

日本大学工学部

一般教育教室彙報

第 115 号

目次

— 論文 —

二官能性キレート剤を用いる前濃縮のための新たな戦略：1-(ジチオカルボキシ)-プロリンを用いた微量重金属類の抽出 / 逆抽出系の基礎的検討 村上 雅彦 1

— 研究ノート —

終点判定を伴う容量分析のオンライン実験 岡田 真紀, 石見 勝洋, 村上 雅彦 11

— 研究動向一覧表 — 19

— 博士論文の概要 — 25

— 重点配分の概要 — 27

2024年10月

二官能性キレート剤を用いる前濃縮のための新たな戦略：1-(ジチオカルボキシ)-プロリンを用いた微量重金属類の抽出 / 逆抽出系の基礎的検討

村上 雅彦

(令和6年7月17日受理)

Novel Strategy to Improve Preconcentration Efficiency by Using Bifunctional Extractant:
Application of 1- (Dithiocarboxy) proline for Preconcentration of Trace Elements
by Extraction / Elution

By Masahiko MURAKAMI

(Accepted July 17, 2024)

1 緒言

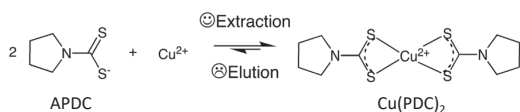
微量元素定量の際の前濃縮・マトリックス（妨害となる主成分）分離のための有用な方法として、試料中の目的金属イオンを液-液抽出または固相抽出により別の媒質に捕集し、分離濃縮する方法が用いられている¹⁾。微量～超微量元素の定量法として現在主流となっている各種原子分光法では、有機溶媒の導入が可能であるフレイム原子吸光法を除き、一般に測定試料は水溶液の状態を導入することが望ましいことから、抽出・捕集した目的元素を何らかの方法で水系の溶離液中に回収する逆抽出 / 溶離が必要となる。また、その過程でより少量の溶離液に回収できればより高倍率での濃縮が可能となるため、逆抽出のプロセスは高度な濃縮システムを構築する上での一

つの鍵となる。

従来の抽出 / 逆抽出系では、媒質への抽出のための化学反応（酸塩基、錯生成、吸着分配など）の平衡を pH 等の条件で制御し、逆抽出時に反応の進行を逆転させる方法が一般的である。しかしながら、この方法は本質的なトレードオフを含んでおり、このことは前濃縮システムの更なる効率化を妨げる要因の一つとなる。目的元素のキレート生成を利用した抽出・捕集法を例に挙げると、抽出時にはキレート化合物を生成させるが、逆抽出では抽出 / 捕集した金属キレートに酸により解離または分解させて金属イオンを溶出・回収する方法が取られている。この場合、「安定なキレートを形成する元素ほど抽出には有利である一方、解離しにくい逆抽出が困難」となり、安定な元素ほど溶離に必要な液量が増え

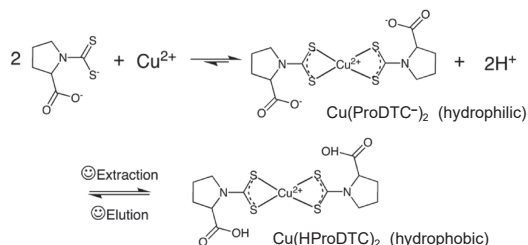
て（用いられる試薬濃度には限界があるため）十分な濃縮率が得られ難いことになる。

例えば、この用途で広く用いられている1-ピロリジンジチオカルバミン酸アンモニウム（APDC）との間で非常に安定な無電荷キレート錯体を形成する Cu^{2+} イオンは、6 M を超える塩酸酸性溶液中のような強酸性領域からでも定量的に有機相に抽出することが可能である^{2,5)}。しかしその一方で、酸を用いて H^+ との置換により水溶液中に Cu^{2+} イオンを逆抽出することは困難となる。そのため、逆抽出には高濃度の酸を多量に用いることが必要で、濃縮率を上げることは難しい（Scheme 1）。この問題を避けるためには、抽出のための反応機構と溶離のための反応機構を互いに独立させる必要がある。



Scheme 1 APDC による Cu^{2+} イオンの抽出・逆抽出

そこで、抽出/逆抽出系における濃縮効率の向上を目的に、1-(ジチオカルボキシ)プロリン（または2-カルボキシ-1-ピロリジンジチオカルバミン酸、ProDTC）を二官能性抽出剤として用いる方法を試みた。ProDTCは、ジチオカルバミン酸系のキレート剤として広く用いられているAPDCの誘導体で、これを金属イオン抽出に応用した事例は殆ど見られないが、APDCと同様に、 $-\text{CS}_2^-$ 基を介してアルカリ金属元素およびアルカリ土類金属元素を除く多くの金属元素と安定なキレートを形成することが期待される。



Scheme 2 ProDTC による Cu^{2+} イオンの抽出・逆抽出

また、一般に酸性溶液中で分解されやすいジチオカルバミン酸類の中で、N原子が飽和環状構造に含まれるAPDCは、N原子上の非共有電子対周りの立体障害が少ないことから分子内水素結合が形成されやすく、酸性下で特異的に高い安定性を示すことが報告されており^{6,7)}、同様の構造を持つProDTCにも同様の特性が期待される。このことから、ProDTCはAPDC同様、強酸性下での金属イオン抽出にも有効であると考えられる。

一方、ProDTCはキレート部位（ $-\text{CS}_2^-$ 基）とは独立したカルボキシ基を有する、二官能性の試薬である特徴を持つ。そのため、Scheme 2に示すように、プロリン上のカルボキシ基の pK_a より低い pH では無電荷で疎水性の金属- $(\text{HProDTC})_n$ キレートを生成するが、このカルボキシ基を脱プロトン化することによりイオン化して親水性を発現させることで、金属キレートの安定性とは無関係に水系の溶離液中に逆抽出できると考えられる。これにより、従来の酸による逆抽出が困難である非常に安定なキレートを生成する元素も、容易かつ迅速に少量の溶離液に回収することができ、高い濃縮率の実現が期待される。また、親水性の発現が元素によって大きく異なるキレー

ト生成能とは無関係に制御できるため、元素の種類によらずほぼ一斉に逆抽出でき、上記と併せてより高効率な濃縮分離の実現への寄与が期待される。

以上の新たな戦略に基づく新規抽出-逆抽出系の確立を目的に、ProDTCを合成してこれを用いた種々の金属イオンの抽出・逆抽出の基礎的条件・挙動について検討を行った。目的元素としては、ジチオカルバミン酸系キレート剤と特異的に安定なキレートを形成することから、この系での効率的な前濃縮が困難であった As^{3+} , Bi^{3+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} および Pd^{2+} を選び、従来法との比較を交えて本法の有効性について検討した。

2 実験

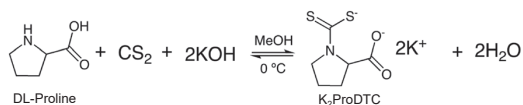
2.1 試薬

試薬は全て市販の特級相当品または最高グレードのものを精製せずに用い、純水はメルクミリポア社製超純水製造装置 Direct-Q UV を用いて得られた抵抗値 18 M Ω 以下のものを用いた。各金属標準溶液は、関東化学(株)製原子吸光用 1000 ppm 標準溶液を、純水で適宜希釈して用いた。

2.2 操作

K₂ProDTC の合成

1-(ジチオカルボキシ)プロリンジカリウム (K₂ProDTC) は、文献⁸⁾を参考に以下の方法で合成した (Scheme 3); 無水メタノール 20 mL に KOH 約 10 g および DL-プロリン 5.0 g を溶解し、氷冷・攪拌しながら CS₂ 約 5 mL を滴下しながら 3 時間反応させた。



Scheme 3 K₂ProDTC の合成

得られた反応液を約 150 mL のアセトン中に注ぎ、析出した白色の粗結晶を吸引ろ過により回収し、アセトンで再結晶したのち真空中で乾燥した。収量は 5.4 g、収率は約 48%であった。

測定

紫外可視 (UV-Vis) 吸収スペクトルの測定には、光路長 1 cm 石英製セルを装備した日本分光(株)社製 V-630 紫外可視分光光度計を用いた。

金属イオンの定量は、黒鉛炉原子吸光分析法および誘導結合プラズマ原子発光分光法 (ICP-AES) により行った。Pd を除く各元素の定量には、アナリティクイエナ社製 AA600nu 黒鉛炉原子吸光分析装置を用いた。炉にはプラットフォーム型キュベットを用い、測定時にはオートサンプラーにより 10 倍に希釈した試料 20 μL を導入した。さらにマトリックスモディファイヤーとして $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ および $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ の濃度がそれぞれ 1000 ppm となるよう調製した水溶液 5 μL を炉内に注入した後、機器に設定の標準的な各元素用加熱プログラムに従って炉の加熱・原子化を行った。

