

氏名・(本籍)	いむらひさのり 井村久則
学位の種類	理学博士
学位記番号	理博第 714 号
学位授与年月日	昭和 56 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 1 項該当
研究科専攻	東北大学大学院理学研究科 (博士課程)化学専攻
学位論文題目	Studies on the Substoichiometric Speciation Analysis of Inorganic Tin and Some Organotin Compounds (無機スズおよび二三の有機スズ化合物の不足当量化学種分 析に関する研究)
論文審査委員	(主査) 教授 鈴木 信男 教授 斎藤 一夫 教授 田中 信行

論 文 目 次

- Chapter 1 General Introduction
- Chapter 2 Extraction and Back-extraction Behavior of Tin (IV) with N-Salicylidene-2-mercaptoaniline in Benzene
- Chapter 3 Complexation of Tin (IV) with N-Salicylidene-2-mercaptoaniline in A Non-aqueous Medium after Iodide Extraction
- Chapter 4 Substoichiometric Isotope Dilution Analysis of Tin with N-Salicylidene-2-mercaptoaniline Complexation in Nonaqueous Medium
- Chapter 5 Extraction Separation of Tributyltin (IV) , Dibutyltin (IV) , Butyltin (IV) and Inorganic Tin (IV)
- Chapter 6 Fractional Substoichiometric Isotope Dilution Analysis for Tributyltin (IV) , Dibutyltin (IV) , Butyltin (IV) and Inorganic Tin (IV)
- Chapter 7 Conclusion

論文内容要旨

第1章 緒言

一般に、スズは放射化分析のような非破壊法や原子吸光光度法、分光光度法のような機器分析法を用いても、定量しにくい元素として知られている。一方、アルキル基やアリアル基がスズに直接結合した有機スズ化合物は、農薬、殺菌剤、また有機ポリマーの安定剤として多量に使用されてきている。しかも、これらの有機スズ化合物は、アルキル基の数やその種類によって、毒性が著しく異なっている。そこで、これらの化合物を含む試料では、灰化後の全スズの定量値だけでは不十分であり、それぞれのスズの化学種ごとの分析が必要となってくる。

ここでは、非常に優れた分析法である不足当量同位体希釈法による無機スズおよび一連の有機スズ化合物の定量法を検討している。この方法の利点は、分析操作において、定量的な分離や回収の必要がないこと、さらにいかなる検量線も使用せずに放射能測定のみによって定量できるということである。その結果として簡易でしかも高い精度、正確さを持った分析法が期待できる。

本研究では、不足当量分離の抽出剤として、N-サリチリデン-2-メルカプトアニリン (H_2 satp) を選んだ。この試薬は二塩基酸で三座配位子として働き、無機スズ(IV)と安定な配位飽和錯体を生成することが期待される。

第2章 N-サリチリデン-2-メルカプトアニリンのベンゼン溶液によるスズ(IV)の抽出および逆抽出挙動

抽出剤としての H_2 satp の安定性と水相-ベンゼン相間の分配を、水相の pH を変えて検討した。pH が 1 以下あるいは 10 以上では、酸性度あるいは塩基性度の増加と共に分解は速くなるが、pH2-8 では 2 時間の振とうでも全く変化しない。 H_2 satp の分配係数として 980 ± 8 が得られた。

スズ(IV)は非常に加水分解しやすく、pH 1 以上では不活性な酸化物を生成するので、その反応を防ぐため、マスク剤が必要となる。乳酸や酒石酸のような一般的なマスク剤では、 H_2 satp によるスズ(IV)の抽出は極めて遅かったが、5-スルホ-8-キノリノールを用いると、酸性(pH 2 付近)での抽出は速くなった。2-メルカプトアニリンの添加も抽出を速くするのに効果があった。一方抽出されたスズ(IV)-satp 錯体は極めて安定であり、 1mol dm^{-3} 以上の塩酸でなければ、逆抽出することができない。このように、 H_2 satp もそのスズ(IV)錯体も十分な安定性を持っており、不足当量分離に利用できると思われる。しかしながら、この系では、水相からのスズ(IV)の抽出は適当なマスク剤共存下でも遅く、このままでは、不足当量抽出に用いるのは困難であることがわかった。

第3章 ヨウ化物抽出後の非水溶媒中におけるスズ(IV)とN-サリチリデン-2-メルカプトアニリンの錯形成

非水溶媒中の反応を考えた。すなわち、スズ(IV)を迅速な抽出系によって有機相に移し、その有機相に直接 $\text{H}_2 \text{ satp}$ を加え、配位子交換させるというものである。スズ(IV)を非水溶媒相へ移すのに、硫酸溶液からのヨウ化物抽出を利用することにした。 0.5 mol dm^{-3} ヨウ化ナトリウムと 2 mol dm^{-3} 過塩素酸ナトリウム(分配比を増大する効果がある)を含む 1 mol dm^{-3} 以上の硫酸溶液から、スズ(IV)は、定量的にベンゼンに抽出できる。非水溶媒中でのヨウ化スズ(IV)と $\text{H}_2 \text{ satp}$ の錯形成において、ピリジンの添加は反応を促進した。スズ(IV)の5-6倍の $\text{H}_2 \text{ satp}$ によって、錯体は定量的に生成した。その錯体の逆抽出挙動、および吸収スペクトルは、 $\text{H}_2 \text{ satp}$ -ベンゼンの直接抽出によって得られたものと同じであり、同一の錯体が生成することを示している。非水反応をモル比法に適用したところ、スズ(IV)と satp の比が1:2であることが確かめられ、電荷・配位数共に満たされたキレート $\text{Sn}(\text{satp})_2$ が生成していると思われる。

