技術論文

ものづくり教育を指向した簡易比色計及び電位差計キットの開発

鈴木 保任^{®1}, 高橋 徹², 高柳 俊夫³, 本水 昌二³, 川久保 進¹

高校生あるいは大学生を対象として、分析機器の組立てを通じてものづくりを体験するとともに、完成した機器が実際の分析に応用できる性能を有するようなキットの開発を目的として、発光ダイオード (LED) を光源とする比色計と、イオン選択性電極と組み合わせて使用できる電位差計を開発した。いずれも短時間 (2 時間以内) かつ安価 (1 万円以内) で製作できるよう回路を簡略化した。試作した装置を用いて組み立て性と分析性能を評価し、プリント基板を製作した。これらを実際に高校生、高校教員、及び大学生の実習に用いたところ、ほぼ全数が実習時間内に完成し、実用的な性能を有していることを確認できた。

1 緒 言

近年、様々な分野において市販製品の性能向上や低価格化が著しく、自らが必要とする物を製作して利用するという、いわゆる「ものづくり」を体験する機会が少なくなっている。化学の分野においては、物質の合成やガラス細工など、物を作る機会はしばしばあるものの、分析装置を自分で組み立てて測定に供することはほとんどなくなっているようである。

自分で分析装置を組み立て、それを用いて試料を分析することは、装置の構造や原理の理解に役立つ。著者らは種々の簡易な分析装置を開発してきたが¹⁾²⁾、これらは小型、安価でありながら実用的な性能を有しており、実際に学部生向けの分析化学や生命工学の実験において利用している。しかし、生徒や学生が組み立てることを考慮したものではないため、「ものづくり」の教材として利用するのは困難である。

一方、環境への関心を高める試みとして、簡易分析法であるパケットテスト³⁾を利用した河川の一斉分析が広く行われている⁴⁾。一回の分析に掛かる費用が非常に安価であるのが特長であるが、目視法であるために測定値に個人差を生じる可能性や、中間の値を正確に得ることは困難である。

そこで本研究では、電子工作初心者でも簡単に組み立てられ、ある程度の台数を用意できるよう、部品点数を大幅に削減した安価な 2 種類の分析装置、発光ダイオード

(LED) を光源として用いる比色計と、イオン選択性電極と組み合わせて用いる電位差計のキットを開発した。製作後は実際の分析に利用できるよう、実用的な性能を有することも目的とし、試作機において組立て性及び分析性能を評価した後、高校生、高校教員及び大学 1 年生の実習に適用した。

2 実 験

2.1 装 置

開発した比色計のブロック図及び外観を Fig. 1 に示す。基本的な構造は既報⁵⁾と同様に、赤、緑、青色の 3 色の LED が一体となった RGB LED (日亜化学製 NSTM515S, 発光波長 630, 530, 470 nm) を逐次点灯し、試料を透過した光強度と同時に光源光強度をそれぞれのフォトダイオード (PD, 浜松ホトニクス, S2386-18K) で測定して光源光強度の変動を補正するようにしている。部品点数の低減を目的として、制御に用いるコントローラーを従来のルネサステクノロジ製 H8/3664F から Cypress 製コントローラー, PSoC CY8C27443-24PXI (ROM 16 kB, RAM 512 B, クロック 24 MHz) に変更した。PSoC の内部には複数のデジタルブロックとアナログブロックと呼ばれる機能ブロックがあり、用途に応じてそれらを組み合わせて、増幅器、アナログ-デジタル (A/D) 変換器、タイマー、シリアル通信機能など、任意の機能をプログラムにより作り込むことができる⁶⁾。そのため、従来⁴⁾と比較して増幅器の一部と A/D 変換器を削減することができた。PD の信号を増幅するオペアンプには National Semiconductor 製 LMC662 (2 チャンネル入力) を、PC にデータを送信するためにシリアル-USB 変換器として Future Technology Devices International 製 FT232RL、吸光度表示のために Sunlike 製液晶表示器 (LCD), SC1602B*B を用いた。電源は 9 V 積層乾電池あるいは 6 ~