ICP-AES 法は、Pd を含む検討した全ての金属イオンの定量に用い、アジレント社製 model 710ES 誘導結合プラズマ原子発光分光装置により行った。

検量線の作成には、市販の原子吸光分析用 1000 ppm 標準溶液 (関東化学(株)製)

を適宜純水で希釈して調製した標準溶液を用い、試料の場合と同様の測定方法・条件を用いた。

3 結果および考察

3.1 合成した ProDTC の確認

合成した ProDTC とそのキレート生成能を確認するため、ProDTC 溶液およびこれに Cu^{2+} イオンを添加した溶液の UV-Vis 吸収スペクトルを測定した (図 1)。

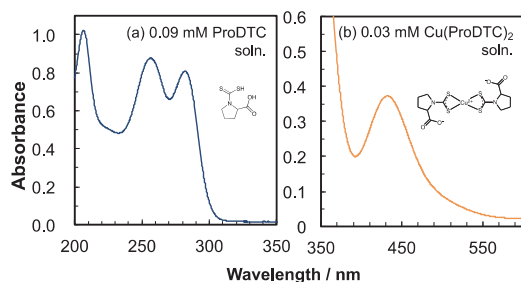


図 1 (a) ProDTC および (b) $\text{Cu}(\text{ProDTC})_2$ の UV-Vis 吸収スペクトル

ProDTC 溶液は、約 255 nm と 285 nm に吸収ピークを示すスペクトルを示した (図 1(a))。これは、ジアルキルジチオカルバミン酸類に特徴的なスペクトルであり、APDC と類似していることから、目的の構造が得られたものと考えられる。

さらに、この ProDTC 溶液に pH 6 とした Cu^{2+} イオン溶液を添加したところ、水溶液は黄褐色を呈した。この溶液の UV-Vis 吸収スペクトルを測定したところ、約 433 nm に吸収ピークを示す $\text{Cu}(\text{II})$ -ジチオカルバミン酸キレートに固有のスペクトルが得られた (図 1(b))。

以上より、合成した ProDTC は他のジチ

オカルバミン酸誘導体と同様、Cu をはじめとする金属イオンに対してキレート試薬として有効に作用するものと考えられる。

3.2 $\text{Cu}(\text{II})$ キレートの抽出挙動

ProDTC による金属イオンの基本的な抽出挙動を確認するため、種々の pH における Cu^{2+} の抽出について検討した。ここでは、 $\text{Cu}(\text{II})$ キレートの生成・抽出を呈色から目視で確認できるように、高めの Cu^{2+} 濃度を用いた。

混合液の体積が 5 mL、pH 約 1～6 の適当な値となるよう、1% ProDTC 溶液 (0.1 mL)、20 ppm Cu^{2+} 溶液 (0.5 mL) および 0.1–1 M 塩酸溶液及び純水を混合した。これらの溶液にジイソブチルケトン (DIBK) 5 mL を添加して 1 分間振とうすることによって抽出を行い、種々の pH における抽出後の水相 (下層) 及び有機相 (上層) の呈色を確認した。結果を図 2 に示す。

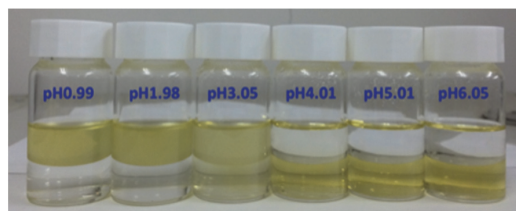


図 2 種々の pH における $\text{Cu}(\text{ProDTC})_2$ キレートの分配挙動

$\text{Cu}(\text{II})$ キレートに特有の黄褐色の呈色は、約 pH 2 以下では有機相のみに、約 pH 4 以上では水相のみに見られる一方、pH 3 前後では呈色は両相に分布した。このことから、ProDTC による Cu^{2+} イオンの抽出においては、生成したキレートは約 pH 3 を境に酸性側では有機相に抽出される一方、

これより塩基性側では水相に溶存し、抽出されないことが確認された。

同様に調製・抽出して得られた有機相について 433 nm における吸光度を測定し、pH による変化を調べた (図 3)。抽出後の有機相の吸光度は pH 2.7 以下で最大かつ一定の値を示し、Cu(II)キレートがこの pH 範囲で定量的に抽出できることを見出した。また、Cu(ProDTC)₂キレートの pKa に近い値を取ると考えられる吸光度最大値の 50%の吸光度を示す pH 値は、約 3.8 であった。

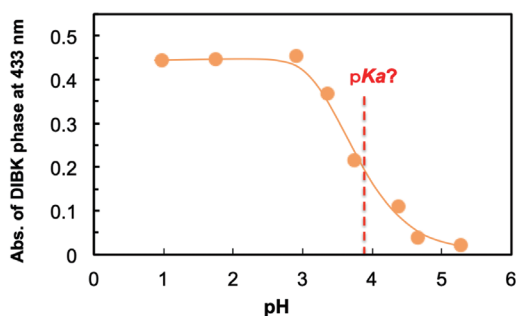


図 3 ProDTC/DIBK 系における Cu²⁺ 抽出への pH の影響

これらの結果は、ProDTC のカルボキシ基の pKa 予想値が 3.42 ± 0.02 であり、脂溶性の尺度であるオクタノール/水系における分配係数 (log D) および水への溶解度の予想値が、共に pH 3 ~ 4 の間で大きく変化している⁹⁾ ことと良い一致を示している。このことから、Cu(ProDTC)₂キレートの抽出への pH の影響は主に Cu(ProDTC)₂キレートが有するプロリン環上のカルボキシ基の酸解離に起因すると考えられ、金属イオンの種類によらず、ほぼ共通と考えられる。

3.3 前濃縮法への応用

以上の知見をもとに、二官能性の ProDTC の特性を活かした新規前濃縮法の可能性について検討するため、各種金属イオンの抽出・溶離について基礎的な検討を行った。目的イオンとしては、安定なキレートを形成することから従来法での前濃縮が比較的困難である As³⁺、Bi³⁺、Cu²⁺、Hg²⁺ および Pd²⁺ を選び、これらのイオンの抽出条件や挙動について検討するとともに、従来法 (APDC 抽出/硝酸による逆抽出) との比較を試みた。

抽出は以下の操作で行った；各元素のイオン 2.5 μg を含み、所定の pH (0.5 ~ 6) に調整した試料溶液 10 mL を 100 mL 分液漏斗に入れ、1% K₂ProDTC 溶液 1 mL および DIBK 2.5 mL を添加した後、機械式振とう機を用いて 120 秒間激しく振とうし、生成したキレートを DIBK 相に抽出した。両相が分離した後に水相 (下相) のみを排出させ、残った有機相を 10 mL ディスパーサブル遠心分離チューブに回収した。なお、これらの条件は、ProDTC と同種の APDC をはじめとするジチオカルバミン酸誘導体での抽出条件¹⁰⁾ を参考に選び、予備実験により定量的な抽出が可能であることを確認した上で用いた。

抽出したキレートの逆抽出による回収は、以下の手順により行った；チューブ中の抽出後の有機相 (2.5 mL) に、所定の pH (5 ~ 8) に調整した 0.1 M 酢酸-酢酸アンモニウム緩衝溶液 0.1 ~ 2.5 mL を溶離液として添加し、機械式振とう機を用いて 120 秒間激しく振とうした後、超音波洗浄機により 60 秒間超音波を印加した。

なお、比較のためキレート剤として 1%

APDC 溶液 1 mL, 溶離液に 3M HNO₃ 溶液 0.1 ~ 2.5 mL を用い, その他は本法と同様の条件で抽出・逆抽出する方法 (従来法) についても, 併せて検討した。

いずれの場合も, 一連の逆抽出操作後に得られる懸濁した両相混合物を撥水性分ろ紙 (ワットマン社製 PS1) を用いてろ別し, ろ紙上に残った溶離液の全量を回収して, 測定用試料溶液とした。

抽出への pH の影響

抽出・逆抽出を行った場合の, 各イオンの回収率に対する抽出時の pH の影響について検討した。なお, 逆抽出時の溶離液は 2.5 mL, pH 8 一定とした (図 4)。

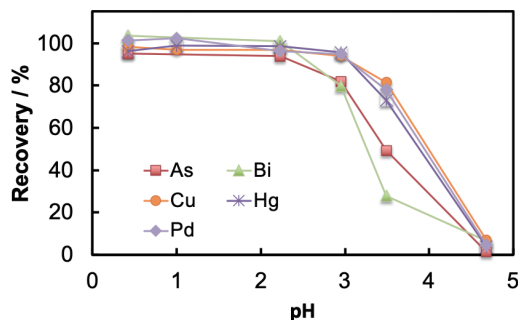


図 4 ProDTC/DIBK 系による各元素の抽出における pH の影響

検討した全ての元素は, pH 0.5 ~ 2.2 の範囲ではほぼ定量的に回収されており, ジチオカルバミン酸系キレート剤に対して安定なキレート錯体を形成するこれらの元素は, 類似のキレート剤である APDC の場合と同様に ProDTC によっても pH 1 以下の強酸性側での抽出が可能であった。

