晴らしい方法である。この方法は、試料採取、試料調製から自動解析と分析の最適化までもが可能である。学生に一つの分析法の妨害について調査させ、取得したデータを評価させることは、実験上のパラメータの影響を調べさせる一つの効果的な方法である。学生が最初に遭遇する物理的、化学的現象、たとえば、錯形成、沈殿、抽出、濃縮、透析などや検出器として用いるトランスデューサの操作法に対して方法を選択する必要がある。流れ分析法の本質的な原理は非常に貴重なので、その原理は化学、薬学あるいは化学工学の学部学生の教育の基礎として教えるべきである。流れ分析法の特別な訓練は、大学院生のレベルでも望まれているにもかかわらず、必修ではない。というのは、必要とされている知識やよい例が、すでにカリキュラムの中にある基礎的または応用的な科目が扱われるときに与えることができるからである。これに関して、Hans Maalissa は次のように述べている。「しばしば行われているように問題を道具にあわせるのではなく、道具を問題にあわせることが絶対的に必要である。(Fresenius J. Anal Chem., 337, 159 (1990))

1996年に開催されたユーロアナリシスにおいて、Valcarcel 教授を含む17名の参加者らによって分析化学におけるユーロカリキュラムについて議論されている。この中では、大学院生及びその修了生のレベルに対して、増加しつつある自由度とともに上級の研究に進むためには基礎学力をしっかりとつけておくことが強く望まれている。全392時間のうち、28時間を一般的科目に、168時間を化学分析に、154時間を物理分析に、残りの42時間をコンピュータに基礎をおく分析化学に充てることが推奨されている。(Anal. Chem., 66, 96A (1994))

Kellner が学部学生教育に対してユーロカリキュラムがどのように実行されているかを知るために行ったアンケート結果が Fresenius J. Anal. Chem., 357, 197 (1997) に示されている。「実行されている」とするもの39に対して「実行されていない」とするものが102であった。電気分析化学、分子スペクトル、分離技術などそれぞれの項目についても実行の程度が示されている。

一方、サンパウロ大学においては、流れ分析法のカリキュラムへの導入については以





写真2 円卓会議におけるパネラー：右よりChristian 教授、Gutz 教授、Zolotov 教授、Hansen 教授、van Staden 教授、Karlberg 教授、河鳶

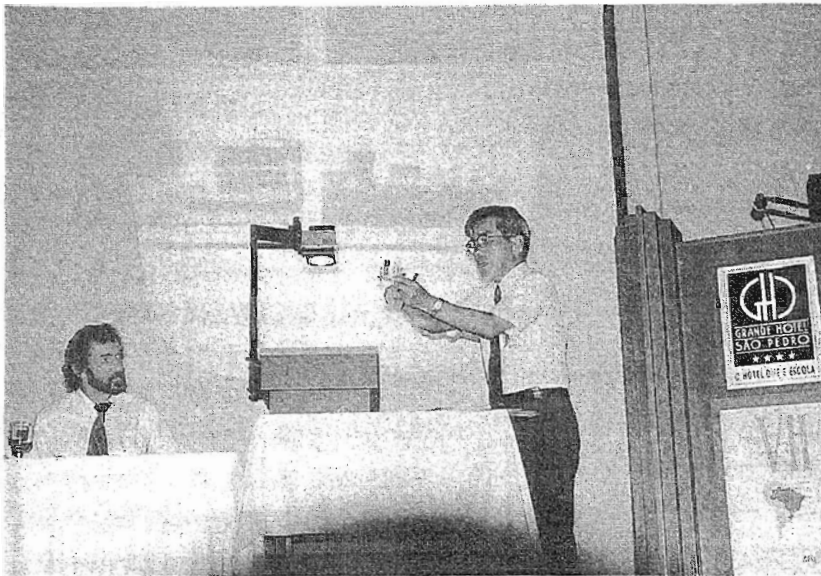


写真3 Tyson 教授と河鳶（試作品の説明中）

下のような。すなわち、化学の学部学生に対する分析化学の講義が半年間を1コマとして3コマ充てられている。第7学期目に行われる3番目の講義は、機器分析化学であり、1週間のうち2時間の理論と8時間の学生実験が行われる。その学生実験にはグループごとに短いプロジェクトの開発が課せられている。この科目の中では流れ分析法は2時間の特別講義と4時間の学生実験が課せられ、常にいくつかの流れ分析法のプロジェクトが含まれている。薬学部などの他の学生に対しては、分析化学の講義は2コマ用意されている。プロジェクト開発は含まれていないが、流れ分析に関する1つの講義と1つの実験が含まれている。他の多くの学生に対しては、化学入門の中に流れ分析が履修される。

本年実施した機器分析化学の12のテーマのうち、流れ分析法の実験は以下の4つである。

1. 海水中のリンの定量。手分析法と分節フロー法との比較
2. 野菜組織とクラーク電極を用いるバイオセンサによるジフェノールのフローインジェクション分析
3. クロム酸銀カラムと吸光光度検出器を利用する塩化物イオンのフローインジェクション分析
4. フルーツジュース中のアスコルビン酸の定量における吸光光度法とアンペロメトリーとの比較