¹ 山梨大学大学院医学工学総合研究部工学学域: 400-8511 山梨県甲府市武田 4-3-11

² 山梨大学工学部応用化学科: 400-8511 山梨県甲府市武田 4-3-11

³ 岡山大学大学院自然科学研究科機能分子化学専攻: 700-8530 岡山県岡山市津島中 3-1-1

(b)

Fig. 1 (a) Schematic diagram of the colorimeter and (b) its picture

9 VのACアダプタを使用し、National Semiconductor 製電圧レギュレーター LM2940CT-5.0により5 Vに降圧した。プログラムの開発にはCypress製の開発環境PSoC Designer ver. 4.4及びImageCraft製CコンパイラをWindows XP上で使用し、コンパイル後Cypress製PSoC mini programmerを用いてPSoCコントローラーに転送した。本比色計は一般的な10 mmセルを使用し、630, 530, 470 nmの各吸光度を1秒に1度測定してLCDに表示するとともに、外部のPCに転送することができる。外形は120×90×70 mm、質量は300 gと小型軽量である。なお、比較のため島津製作所製分光光度計UV-160A及びSHI製ICP発光分光分析装置SPS1500Sを用いた。

一方、電位差計のブロック図と外観をFig. 2に示す。コントローラーには比色計と同様、PSoCを用いた。イオン選択性電極と参照極間の電位差を増幅する回路と、コントローラーが負電圧を入力できないことからこれをオフセットするための加算回路をNational Semiconductor製LMC660(4チャンネル入力)で構成した。液晶表示器及び電圧レギュレーターについても比色計と同様の物を用いた。また、-5 VはNational Semiconductor製チャージポンプLM2662を用い、+5 Vから生成した。本電位差計は1秒に2回電位差を測定し、LCDに表示する。外形及び質量は比色計と同等である。評価用として、秋月電子で購入したpH電極、PE-2を用いた。また、比較のため堀場製作所製pHメーター、F-14を用いた。

2・2 試薬及び操作

試薬は、いずれも和光純薬製試薬特級を用いた。

比色計の評価には、酸性メチルオレンジ溶液を用いた。メチルオレンジ0.327 gを水100 cm³に溶解して0.100 mmol dm⁻³とし、0.25 mol dm⁻³硝酸で適宜希釈して0～0.05 mmol dm⁻³の酸性メチルオレンジ溶液を得た。これらの溶液の吸光度を比色計の緑色LED及び分光光度計(530 nm)により測定して検量線を作成した。

比色計による鉄の定量においては、5 cm³メスフラスコに、0.10 mol dm⁻³硝酸酸性とした後孔径0.45 µmの混合セルロースメンブレンフィルターで汙過した河川水試料2.0 cm³あるいは10 mg dm⁻³(0.1 mol dm⁻³硝酸酸性)鉄標準溶液を0～2.0 cm³採り、0.2% 1,10-フェナントリン溶液0.4 cm³、1%塩化ヒドロキシアンモニウム溶液0.4 cm³、及び2.5 mol dm⁻³酢酸ナトリウム溶液1 cm³を順次添加して発色させ、水で標線まで希釈した。この溶液の吸光度を比色計の緑色LED及び分光光度計(530 nm)により測定した。また、ICP発光分析装置(測定波長259.940 nm、高周波出力1.2 kW)により得られた定量結果と比較した。