これに対して, 概ね pH 3 以上では全ての元素の回収率が徐々に低下し始め, 約 pH 5 以上ではいずれの元素も殆ど回収さ

れなくなることが示された。

Cu²⁺, Hg²⁺ および Pd²⁺ の場合, 回収率は約 pH 3 からいずれも pH の増加に従ってほぼ同様の挙動で低下している。APDC など一官能性のジチオカルバミン酸系キレート剤を用いた場合, このような pH 領域でこれらの元素の回収率が低下することはないことから, 前述の Cu²⁺ イオンの場合と同様に塩基性側ではキレート錯体を形成した状態でプロリン環上のカルボキシ基の酸解離が進み, 疎水性を失うことで有機相への抽出が阻害されたためと考えられる。

一方, As³⁺ および Bi³⁺ の回収率は, いずれも前者のグループより低い pH から低下が始まり, 低下の挙動にも前者ほどの共通性は見受けられない。こうした挙動は, 他の元素が 2 価イオンで 1:2 錯体であるのに対し, これらは 3 価で 1:3 錯体を形成するため ProDTC 上のカルボキシ基酸解離の影響を, より受けやすいためと考えられる。また, As³⁺ についてはオキソ錯イオンを形成しやすい性質を持ち, APDC の場合¹¹⁾と同様に pH 3 ~ 4 以上の領域ではキレート生成が阻害されているものと思われる。

このように, ProDTC キレートは, その安定度とは無関係に中性付近より塩基性側では抽出されなくなる。このことから, 塩基性側でなければキレートを生成しない元素群を, 従来法と比較して抽出段階でより明確に排除できる利点もあると考えられる。

逆抽出への溶離液 pH の影響

DIBK に抽出した各元素の逆抽出に対する溶離液の pH の影響について, 検討した (図 5)。なお, 抽出は pH 2 で行い, 溶離液の体積は 2.5 mL 一定とした。

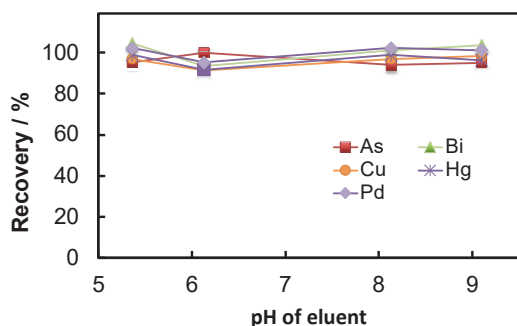


図5 各元素の逆抽出における溶離液 pH の影響

いずれの元素も pH 約 5～9 の範囲ではほぼ定量的に逆抽出されており、二官能性の ProDTC を用いた場合、温和な弱塩基性の溶離液による定量的な回収が可能であることを見出した。また、本系での逆抽出においては、中性～弱塩基性の溶離液を用いて金属キレートを形成した状態のままに親水性を発現させることができ、これによって金属イオンの錯生成能の違いに関わらず多元素をほぼ同条件で同時に回収することができるものと考えられる。

濃縮率の検討

抽出・逆抽出による前濃縮においては、用いた試料溶液と最終的な回収に用いた溶離液との体積比が濃縮率に相当する（例えば、10 mL の試料から 0.1 mL の溶離液に定量的に回収できれば、濃縮率は 100 倍となる）。そのため、目的イオンの定量的な逆抽出・回収に必要な溶離液量を低減することは、濃縮効率を向上させるための重要な鍵となる。従来法では、安定なキレートを形成する元素の逆抽出には多量の溶離液を必要とするため、こうした元素の濃縮率を上げることは困難であった。これに対し、本法ではキレートを分解することなく親水

性を付与して有機相から回収するため、錯生成能の高い元素であってもほぼ同じ条件で定量的な逆抽出が実現できるものと期待される。

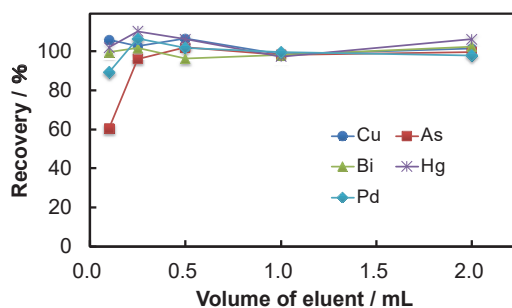


図6 ProDTC で抽出した各元素の逆抽出における溶離液量の影響

そこで、本法において溶離液の pH を 8 とした場合の定量的な逆抽出に必要な溶離液量について、0.1～1 mL の範囲で検討し、濃縮率の見積もりを行った（図 6）。また、キレート剤に APDC、溶離液に 3M HNO₃ 溶液を用いる従来法についても同様の検討を行い、本法との比較を行った（図 7）。

本法を用いた場合（図 6）、Bi³⁺、Cu²⁺ および Hg²⁺ については 0.1 mL 以上、Pd²⁺ および As³⁺ ではそれぞれ 0.25 mL 以上の溶離液によってそれぞれほぼ定量的に回収できることを見出した。得られた濃縮率および回収率は、Bi³⁺、Cu²⁺ および Hg²⁺ については濃縮率 100 倍、回収率はそれぞれ 99.4 ± 1.5%、106 ± 1% および 102 ± 5%、また Pd²⁺ および As³⁺ では、それぞれ濃縮率 40 倍、回収率 96.0 ± 2.0% および 106 ± 4%（いずれも n=3）であり、現状で少なくともそれぞれ 100 倍、および 40 倍の濃縮が可能であることが明らかとなった。

これに対し、従来法（図 7）では、定量

的な回収に必要な溶離液量は As^{3+} , Bi^{3+} および Cu^{2+} では 0.5 mL 以上と、いずれも本法よりも多量の溶離液が必要で、得られる濃縮率はいずれも本系に比べて低い。さらに、ジチオカルバミン酸系キレート剤に対して特に安定なキレートを形成する Hg^{2+} および Pd^{2+} では、1 mL でも殆ど回収されなかった。

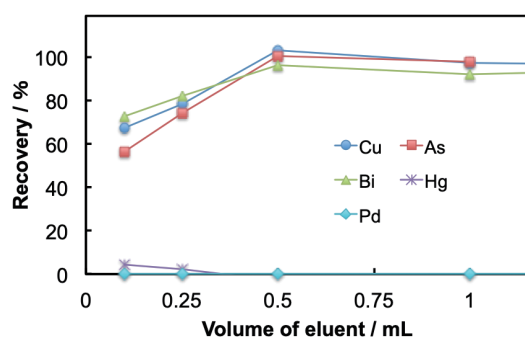


図7 APDCで抽出した各元素の逆抽出における溶離液量の影響

以上の結果より、従来法では特に安定なキレートを形成する元素の逆抽出による濃縮が困難であるのに対して、二官能性のキレート剤により抽出分離にキレート生成とは独立した官能基の酸解離を利用する本法では、逆抽出においてキレートの安定度の影響を受けず、こうした元素に対してより効率良い濃縮が可能となることを見出した。

4 結論

二官能性の1-(ジチオカルボキシ)プロリン (ProDTC) を合成し、これを種々の金属イオンの抽出/逆抽出に応用した場合の挙動について、基礎的な検討を行った。その結果、類似構造を持つAPDCと同様に、

ProDTCは強酸性下でも有効に作用し、微量金属抽出剤として有用であることを見出した。

さらに、ProDTCが有するカルボキシ基の酸解離で金属キレート自体の親水性を制御し、これを金属イオンとのキレート生成反応とは独立したトリガーとして、疎水性媒質中から水溶液中に金属元素を回収する全く新しい逆抽出戦略を提案し、その可能性について検討した。その結果、ProDTC系での金属イオン抽出/逆抽出は、キレート形成反応とは無関係にpHによって制御することができ、キレートを解離させて逆抽出を行う従来法では回収が著しく困難であった Hg^{2+} , Pd^{2+} など特異的に安定なキレートを生成する元素類も、少量の中性～弱塩基性の緩衝液を溶離液として効率よく回収でき、これにより効率的な濃縮・前処理が実現できることを明らかにした。

二官能性キレート試薬の利用に基づく本分離戦略は、固相抽出によるフローシステムや、近年発展が著しいマイクロ抽出およびマイクロチップデバイスなどでの濃縮・分離への応用においても有効であると期待される。例えば、現在広く用いられているキレート樹脂を固相として用いた場合、捕集した金属イオンの溶離・回収の際には溶離液によってキレート生成平衡を解離側に移動させることが必要だが、その溶出挙動は各元素のキレート生成の安定度の影響を大きく受け、溶出に必要な時間・溶離液量は元素によって大きく異なる。

これに対し、キレート生成とは独立した官能基の酸解離を保持の制御に利用する本系では、イオン交換樹脂や疎水性固相などを用いて捕集した各種金属キレートを、元

素によらず同時かつ短時間で溶離させて高い濃縮率を得ることができる。そのため、これを誘導結合プラズマ (ICP) 原子発光分析法や ICP 質量分析法など、多元素同時分析が可能な測定法に導入することで、高効率な超微量分析が実現できると期待される。