非水溶媒中の錯形成を利用するこの方法の利点は、i) 水溶液反応のようなわずらわしいpH調整やマスク剤の使用の必要がなく、操作が簡単であること、ii) $\text{H}_2 \text{ satp}$ との錯形成が速いこと、iii) ヨウ化物抽出と直接結び付けることにより、選択性が多いに上がること、である。

第4章 非水溶媒中でのN-サリチリデン-2-メルカプトアニリンとの錯形成を用いるスズの不足当量同位体希釈分析

前章の方法を無機スズの不足当量分離に適用した。スズ(IV)をベンゼンに抽出し、それに不足当量の $\text{H}_2 \text{ satp}$ と少量のピリジンを加え錯形成させる。その後、適当な水相によって洗浄を行ない、過剰のスズを有機相から除去する。不足当量条件下の非水溶媒中では、スズ(IV)- satp の1:1錯体が生成し、適当な水相と振とうすることによって、1:1から1:2錯体へと変化して、有機相に分離される。この速度はpH 2.5から3.9では十分大きく、約30分以内に平衡に達する。不足当量法では、異なる量のスズ(IV)を含む溶液から、一定量のスズ(IV)を精度よく分離することが重要である。 2.0×10^{-4} および $2.0 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ の $\text{H}_2 \text{ satp}$ による不足当量分離の再現性は0.6と0.5%(相対標準偏差)と非常に高い。この実験からマイクログラムオーダのスズの分析が可能であることがわかった。

共存金属イオンについては、大きな妨害を示すものはなかったが、バナジウム(V)、鉄(III)、銅(II)のような酸化性のイオンが共存する場合は、ヨウ化物抽出の際に大量のヨウ素が生成し、スズ(IV)と satp の反応を妨害するので、ヨウ化物抽出をくり返して、これらの妨害を除去した。一方ブチルスズ化合物は、非常に大きな妨害を与えるので、効果的な前分離法を検討する必要があった。

ここでは、無機(あるいは全)スズの分析の実試料として、NBSのコールフライアッシュ(

SRM 1633) および、国内の電力会社から得られたコールフライアッシュ中のスズの定量を行なった。試料はフッ酸処理後、硫酸水素カリウム溶融により分解した。結果は国内のものについては、 $4.3 \pm 0.1 \mu\text{g/g}$ 、NBS の試料については、 $5.7 \pm 0.6 \mu\text{g/g}$ であった。NBS 試料における比較的大きなばらつきは、この方法の誤差によるものではなく、この試料自体の不均一性に帰因するものと思われる。

第5章 トリブチルスズ(IV)、ジブチルスズ(IV)、ブチルスズ(IV)、および無機スズ(IV)の抽出分離

それぞれのスズ化学種の硫酸溶液からのハロゲン化物(塩化物、臭化物、ヨウ化物)による抽出を検討した。一定硫酸濃度におけるこの抽出平衡は次のように表わすことができる。

$\text{Bu}_{(4-n)}\text{Sn}^{n+} + n\text{X}^- \rightleftharpoons \text{Bu}_{(4-n)}\text{Sn X}_{n,\text{org}}$ ($n=1-4$) ここで X^- はハロゲン化物イオン、org は有機相を表わす。抽出性は次の順序であった。無機スズ(IV) < ブチルスズ(IV) < ジブチルスズ(IV) < トリブチルスズ(IV)

分離係数(2つの化学種の分配比の比)は、どの組み合わせについても、約 10^4 以上であり、これらの相互分離も容易であることがわかった。

第6章 トリブチルスズ(IV)、ジブチルスズ(IV)、ブチルスズ(IV)および無機スズ(IV)の分別的不足当量同位体希釈分析

ブチルスズ(IV)とジブチルスズ(IV)がベンゼン中で satp と安定な 1 : 1 錯体を生成することがわかった。そこで非水溶媒中で不足当量の H_2 satp と反応させた後、過剰のブチルスズ(IV)とジブチルスズ(IV)は、それぞれ、エチレンジアミン四酢酸、5-スルホ-8-キノリノールの水溶性錯体として有機相から除去した。不足当量分離の再現性は、ブチルスズ(IV)については 0.8% ($4.0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2 \text{ satp}$)、ジブチルスズ(IV)については、1.2% ($1.0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2 \text{ satp}$) であり、いずれも高い精度であった。トリブチルスズ(IV)は H_2 satp とキレート生成しないので、臭素で分解して他のスズ化学種に変えた後、 H_2 satp によって不足当量分離することを考えた。この場合、定量的な分解も回収も全く不要であった。分離の容易さから生成した無機スズを不足当量分離に供した。