電位差計の評価には、濃硝酸及び水酸化ナトリウム溶液

を適宜希釈してpH 0.8～13の溶液を調製し、本電位差計とpH電極を用いて得られた電位と市販のpHメーターにより得られたpHの値との相関を求めた。

3 結果と考察

3・1 試作機による評価

3・1・1 比色計の評価 酸性メチルオレンジ溶液(0～0.050 mmol dm⁻³)を用いて、本比色計と分光光度計により検量線を作成し、比較した。得られた検量線の式は、それぞれ $Abs = 21C_{MO} + 5 \times 10^{-3}$ ($r = 0.999$)及び $Abs = 38C_{MO} + 7 \times 10^{-3}$ ($r = 0.999$)となった。ここで、 Abs は530 nmにおける吸光度、 C_{MO} は酸性メチルオレンジ溶液の濃度(mmol dm⁻³)である。分光光度計と比較し、検量線の傾きは約1/2となり、直線範囲も0～0.025 mmol dm⁻³、吸光度として0～0.5程度までであった。これは恐らく、光学系及び筐体^{きょう}が単純な構造であるために散乱光や外来光の強度が大きいことと、LEDの発光波長の半値幅が約40 nmと広いことが原因だと考えられる。しかしながら、繰り返し測定時の吸光度の標準偏差($n = 5$)は0.002以下であり、良好であった。そのため、必要に応じて試料を希釈すれば、実際の測定に大きな影響はない。同様に鉄の検量線を作成したところ、本比色計では $Abs = 8.67 \times 10^{-2} C_{Fe} - 9.2 \times 10^{-3}$ ($r = 0.999$)、分光光度計では $Abs = 1.56 \times 10^{-1} C_{Fe} - 2.8 \times 10^{-3}$ ($r = 0.999$)が得られた。ここで、 C_{Fe} は鉄の濃度(mg dm⁻³)である。感度はやはり半分程度であったものの、直線性は0～4 mg dm⁻³の範囲内では良好であり、吸光度の標準偏差も0.002以内($n = 5$)であった。

3・1・2 電位差計の評価 種々のpHの溶液を電位差計及び市販のpHメーターで測定し、その相関を求めた。結果をFig. 3に示す。検量線の式は $Pot = 60.0 \text{ pH} + 437$ ($r = 0.998$)となった。ここで、 Pot は電位差計の表示値(mV)である。測定値のばらつきが若干大きいものの、傾きは60 mV/pHと理論値にはほぼ一致し、市販pHメーターの測定値との相関は良好であった。

3・1・3 実習への応用 以上の評価の結果、実習に用いることが可能であると判断し、基板及び筐体を製作した。基板には部品番号等を印刷し、組立時に取り付けミスを少なくするようにした。比色計用の筐体は黒色アルマイト処理により、散乱光の影響を小さくした。

岡山大学主催のサイエンスパートナーシッププログラム(SPP)「身近な環境を調べてみよう」においては、高校生15名、高校教員15名を対象とし、比色計及び電位差計をそれぞれ21台製作した。講師2名と学生アルバイト5名が組立を指導、補助し、製作に要した時間は比色計が2時間、電位差計が1.5時間程度であった。これは部品点数の差による。部品の付け間違い等により動作しない物が数台あり、そのうち2台については修復できなかったが、それ

Fig. 2 (a) Schematic diagram of the potentiometer and (b) its picture

以外はすべて正常に動作することができた。参加者の高校において、本実習後アミラーゼの最適 pH を求めるのにこの比色計が用いられた。

山梨大学主催の「一日体験化学教室」においては、高校生 4 名を対象とし、講師 1 名とアルバイト学生 1 名の指導

により比色計の組立と河川水中の鉄の定量を試みた。少人数であることと、1 名はんだ付けが初めてという生徒がいたため、部品を一つずつ取り付けるときに進度を合わせるようにしたが、それでも 2 時間で完成した。製作した比色計で河川水試料中の鉄を定量したところ、それぞれ 0.65,

Fig. 3 Correlation between the pH determined by commercial pH meter and the potential measured by this potentiometer

0.70, 0.83, 0.90 mg dm⁻³ という定量値が得られ, この値は ICP 発光分析装置で得られた 0.75 mg dm⁻³ と比較的よく一致した. ばらつきが大きいのは操作に不慣れなことで, 樹脂製の使い捨てセルを用いたため, セルホルダーにきちんと固定できなかったことが原因であると思われる.