参考文献

- 1) C. Vandecasteele および C. B. Block 著, 原口紘きら訳, 微量元素分析の実際, 丸善出版 (1995).
- 2) M. Murakami and T. Takada, *Talanta* **32** (6), 513 (1985).
- 3) M. Murakami and T. Takada, *Talanta*, **37** (2), 229 (1990).
- 4) M. Murakami and T. Takada, *Talanta*, **38** (10) (1991), 1129.
- 5) M. Murakami, H. Tadano and T. Takada, *Talanta*, **39** (2), 179 (1992).
- 6) S. J. Joris, K. I. Aspila, and C. L. Chakrabarti, *J. Phys. Chem.*, **74**, 860 (1970).
- 7) R. R. Vandebek, S. J. Joris, K. I. Aspila, and C.L. Chakrabarti, *Can. J. Chem.*, **48**, 2204 (1970).
- 8) I. R. Baird, B. R. Cameron and R. T. Skerlj, *Inorg. Chim. Acta*, **353**, 107 (2003).
- 9) *CAS Registry Number*: 137476-43-8.
- 10) J. STARÝ, *The Solvent Extraction of Metal Chelates*, Pergamon press (1964).
- 11) 佐野祐司, 加藤朋美, 糠塚いそし, 大関邦夫, *分析化学*, **52** (12), 1153 (2003).

終点判定を伴う容量分析のオンライン実験

岡田真紀, 石見勝洋, 村上雅彦

(令和6年8月22日受理)

Experiment of Volumetric Analysis with Endpoint Determination Performed Online

By Masaki OKADA, Katsuhiko ISHIMI, Masahiko MURAKAMI

(Accepted August 22, 2024)

1 はじめに

COVID-19の感染拡大のため、2020年4月7日に政府より緊急事態宣言が発令され、他大学と同様に本学部においても、実験実習科目を含め全ての授業をオンラインで実施せざるを得ない状況となった。感染が落ち着き、通常の授業形態に戻りつつある現在、その影響は様々な側面で懸念される場所であるが、オンライン化の教育効果への影響については、講義科目に関しては比較的小さく、“実施方法次第では対面同等の価値がある”との一定の評価が成されている^[1, 2]。しかし実験・実習科目に関しては、“動画の視聴だけでは操作が定着しない”、“実験を通して養うべき判断力・対応力を向上させる機会が失われる”など、種々の無視できない弊害が考えられる。

本学部の実験実習科目は、他大学と同様、感染状況を考慮しながら十分な配慮（感染防止対策の徹底化や収容人数の低減、カウンセリングおよび補習など）の下で段階的に対面実施へ移行したが^[3-6]、本学部ではコロナを理由に出校を希望しない学生への配慮としてオンラインでの受講を認めたため、COVID-19が感染法上で第5類に移行するまでの約3年間（2020年度後期-2022年度後期）に亘り、実験を対面と並行してオンライン（オンデマンド型）で行うハイブリッド型での実施を余儀なくされた。対面受講者とオンライン受講者が共存するハイブリッド型での実施に当たって懸念されたのは、実施方法間での“学修内容の等価性”と“評価の公平性の担保”である。しかし操作の能力が最終的な結果に直結する対面実施の場合と、操作することなく動画等で与えられた結果を処理するだけになりがちなオンライン実施とでは、“学修内容の等価性の保証”ができず、また評価の対象が異なるため、成績とその分布に大きな差が生じることは容易に予想でき、単純な補正等で評価の“公平性の担保”は困難であると考えられる。

例えば、容量分析実験は、滴定の過程を通してマイクロなイオンや分子の状態もしくは変化をマクロな指示薬の変色、即ち、“(静的な)色ではなく、(動的な)色の変化^[7]”から

推定して判断する必要があり、定量分析の基礎の修得に留まらず理工系に必要な判断能力を養うためにも有効であることから、大学の基礎的な実験科目においてよく実施されるテーマの一つで、本学部の基礎化学実験にも採り入れている。

一般に、容量分析実験をオンラインで実施する場合、滴定の進行に伴って移動するビュレットの液面と指示薬の呈色等の終点判定のための情報を、リアルタイムで厳密に読み取ることができるメディア（動画等）の作成は困難であることから、実験部分の課題は画像からのビュレット目盛の読み取りに留まり、これに濃度計算や滴定曲線の作成のようなデータ処理・理論に関する課題等を合わせて全体の評価を行う場合が多いように見受けられる^[6]。しかしこれをハイブリッドで実施した場合、操作を行った上で終点判定によって結果を得るといった技能的要素の高い対面受講者に対し、オンライン受講者は操作だけでなく終点の判断を行わず、与えられた情報を処理するといった認知的要素の高い学修内容となり、“学修内容の等価性”は保証されない。特に終点判定は容量分析実験の中で、観察力、判断能力を必要とする最も重要な技能であり、終点付近の変色が微妙で、これが制限要素となり得る「モール法による Cl^- の定量」や「水の硬度測定（ Ca^{2+} 、 Mg^{2+} のEDTA滴定）」などのテーマでは、終点の判断を行わないオンライン受講者の成績が極端に良い評価に偏ると予想される反面、技能的要素の学修機会は著しく損なわれる。このように、“学修内容の等価性の保証”と“評価の公平性の担保”の両面において、解決すべき課題は多い。

そこで著者らは、オンライン受講者に技能的要素を与え、観察力、判断能力を養う機会を設けることで少なからず“学修内容の等価性の保証”を改善できると考え容量分析の中で最も重要な技能的要素である終点判定を取り入れた実験テーマを考案・実施し、検討を行った。テーマとして、容量分析の中でも終点の判定が比較的難しい「モール法による Cl^- の定量」を選び、対面実施においては、従来通り未知試料の定量結果主体で評価し、一方、オンライン実施では、滴定動画に経過時間のタイムカウンターを入れたものを視聴させ、動画中の溶液の変化から終点と判断した時刻を報告させることで終点判定を行わせるとともに、ビュレット画像からの滴定値の読み取りから濃度計算を行なわせ、これらの結果を併せて評価する方法を試みた^[8]。本報では、この方法を化学が専門であり容量分析のテーマの一つである「酸-塩基滴定」を受講し、ビュレットやホールピペット等の測容器具の使い方を十分に修得した本学部の物質応用化学科の一年生に対して実施し、得られた3年間（対面受講者367名、オンライン受講者137名）の評価結果とその分布から本法が成績評価に与える寄与について基礎的な検討・考察を行ったので、報告する。

2. 実施した滴定操作

モール法^[9]は、指示薬として K_2CrO_4 溶液を用い、 AgNO_3 標準溶液で Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 CN^- 、 SCN^- 、 S_2^- などを滴定する方法の一つで、種々の公定法をはじめ、塩化物イオンの定量

方法として広く用いられている。

AgNO_3 標準溶液を被滴定液に滴下していくと、最初に Cl^- と反応し AgCl の白色沈殿が生じ (Eq. (1)), 更に標準溶液を滴下していくと AgCl の白色沈殿中に Ag_2CrO_4 の赤褐色沈殿が生じる (Eq. (2))。 AgCl の白色沈殿中にわずかに赤褐色沈殿が生じた点が終点である。



対面実施では、次の3段階で行った^[10]。

- 1). NaCl の秤量を行い、0.01 M NaCl 標準溶液 250 mL メスフラスコを用いて調製する。
- 2). 1). で調製した 0.01 M NaCl 標準溶液を用いて約 0.01 M AgNO_3 の標定を行う。
- 3). 2). で標定した約 0.01 M AgNO_3 を用いて未知試料溶液中の Cl^- 濃度を定量する。

尚、滴定はそれぞれ3回行い、範囲（滴定値の最大値と最小値の差）が 0.10 mL を超えた場合、4, 5, … 回と試料溶液がある限り滴定を行い、得られた滴定値から範囲が最も小さくなる3点を計算に使用した。また標準溶液の調製の際、メスフラスコの標線を越えるなどの調製ミスがあった場合は、 NaCl の秤量から調製を繰り返した。

対面実施の評価は、未知試料の Cl^- 濃度の正確さで行った。一次標準である NaCl を用い JIS の方法に従って精確に調製した溶液の濃度計算値を正解として、この濃度からの相対誤差を求め、適宜分級して評価した。

またオンライン実施は、対面実施の方法に準じて次の3段階で行った。

- 1). 画像から NaCl の秤量値を読み取り、その値から NaCl 標準溶液 250 mL を調製した場合の濃度を求める。
- 2). 標定を想定した滴定動画から、“終点”と判断した時刻を報告する。また、終点時のビュレット画像からの“滴定値の読み取り”と 1). で計算した 0.01 M NaCl 標準溶液から、約 0.01 M AgNO_3 を標定する。
- 3). 未知試料の滴定を想定した滴定動画から、“終点”と判断した時刻を報告する。また、終点時のビュレット画像からの“滴定値の読み取り”と 2). で求めた 0.01 M AgNO_3 標準溶液のファクターを用いて、未知試料中の Cl^- 濃度を決定する。