種々のスズ化学種に対して推奨される分析法として以下の操作を示す。試料溶液にそれぞれの放射性スパイクを加えて混合した後、トリブチルスズ(IV)以外のスズ化学種を硫酸溶液に逆抽出する。トリブチルスズ(IV)のベンゼン溶液は臭素酸-臭化物-硫酸溶液と 20-30 min 振とうし、生成した無機スズ(IV)について、不足当量分離する。ジブチルスズ(IV)、ブチルスズ(IV)、それに無機スズ(IV)は、それぞれ塩化物、臭化物、ヨウ化物としてベンゼンに抽出し、不足当量の H_2 satp によって分離する。用いた放射性スパイクと、同位体希釈された試験試料について不足当量分離を行ない、それぞれからの放射能を測定する。

市販の有機スズ化合物中のアルキル基数が異なる不純物の分析に応用してみた。

酢酸ジブチルスズ(化学用純度)の中には, $0.0542 \pm 0.0013\%$ の無機スズが, 塩化トリブチルスズ(純度 98%以上)中には, $1.77 \pm 0.01\%$ のジブチルスズ(IV)が含まれていた。

第7章 結 論

本法は, 一般の機器分析法や化学分析法では望めないような, 極めて高い精度と正確さを持っている。これは, この方法が同位体希釈という絶対測定に基づいており, 定量的な分離や回収の必要がないこと, また, 放射能測定のみによって定量できること, によるものである。今後, さらに, クロマトグラフィー的な手法を取り入れることによって, より多くの化学種に対して, 不足当量分析法が発展してゆくものと思われる。

論文審査の結果の要旨

井村久則提出の論文は、これまで個々の元素のすぐれた分析法として用いられてきた不足当量法をより一般的な化学種の分析へ拡張することを目的とした研究であり、今後の分析化学の発展に寄与するところ多大である。

論文は英文で7章より成り、第1章緒論においては、本法の原理や特徴などを要約し、さらに本研究の目的を論じている。第2章においては主試薬N-サリチリデン-2-メルカプトアニリン (H_2 satp) について安定性などをしらべた後、本試薬によるスズ(IV)の正および逆抽出挙動をしらべたが、大過剰の試薬を用いても正抽出は遅いこと、しかしいったん抽出されたスズ錯体は極めて安定であることを明らかにした。しかし、正抽出が遅いことは、特に不足当量抽出においては不都合なので非水溶媒中での錯形成を研究し、その結果を第3章にのべた。まずスズ(IV)を水相から非水溶媒相に移すためにはヨウ化物抽出をえらび、最適条件をしらべた。この非水溶媒相にピリジン共存下 H_2 satp を加えたことにより、速やかにしかも定量的に錯形成がすすむことをたしかめたが、このヨウ化物抽出は、共存金属からの前分離としても有用であるから、これらの一連の操作は極めて巧妙な方法となっている。

第4章においてはさらに不足当量の試薬の系についてしらべているが、異なる量のスズ(IV)を含む溶液から、以上のべたような方法に従えば、不足一定量の試薬で常に一定量のスズ(IV)を精度よく抽出分離できること、またこの場合もスズ(IV)と試薬の反応比は1:2であることを確かめている。さらに、実試料としてNBS標準試料および国内で得られるcoal fly ashについて本法によりスズの分析を行ない、はじめて信頼できる分析値を与えることができた。また、NBS標準試料のスズの分析値のばらつきが試料自身の不均一性に帰因するものであることを指摘したことも重要である。ここで用いた試薬は有機スズ化合物とも反応することを見出したのでこれまでと同様の原理によっていわゆる化学種分析が可能である。しかしたとえばブチルスズとジブチルスズでは本試薬との反応性に大きな差はないのでやはりハロゲン化物の前分離抽出の併用が必要であり、第5章で各ブチルスズ化合物の抽出挙動や分離係数をしらべた。さらに第6章ではこれらのブチルスズやジブチルスズと H_2 satp とは1:1で反応し、しかも不足当量反応も極めて再現性のよいことをたしかめた。トリブチルスズは本試薬と反応しないが、たとえば臭素などによる分解生成物である無機スズ、ブチルスズ、ジブチルスズなどのスズ化学種はいずれも不足当量分析が可能なので完全な分解や定量的回収を要さない本法の特色は明らかである。よってこれらの化合物の混合試料や市販の試料についての分析に適用し、極めて正確でまた精度の高い分析が可能であることを示した。このような化学種分析の重要性は多くの研究者で論じられておりながら、実際には種々の制約のためにまだ研究は不十分であったが、本研究は今後の新しいすぐれた方法としての可能性を示したものとして意義は大きい。

これらのことは著者が自立して研究活動を行なうに必要な高度の研究能力と学識を有することを示している。よって井村久則提出の論文は理学博士の学位論文として合格と認める。