山梨大学工学部応用化学科 1 年次生に開講している「ものづくり入門ゼミ」において, 電位差計キットの組立実習を行った. 5 名で 2 台を製作したためかえって時間が掛かったが, 2 時間半程度で完成した. 評価と同様に pH 電極による測定を行ったところ, 検量線の式は $Pot = 61.5 \text{ pH} + 440$ ($r = 0.999$) となり, 良好な性能が得られた.

4 結 言

いずれの装置についても, 短時間で組み立てることができ, ある程度実用的な性能を有するという当初の目的を達成することができた. しかし, ハードウェアのより一層の

簡略化や, ソフトウェアの更新による性能向上が必要である. また, アプリケーションの開発などを進める必要がある. 安価なソレノイドポンプを利用することで⁷⁾, フローインジェクション分析に展開することを検討中で, 現在簡便なポンプコントローラーを開発している. 更に, テキストを充実することにより, 電子回路やソフトウェア開発の入門を含めたコースにすることも可能であろう. 一方, 基板や筐体は外注により準備することができたが, スイッチ等と基板を接続するハーネスやコネクタの圧着及びはんだ付け作業, 1 台ごとに部品を小分けして梱包する作業など, 付随する準備に多くの時間が必要であった. 今後, ハードウェアの改良が一段落した後, キットとして市販できるようになれば, より大人数での実習にも対応できるようになると考える.

謝 辞

本研究における教材開発及び実習の実施にあたっては, (独)科学技術振興機構サイエンスパートナーシッププロジェクト (教大 2006 及び講 B 大 2007) の支援を受けた. 感謝申し上げる.

文 献

- 1) 鈴木保任, 伊藤隆之, 深沢二夫, 川久保進, 岩附正明: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **53**, 1303 (2004).
- 2) 鈴木保任, 伊藤隆之, 深沢二夫, 川久保進, 岩附正明: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **54**, 291 (2005).
- 3) 岡内完治: “だれでもできるバックテストで環境しらべ”, (2000), (合同出版).
- 4) 全国水環境マップ実行委員会: “身近な水環境の全国一斉調査集計結果概要”, (2007).
- 5) Y. Suzuki, T. Aruga, M. Kuwahara, M. Kitamura, T. Kuwabara, S. Kawakubo, M. Iwatsuki: *Anal. Sci.*, **20**, 975 (2004).
- 6) 桑野雅彦: “はじめてのPSoCマイコン”, (2004), (CQ出版).
- 7) 城市康隆, Narong Lenghor, 高柳俊夫, 大島光子, 本水昌二, 浦 信夫: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **55**, 707 (2006).

Simple Kits of Colorimeter and Potentiometer for High School and Undergraduate Student Education

Yasutada SUZUKI¹, Toru TAKAHASHI², Toshio TAKAYANAGI³, Shoji MOTOMIZU³ and Susumu KAWAKUBO¹

¹ Division of Engineering, Interdisciplinary Graduate School of Medical and Engineering, University of Yamanashi, 4-3-11, Takeda, Kofu-shi, Yamanashi 400-8511

² Faculty of Engineering, University of Yamanashi, 4-3-11, Takeda, Kofu-shi, Yamanashi 400-8511

³ Graduate School of Natural Science and Technology, Okayama University, 3-1-1, Tsushimanaka, Okayama-shi, Okayama 700-8530

(Received 25 October 2009, Accepted 7 December 2009)

Kits for an LED-base colorimeter and a potentiometer for ion-selective electrodes, dedicated to high school or undergraduate student experiments, have been developed. These kits are intended not only to provide experience chemical analysis, but also for manufacturing analytical instruments for themselves. A micro-controller was used to simplify the electronic circuit, to reduce costs, and to provide practical analytical performance to those kits. Both kits can be built within 2 hours and at expenses of less than 10 thousand yen. After the time and easiness for assembly and the analytical performance were evaluated with prototypes, print circuit boards for them were manufactured. These kits were used in lectures for high school students, high school teachers and undergraduate students. Almost all students were able to complete the kit within a given time, and could apply it to analytical experiments.

Keywords : LED-base colorimeter ; potentiometer ; student experiment.