尚、標定および未知試料を想定した滴定動画は繰り返し視聴できるようにし、繰り返し視聴した上で、それぞれの動画で1回の計2回終点と判定した時刻を報告させた。終点判定の評価は正解となる時刻からの時間偏差に基づき評価し、オンライン実施での未知試料の Cl^- 濃度の評価は、正解の濃度からの相対誤差を対面実験同様に分級して評価した。なお、偏差の分級の詳細は第3項「オンライン終点判定用動画の作成と評価方法」に示した。

このように、“ NaCl の秤量値を読み取り”，標定および未知試料を想定した終点時のビュレット画像の“滴定値の読み取り”を含んだ、対面で行う一連の操作のオンデマンド動画から仮想未知試料の Cl^- 濃度を計算させるとともに、標定と未知試料の2種類の滴定動画から終点と判定した経過時間を報告させ、評価に取り入れた。

3. オンライン終点判定用動画の作成と評価方法

オンライン実施用の終点判定用の動画は、ビデオカメラ (Panasonic 社製 90x iA ZOOM[®]) またはスマートフォン (iPhone 13 pro[®] (apple)) を用いて撮影した。ビデオカメラで撮影した動画は、編集ソフト (Video Pad[®] 無料版 (NCH Software)) を用いて編集し、動画上に経過時間のタイムカウンタ (ストップウォッチ) を挿入した。また、スマートフォンでの撮影にはフリー動画撮影アプリ『ストップウォッチカメラ[®] (newforestar co.,ltd)』を使用した。ストップウォッチカメラ[®] は、撮影時に直接動画上にストップウォッチのカウンタを入れることができ、更に撮影開始と計時開始を独立して操作できるアプリケーションである。

加工後の動画のスナップショットの一例を、Fig. 1 に示す。滴定液である AgNO_3 , NaCl 標準溶液および未知試料溶液の濃度は、実際の対面実施者が使用する溶液と同等の濃度になるよう調製し、滴定には一般的な 25 mL ビュレットを用いてマグネチックスターラーで攪拌しながら行った。動画撮影時のビュレットからの AgNO_3 滴定液の滴下速度は、滴下後 K_2CrO_4 指示薬を含む試料溶液の色調変化が十分安定してから次の滴下が行われるよう、コックの開き方で約 9.5 秒間隔になるよう調整した。

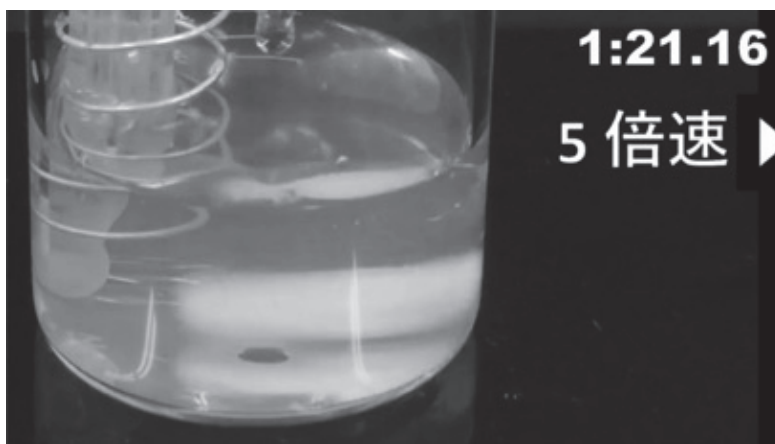


Fig. 1 ストップウォッチを加工後の終点判定動画のスナップショット。

終点の“正解”は、電位差の変化に基づく電位差滴定で求めた。電位差滴定は、Fig. 2 (A) に示すように参照電極に Ag の溶出がない Hg/HgSO_4 電極を、また指示電極には参照電極の先端に巻きつけた Ag 線を用い、両者間の電位差をデジタルマルチメータ (Fluke 社製 Fluke289) により記録することで行った。得られたデータから滴下時間に対する電位差の微小変化量をもとめ、その微小変化量が極値をとる時間を終点とした (Fig. 2 (B))。そのため、終点となる時刻は終点となる滴下が行われてから次の滴下が行われまでの間の時刻となることに注意されたい。なお、電位差滴定での終点が、指示薬の変色からの判断される終点と一致することを目視により確認した。

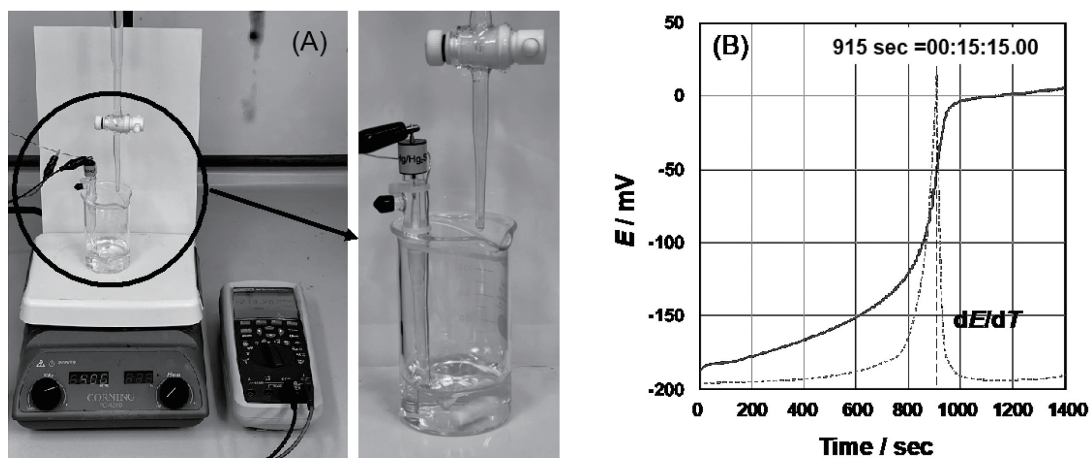


Fig. 2 (A) 電位差測定用の装置と使用した参照電極: Hg/HgSO_4 および指示電極: Ag , (B) 電位差の時間 (滴定量) 依存性。点線は dE/dT を, 破線は終点となる時間を表す。

Table 1 評価項目とその評価基準の分級

評価区分	S (100)	A (89)	B (79)	C (59)	F (-)
未知試料濃度	1 %	1 - 2 %	2 - 3 %	3 - 4 %	4 %
(共通)	未満	未満	未満	未満	以上
「終点」判定	- 1 滴以上	- 2 滴以上	- 3 滴以上	- 4 滴以上	- 4 滴未満
(オンライン)	+ 2 滴未満	+ 4 滴未満	+ 6 滴未満	+ 8 滴未満	+ 8 滴以上

※ カッコ内の数値は, その評価区分を数値化する際の点数。

成績評価の分級および各区分の点数を, Table 1 に示す。対面受講者の場合は, 未知試料の濃度報告値の偏差に従って分級し, 実験部分の評価とした。一方, オンライン受講者の場合, ① ビュレット動画 (画像) から読み取った滴定値から計算した“濃度報告値”, ② 標定用滴定動画からの“終点判定時間”, および ③ 未知試料用滴定動画からの“終点判定時間”をそれぞれ正解からの偏差に基づいて分級し, 各区分に割り当てた点数で数値化した上でこれらの平均をとり, 平均点を再度分級して評価とした。評価区分の「終点」判定 (オンライン) であるが, 評価を正解となる時刻からの時間偏差に基づき行った場合, 例えば Fig. 2 (B) に示した 915.0 sec を正解の時刻とすると, 終点となる滴下が行われた時刻は正解の時刻より前の時刻 910.5 sec であり, 次の滴下は後の時刻 920.0 sec となり, 終点となる滴下が行われてから次の滴下まで時間幅が存在することになるため, 正解からの

偏差の分級に、終点となる滴下が行われた時刻 910.5 sec を基準 (± 0 滴) として、その前後の滴下が行われた時刻 901.0 および 920 sec をそれぞれ -1, +1 滴とした滴下間隔の時間を用い、正解からの滴数の偏差とした。なお、いずれの場合も最終結果として相対誤差 4 % 以上 (F 評価) の回答については、実験部分ではなく目盛の読み取りのミスや計算上の誤りによるものが大部分であったため、今回の比較からは除外した。