南アフリカのプレトリア大学のvan Staden 教授は、同大学の化学科における分析化学のカリキュラムについて説明するとともに、化学教育における流れ分析やプロセス分析の役割について述べた。そのなかで、ここ数年の間に産業界では自動化に対する特殊な知識を持つ人々への意識が増大している点を強調している。したがって、大学が最新の分析機器を使える学生を育成するだけでなく、化学の知識、特に湿式分析化学の知識を持ち、問題を解決する能力を持つ学生を育成することが重要になっている。そこで、同大学の化学科においてもケモメトリックスやデータ処理、自動化、ロボット、プロセス分析などのトピックをカリキュラムの中に取り入れている。学部学生の各年次ごとの分析化学に関連するカリキュラムの内容について紹介された。

1年次は基礎的、基本的な化学の原理を学ぶことから始められる。2年次には26回の分析化学の講義があり、半分は酸・塩基平衡、残りは酸化還元平衡を含む電気分析である。学生実験は6時間7回行われ、中和滴定、酸化還元滴定及び紫外・可視吸光分析である。3年次の26回の講義の中でケモメトリックス、分析化学及び化学分析の3種類の科目が用意されており、いずれも6時間7回の実験あるいは実習が並立している。ケモメトリックスではデータの統計処理、回帰分析、実験計画、実験条件の最適化およびシュミレーションなどであり、コンピュータを用いる実習が行われている。分析化学では、5回の錯形成平衡、7回の溶媒抽出、イオン交換およびクロマトグラフ法、7回の原子吸光光度法などの分光分析、7回の電気分析が講義されている。学生実験では、炎光分析、溶媒抽出、電量重量分析、電位差分析、ポーラログラフィー、キレート滴定、ガスクロマトグラフ法の7テーマの実験が行われている。流れ分析法は化学分析の中で教育されている。7回の自動化と自動プロセスコントロールの講義内容は連続流れ分析

や空気分節式の流れ分析及びフローインジェクション分析法である。5回の錯形成反応の応用では溶媒抽出、錯平衡定数や錯体組成の決定の講義が行われている。6回の紫外・可視の吸光光度分析及びこれによる定量分析、残りの8回で蛍光X線分析法が講義されている。4年次では全20日間の上級分析化学の講義が行われ、そのうち8日間はイオン電極やパルスポーラログラフ法などの上級電気化学、5日間はICPなど上級原子発光分析、7日間はGC、HPLC、ICなどの分離技術である。また4年次には15日間の連続流れ分析法とプロセス分析の講義が用意されている。ここでは、FIA、SIA及びSFIA法の基礎、基本的要素と組立、実験技術、検出器、コンピュータとのインターフェイス、データ処理及びコンピュータによる制御が含まれている。さらに4年次には15日間の質量分析とGC、HPLCなどの他の技術との関連についての講義がある。

河原は初めに述べた現状を踏まえて原稿を作成していたものの、各パネラーが皆10分間程度で話を終えていることから、急遽原稿をはしおって次のような紹介をするにとどまった。まず、ぶんせき誌のデータを示し、わずかに3大学で実験にFIAを取り入れていることとその内容（学生数、反応の原理、マニホールド、フローパターン、実試料の分析結果など）を紹介した。装置として日立、東京化成工業、サヌキ工業の3社の製品を紹介し（ブラジルに発つ前に、各社の製品のOHPの作成をお願いしていたものの3社のみOHPしか入手できなかった）、学生実験用の製品が開発されれば今よりもっと多くの大学でFIAが取り入れられるのではないかと提案を行った。その1例として電気化学計器のORP電極を利用するシアン化物イオン測定のアイディアを紹介した。

（なお、このアイディアはTalantaに投稿中とのことである。）内容をすでにご存知のChristian教授が関心を示し、ご自分の説明のなかで河原があとで現物を見せるが、製品の実用化は重要なことであると述べられていた。この学生実験用の装置の開発についても各社にアイディアの提供をお願いしたものの、1社だけのアイディアであったことは残念であった。

Tyson教授が途中で退席し、Christian教授がそのあとの座長を引き受けての慌ただしい会議であったが、各国の現状がわかり有意義な会議であった。また、大勢の聴衆が参加し熱心に質問をしていたが、教育への関心の高さを窺わせた。

この円卓会議が最終日で、われわれの帰国のためには、特別にバスを出してもらわないと間に合わないのでそのむね依頼した。応じた事務局の女性の答えは「早めに帰れば間に合います」。「私がパネラーの一人なので帰れないのですが」。「それじゃ話は別だ」。というわけで大勢の聴衆は最終日のパーティに参加し、我々はがら空きのバスにスペインのValcarcel教授の一行と共にサンパウロ空港に向かった。

最後に、円卓会議のための資料をお送り頂いた、岡山大学理学部の大島光子氏、東京大学大学院工学系研究科応用化学専攻の北森武彦氏、日立製作所、東京化成工業、サヌキ工業の関係各位に感謝する。また、分析化学教育検討委員会からは資料のOHPによる提示の許可を頂いた。ここに謝意を表する。