4. 結果と考察

Figure 3 に、オンライン実施の評価を ①ビュレット動画 (画像) から読み取った滴定値から計算した“濃度報告値” (Fig. 3 (A)), ②標定用滴定動画からの“終点判定時間” (Fig. 3 (B)), および ③未知試料用滴定動画からの“終点判定時間” (Fig. 3 (C)) とした場合の成績評価の分布を示す。Figure 3 (A) に示すとおり、オンライン (OD) での評価を ①ビュレット動画 (画像) から読み取った滴定値から計算した“濃度報告値”で行った場合、その成績評価は明らかに S 評価に偏る傾向が見られた。一方、②標定用滴定動画からの“終点判定時間” (Fig. 3 (B)) および ③未知試料用滴定動画からの“終点判定時間” (Fig. 3 (C)) による成績評価は、ともに S, A の割合が極端に低くなった。これは滴定量から終点を推定できないため、純粹に色変化のみから終点判定を行うことの難しさが影響したと考えられる。

Fig. 3 (B), (C) における分布の差によると、動画による終点判定は、同じことの繰り返しではあるものの、今回のように NaCl 濃度が異なる状況 (動画) について終点判定を行った場合、滴定開始時から沈殿する白色の AgCl の量の違いにより、終点判定の難易度が異なるため、必ずしも同じ結果にならないことを示している。動画の撮影方法等に更なる工夫の必要性はあるものの、異なる状況 (今回は標定・未知の各 1 回) を繰り返すことで評価の信頼性は高まると考えられる。そのため、対面実施と同様、少なくとも標定・未知の各 1 回のように異なる状況で終点判定を行う必要があると考えられる。

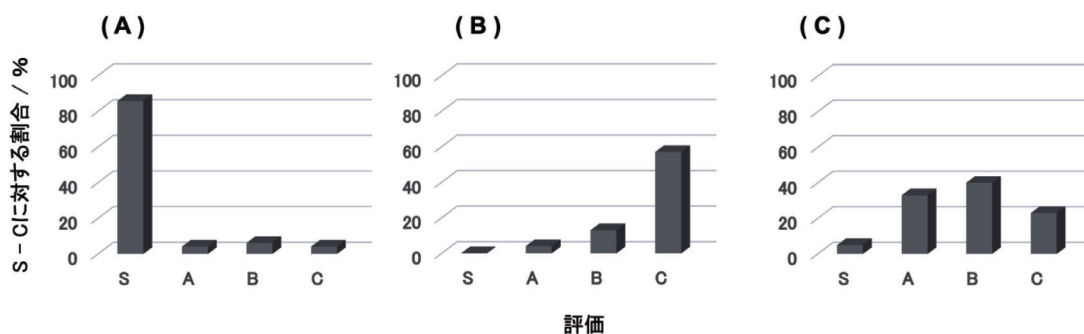


Fig. 3 オンラインでの評価を (A) ①ビュレット動画 (画像) から読み取った滴定値から計算した“濃度報告値”, (B) ②標定用滴定動画からの“終点判定時間” および (C) ③未知試料用滴定動画からの“終点判定時間” とした場合の成績評価の分布

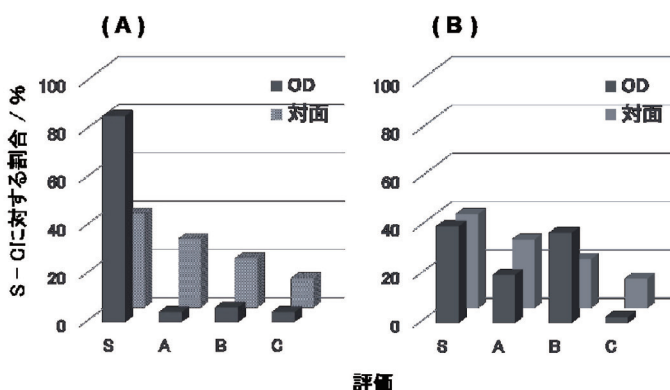


Fig. 4 オンラインでの評価を (A) ①ビュレット動画 (画像) から読み取った滴定値から計算した“濃度報告値”で行った場合, (B) ①ビュレット動画 (画像) から読み取った滴定値から計算した“濃度報告値”, ②標定用滴定動画および ③未知試料用滴定動画からの“終点判定時間”の平均とした場合

対面・オンライン間での成績評価の分布を比較するため, Fig. 4 にオンライン実施の評価を ①ビュレット動画 (画像) から読み取った滴定値から計算した“濃度報告値”で行った場合 (Fig. 4 (A)) および ①標定用滴定動画からの“終点判定時間”, ②未知試料用滴定動画からの“終点判定時間”, および ③ビュレット動画 (画像) から読み取った滴定値から計算した“濃度報告値”の平均で行った場合 (Fig. 4 (B)) の成績評価の分布を示す。Figure 4 (A) に示すとおり, 対面実施では, S-C にかけてなだらかに減少する分布を示している。これは, “正しい操作さえ出来れば良い結果が得られる一方, その部分に観察力, 配慮および習熟度など能力差も現れる” という, 一定の精確さが確立された方法で行う容量分析というテーマの特性を正しく反映した分布と考えられる。これに対し, オンライン実施の成績は極端に S に偏っており (対面の 39% に対しオンラインでは 86%), 評価に差がほぼ表れないものとなっている。このように, 技能的要素の低いオンライン実施の方が対面実施と比べ成績が明らかに良い評価に偏っている。これに対し, オンラインでの成績評価を技能的要素の入った“滴定値読み取りから計算値および終点判定結果の平均”とした場合 (Fig. 4 (B)), 対面実施とオンライン実施の S 評価の割合は, 対面の 38% に対して 40% に, また S および A の割合の合計で比較した場合, 対面での 68% に対しオンラインで 60% とほぼ同等となり, 極端に S に偏る特異的な分布が抑制される結果となった。これは純粋に色変化だけから終点判定を行わなければならないというオンライン特有の難しさのためだと考えられる。

5. まとめ

本稿では認知的要素の高いオンライン受講者に技能的要素を与え, 判断能力を養う機会を設けるため, 容量分析の中で終点の判定が比較的難しい「モール法による CI」の定量

を選び、化学系の物質応用化学科のオンライン受講者を対象に終点判定を取り入れた容量分析実験のテーマを考案・実施した。成績評価は①ビュレット動画（画像）から読み取った滴定値から計算した“濃度報告値”と併せて、②標定用滴定動画からの“終点判定時間”および③未知試料用滴定動画からの“終点判定時間”よりを行い、その評価結果と分布に基づき本法が成績評価に与える寄与について基礎的な検討・考察を行った。

対面・オンライン間での成績評価の分布を“滴定値読み取りから計算値”で行った場合と比較すると、対面実施では、S-Cにかけてなだらかに減少する分布を示しているのに対し、オンライン実施の成績は極端にSに偏っており、オンライン実施の方が対面実施と比べ成績が極端に良い評価に偏っていた。これに対し、オンラインでの成績評価を技能的要素の入った“滴定値読み取りから計算値および終点判定結果の平均”とした場合、極端にSに偏る特異的な分布が抑制される結果となった。これは純粋に色変化だけから終点判定を行わなければならないというオンライン特有の難しさのためだと考えられる。

2023年5月8日の厚生労働省のCOVID-19の5類感染症引き下げにより、通常の授業形態に戻りつつある現在、未知試料分析を行う前の実験前の課題として出題し、予め“反応観察の修練”を行った上で未知試料分析に取り組みせるといった、教育効果の向上を目的とした利用を引き続き検討する。

謝辞

コロナ禍の不安定な情勢の中、対面実施を行うにあたり、実験室内の換気および消毒、実験準備やオンライン受講者用の動画撮影にご協力いただきました。2020-2023年度に在籍されました臨時職員の皆様には、深く御礼申し上げます。

参考文献

1. 山内祐平, *名古屋高等教育研究*, **21**, 5-25 (2021).
2. 西村崇, *第10回大学情報・機関調査研究集会 論文集*, 54-59 (2021).
3. 高尾郁子, 木村徹, 河野享子, 平山恵津子, 徳山友紀, 高田哲也, 金瀬薫, 藤原洋一, *京都薬科大学紀要*, **4**, 42-50 (2023).
4. 市原啓子, *愛知学院大学心身科学部紀要*, **18**, 17-24 (2022).
5. 須田順子, *大学の物理教育*, **26**, 113 (2020).
6. 原田雅章, *福岡教育大学紀要*, **72**, 21 (2023).
7. 村上雅彦, *化学と教育*, **63**, 246-251 (2015).
8. 村上雅彦, 岡田真紀, 石見勝洋, *日本理科教育学会第73回全国大会* 231-302 (2023).
9. 赤岩英夫, 拓殖新, 角田欣一, 原口紘丞, 「分析化学」, 丸善 (1991).
10. 日本大学理工学部一般教育化学教室, 「化学実験テキスト 物質応用化学科 (2022年度後期)」『第1章 容量分析』, 1-9, 『第4章 海砂の含有塩分の定量』, 25-27 (2022).

凡 例

1. この一覧表は日本大学理工学部及び短期大学部（船橋校舎）一般教育教室の教員の研究業績を发表形式別に採録したものである。
2. 論文等、口頭発表、著書について2023年4月1日より2024年3月31日までの業績を記してあり、その記載法は次のとおりである。
 - i) 論文等（A. 論文・研究ノート, B. 翻訳・翻刻・評論・解題, C. その他）
 - ① 著者名 ② 題名 ③ 掲載誌名 ④ 巻, 号, 頁 ⑤ 掲載年月（[] 内に示す）
 - ii) 口頭発表 ① 発表者名 ② 題名 ③ 発表学会名 ④ 発表年月（[] 内に示す）
 - iii) 著 書 ① 著者名 ② 書名 ③ 発行所名 ④ 発行年月（[] 内に示す）
3. おのおの発表形式においては、分野別研究者五十音順とし、連名の場合は主たる者に○印を付した。
4. 申し出のあったものだけに限り掲載した。

< 論 文 等 >

A. 論文・研究ノート

岸 規 子	『弓子』—ヒロインの死をめぐる	花袋研究会々誌 第40号, pp.1-15	[23. 6]
岸 規 子	田山花袋『曠野の恋』を読む	解釈 Vol.69 (第7・8号), pp.22-32	[23. 8]
瀬 田 史 彦 上 森 貞 行 岡 井 有 佳 近 藤 早 映 藤 木 秀 明 吉 村 輝 彦	公共施設等総合管理計画の改訂と公 共施設再編にかかる各種施策の展 開の関係	日本建築学会技術報告集 Vol.30 (第74号), pp.399-403	[24. 2]
藤 木 秀 明	金融機関における公金出納業務の課 題と対応策 —公金出納業務の DX 推進により、共創のパートナー としての関係再構築を—	東洋大学 PPP 研究センター紀要 第18号 (e1801), pp.1-34	[24. 3]
時 田 伊 津 子	zu を伴う不変化詞動詞 —auf を伴 う不変化詞動詞と対比して—	リェンコイス 第57号, pp.87-106	[24. 3]
○井 川 純 一 伊 佐 野 龍 司 安 住 文 子 重 城 哲	大学の野外教育におけるキャンプ場 の施設設備の現状と地域連携のあ り方について	大学地域連携学研究 Vol.3, pp.71-76	[24. 3]
Katsuro Kitamura	Developing STEAMS (Science, Techno- logy, Engineering, Arts, Mathe- matic, and Sports) human resources through university physical education classes: Qualitative analysis of per- ceptions of learning.	Japanese Journal of Physical Education and Sport for Higher Education Vol.21, pp.29-40	[24. 3]

黒田友紀	「教師であること」を支える教員制度の リ・デザインに向けて —教師のウェルビーイングとエージェンシーに着目して—	教育制度学研究 特別号, pp.113-129	[23.11]
Takefumi Igarashi	Blow-Up and Critical Exponents in a Degenerate Parabolic Equation with Weighted Source	Funkcialaj Ekvacioj Vol.66, pp.17-34	[23. 4]
Chigak Itoi Yoshinori Sakamoto	Gauge theory for mixed p -spin glasses	Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical Vol.56 (第 25 号), pp.255002-1 - 255002-13	[23. 5]
Chigak Itoi Yoshinori Sakamoto	Boundedness of Susceptibility in Spin Glass Transition of Transverse Field Mixed p -spin Glass Models	Journal of the Physical Society of Japan Vol.92 (第 6 号), pp.064004-1 - 064004-5	[23. 6]
C. Itoi H. Ishimori K. Sato Y. Sakamoto	Extended Series of Correlation Inequalities in Quantum Systems	Journal of the Physical Society of Japan Vol.92 (第 7 号), pp.074001-1 - 074001-11	[23. 7]
C. Itoi Y. Sakamoto	Gauge theory for quantum XYZ spin glasses	Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical Vol.57 (第 4 号), pp.045001-1 - 045001-14	[24. 1]
阿部純義 ○鈴木徳一	Scaling and memory in seismological phenomena	Acta Geophysica Vol.71, pp.2081-2087	[23. 6]
阿部純義 ○鈴木徳一 Dmitrii A. Tayurskii	Aftershocks and Fluctuating Diffusivity	Entropy Vol.25 (第 7 号), pp.989-1 - 989-11	[23. 6]
阿部純義 ○鈴木徳一	Brain activity vs. seismicity: Scaling and memory	AIP Conference Proceedings (the American Institute of Physics Publishing) Vol.CP2872 (第 1 号), pp.120047-1 - 120047-7	[23. 9]
Ryu Baba Kazuhiro Fujimaki Chihiro Uemura Yousuke Matsuo Akio Nakahara Akinori Muramatsu	Assisting and eliminating memory effects of paste by adding polysaccharides	Physical Review E Vol.108 (第 5 号), pp.054602-1 - 054602-24	[23.11]
Chihiro Uemura Akio Nakahara Yousuke Matsuo Takahiro Iwata	Transition condition between memories of vibration and flow in the memory effect of paste	Physical Review E Vol.109 (第 3 号), pp.034604-1 - 034604-7	[24. 3]

- | | | | |
|---|--|--|---------|
| Roland Szatmári
Akio Nakahara
So Kitsunozaki
Ferenc Kun | Scale-free bursting activity in shrinkage induced cracking | Scientific Reports
Vol.14, pp.7101-1 - 7101-8 | [24. 3] |
| 石見勝洋
岡田真紀
村上雅彦 | 化学実験のための臭気を低減し安全性を高めた新しいレーヨン合成法 | 日本大学理工学部一般教育教室彙報
第114号, pp.13-19 | [23.10] |
| ○Masashi TOJO
Masaki SATO
Koshiro KOIZUMI
Yasuhiro UMEMURA | C-S-H and Pore Structure on Hardened Cement Mixed with Volcanic Glass Fine Powder | Proceedings of 16 th International Congress on the Chemistry of Cement
Vol.III, pp.39-42 | [23. 9] |
| ○Koshiro Koizumi
Akifumi Okabe
Hideki Kimukai
Hideto Sato
Hiroyuki Taguchi
Masahiko Nishimura
Bum Gun Kwon
Katsuhiko Saido | Novel decomposition of polycarbonate and effect for marine ecosystem | RSC Advances
Vol.13 (第42号), pp.29668-29674 | [23.10] |
| ○米田哲也
伊藤賢一 | 有機ホスホン酸で表面修飾したアルミナ担持白金ナノ粒子触媒による水溶液中での4-クロロフェノールの水素化脱塩素反応の促進効果 | 日本大学理工学部一般教育教室彙報
第114号, pp.1-11 | [23.10] |
| <口頭発表> | | | |
| 天野聖悦 | 安全保障上機微な発明と学問の自由 | 第129回 憲法学会 | [23.12] |
| 藤木秀明 | 夕張市財政破綻への金融機関の対応—メインバンクモデルにおける論点との関係から— | 日本地方財政学会 第三十一回大会
(於名古屋市立大学) | [23. 6] |
| 藤木秀明 | 内閣府顕彰事例にみる表彰対象の金融機関と指定金融機関の指定有無の関係性についての分析 | 地域活性学会 第15回研究大会
(於芸術文化観光専門職大学) | [23. 9] |
| 時田伊津子 | zuを伴う不変化詞動詞 —auf-動詞との対比において— | 第25回 桜門ドイツ文学会 | [23. 9] |
| ○安住文子
重城哲一
井川純一
伊佐野龍司 | キャンプ場の施設設備の現状と大学の野外実習における地域連携のあり方について | 大学地域連携学会 第3回学会大会 | [23.10] |
| Katsuro Kitamura | A qualitative analysis of the process of coaching expertise of expert coaches from an unlearning perspective | 28 th annual congress of the ECSS
(European college of sport science) | [23. 6] |

- | | | | | |
|--|--|--|------------------------------|---------|
| ○北村勝朗
服部英恵 | ギフテッドの視点から捉える動機づけ | 第18回 | スポーツ動機づけ研究会 | [23. 7] |
| 中須賀巧
伊藤篤
則定百合子
岡田涼
北村勝朗 | シンポジウム 社会的実践における動機づけ：体育・スポーツ指導を含む様々な実践へいかに貢献するか | 第18回 | スポーツ動機づけ研究会 | [23. 7] |
| Katsuro Kitamura | Exploring new perspectives: The impact of a reflections of their teaching experiences. | The 22 nd annual Hawaii International Conference on Education | | [24. 1] |
| 北村勝朗 | STEAMS 教育としての大学体育の提案：融合的な学びの捉え方から生まれる大学体育の新展開 | 第12回 | 大学体育スポーツ研究フォーラム
(優秀発表賞受賞) | [24. 2] |
| 北村勝朗 | ネガティブ・ケイパビリティの視点から捉えるスポーツ選手の熟達要因の質的分析 | 九州スポーツ心理学会 | 第37回大会 | [24. 3] |
| ○廣瀬光輝
一瀬輝星
北村勝朗 | 大学陸上競技選手の試合における思考プロセスの分析 | 九州スポーツ心理学会 | 第37回大会 | [24. 3] |
| ○一瀬輝星
北村勝朗 | エキスパート選手陸上競技選手を対象とした熟達過程の質的分析 | 九州スポーツ心理学会 | 第37回大会 | [24. 3] |
| 黒田友紀 | 「教師であること」をめぐる問題の比較検討 一日・米・加の教員給与と研修制度に焦点を当てて | 日本比較教育学会 | 第59回大会 | [23. 6] |
| 黒田友紀 | 学校教育改革の課題と展望 一学校と社会の関係の視点から | 日本学校教育学会 | 公開研究会 | [23. 9] |
| 黒田友紀
宮古紀宏 | 米国の学校アカウンタビリティにおける「学校風土」に関する研究 | アメリカ教育学会 | 第35回大会 | [23.11] |
| 坂元啓紀
糸井千岳 | 量子XYZ スピングラス模型のゲージ理論 | 日本物理学会 | 第78回年次大会 | [23. 9] |
| 小田桐和奏
松尾洋介
中原明生
狐崎創 | 粉体の接触角がペーストのメモリー効果に及ぼす影響 | 日本物理学会 | 第78回年次大会 | [23. 9] |
| 中原明生 | 破壊に見る流れの記憶 | 研究会「計算統計物理の今日と明日」
(東京大学工学部) | | [24. 3] |
| ○伊藤賢一
粟飯原一萌
岡田真紀
五味悠一郎
早川麻美子 | AIとの対話を通じた化学分野の学習ゲームの立案とそれを基にしたゲーム開発 | 日本デジタルゲーム学会 | 第14回
年次大会 | [24. 2] |

- 伊藤賢一 高大連携等を想定した化学分野の教育・学習ゲームの研究開発 超異分野学会 2024 東京・関東大会 [24. 3]
 五味悠一郎
 岡田真紀
 粟飯原萌
 早川麻美子
- 吉澤拓人 アルカリ活性材料による火山灰質粘性土地盤の改良 地盤工学会 第 58 回地盤工学研究発表会 [23. 7]
 峯岸邦夫
 山中光一
 小泉公志郎
- 菅野杏子 湿度条件がシリカフェームを用いたセメントペースト粉末の炭酸化に及ぼす影響 土木学会 令和 5 年度全国大会 [23. 9]
 佐藤正己
 小泉公志郎
 梅村靖弘
- 長田真緒 ポゾラン材料の混和がセメント硬化体中のケイ酸カルシウム水和物の炭酸化反応に及ぼす影響 土木学会 令和 5 年度全国大会 [23. 9]
 佐藤正己
 小泉公志郎
 梅村靖弘
- 吉澤拓人 戻りコンクリートを利用した地盤改良材の検討 土木学会 令和 5 年度全国大会 [23. 9]
 峯岸邦夫
 山中光一
 小泉公志郎
- Masashi TOJO C-S-H and Pore Structure on Hardened 16th International Congress on the [23. 9]
 Masaki SATO Cement Mixed with Volcanic Glass Chemistry of Cement
 Koshiro KOIZUMI Fine Powder
 Yasuhiro
 UMEMURA
- 小林怜央 低温で合成した C₂S と C₁₂A₇ 固溶体混合物の水和特性 無機マテリアル学会 第 146 回学術講演会 [23. 6]
 大宅淳一
 平野壮哉
 小嶋芳行之
 三五弘之
- 黒澤恵里 NaHSO₄/SiO₂ 存在下クロマン類のワンプット合成 第 52 回 複素環化学討論会 [23.10]
 早川麻美子
 古川拓哲
 米田也忠
 青山忠

氏 名：藤木 秀明

学位の種類：博士（経済学）

授与機関：神戸大学

取得年月日：2024（令和6）年3月25日

学位記号番号：甲第8831号

主論文題目：地方公共団体における指定金融機関の関係性に関する研究

（論文要旨）

本論文は、概要を短くまとめた序章を除いて、7つの章で構成されている。

第1章「指定金融機関とは」では、研究対象とする地方公共団体における指定金融機関制度に基づいた取引の現状を詳しく説明している。

第2章「地方公共団体に対する融資取引」では、金融機関（主に指定金融機関）が地方公共団体に対して行っている与信（貸出等）の取引の現状と課題を網羅的に整理している。

第3章「メインバンク理論の概況整理」においては、地方公共団体と金融機関の関係を分析するための枠組みとして、民間企業と金融機関の関係を分析するメインバンク論を活用するために、メインバンクに関する学術研究だけでなく、行政上の取扱についての議論も含めて、幅広く整理している。

第4章「地方公共団体取引へのメインバンク論応用」においては、第3章で議論したメインバンク論を地方公共団体と金融機関の関係性の分析へ応用することの妥当性について議論している。

第5章「夕張市への取引金融機関の対応」においては、メインバンクの最も重要な役割の一つである、メインバンク取引先の危機対応との関係で、夕張市の事例研究を行っている。

第6章「銀行等引受債金利とリレーションシップに関する分析」においては、金融機関と地方公共団体との間のリレーションシップが取引条件にどのように反映されているかを実証分析によって検証している。具体的には、民間金融機関と民間企業との関係性を分析したメインバンク論を参考にして、金融機関が行っている地方公共団体への融資（制度上は地方債のうち銀行等引受債とされるもの）について、地方公共団体との関係性（リレーションシップ）が銀行等引受債の金利にどのような影響を及ぼしているかを多変量回帰分析により明らかにしている。

第7章「まとめと課題」では、各章の内容を総括し、その後で政策的含意および今後の研究課題について議論している。

編集規定

1. 本誌は、日本大学理工学部一般教育教室の機関誌であり、その目的を本学部と短期大学部（船橋校舎）に所属する教員の学術研究発表とする。
2. 本誌の発行は、年度内2回とする。
3. 本誌には、論文、研究ノート、依頼論文および研究動向の各欄を設ける。
4. 論文・研究ノートは査読制とする。
5. 掲載は編集委員会の決定による。
6. 彙報に掲載された論文・研究ノートは、本教室のウェブサイト上において公開する。

投稿規定

1. 投稿者の1人は、原則として本学部と短期大学部（船橋校舎）に所属する専任教員（特任教授を含む）とする。ただし、編集委員会が特別に許可した者は投稿を認めることができる。
2. 投稿する論文等はいずれも他に未発表のものに限る。ただし、口頭発表およびその配布資料はこの限りではない。
3. 投稿は1人1編とする。
4. 掲載決定後の加筆、訂正は原則として認めない。
5. 投稿者は、編集委員会に①投稿原稿（英文の題目・氏名を付けたもの）、②邦文要旨（600字以内）、③投稿者連絡票を提出する。
注. 原則として電子ファイルで提出すること。
6. 原稿は下記の執筆要領に従うこと。

執筆要領

1. 原稿は、A4用紙を用い、原則として横書きとする。
2. 本文・図・表・注・引用文献を含めて、下記のレイアウトで10ページ以内とする。
3. 和文一段組 1ページ 1行40字×36行、1文字10.5ポイントとする。
二段組 1行19字×36行×2段、1文字10.5ポイントとする。
4. 欧文本文が横15センチ×縦20センチ、1行16ポイント、1文字10.5ポイントとする。
5. 図・表は、論文原稿末尾に貼り付け、本文中に挿入箇所を指定する。
6. 注および引用文献の表示は下記の通りとする。
(1) 引用文献は通し番号をつけ本文の後にまとめて記載する。
本文中の参照個所に文献の番号を記載する。
(2) 各文献は、「著者名・編者名」「引用論文図書名」「出版社・発行地」「発行年」「ページ」を記載する。
(3) 欧文の場合、著者名は立体、書名は斜体にすること。
7. 表題等の文字の大きさは例文を参照すること。

編集委員（五十音順）

委員長	勢力尚雅 (Nobumasa SEIRIKI)	
委員・幹事	中原明生 (Akio NAKAHARA)	
委員	伊豆原月絵 (Tsukie IZUHARA)	郭 海燕 (Haiyan GUO)
	北村勝朗 (Katsuro KITAMURA)	鈴木 孝 (Takashi SUZUKI)
	村上雅彦 (Masahiko MURAKAMI)	山崎 晋 (Susumu YAMAZAKI)
事務局	杉友隆之 (Takayuki SUGITOMO)	

一般教育教室彙報 第115号

発行日 令和6年10月30日
 発行者 日本大学理工学部 一般教育教室
 勢力尚雅
 印刷者 日本フィニッシュ株式会社
 高橋嘉久

BULLETIN
OF
DEPARTMENT OF GENERAL EDUCATION
COLLEGE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY
NIHON UNIVERSITY
No. 115

CONTENTS

Articles

- Novel Strategy to Improve Preconcentration Efficiency by Using Bifunctional Extractant: Application of 1-(Dithiocarboxy) proline for Preconcentration of Trace Elements by Extraction / Elution
..... Masahiko MURAKAMI 1

Monograph

- Experiment of Volumetric Analysis with Endpoint Determination Performed Online
..... Masaki OKADA, Katsuhiro ISHIMI, Masahiko MURAKAMI 11

- A List of Recent Studies** 19

- Outlines of Doctoral Theses** 25

- Grant-Aided Research** 27