

ルテニウム複核錯体被覆電極を用いた有機スズ化合物の 電気化学的微量検出

——トリブチルスズ化合物の定性的分析——

星 野 由 雅

長崎大学教育学部化学教室
(平成9年10月31日受理)

Detection of Organotin Compound at the Trace Level by Voltammetric Method
with Binuclear Ruthenium Complex Coated Electrode

Yoshimasa HOSHINO

Department of Chemistry, Faculty of Education
Nagasaki University, Nagasaki 852-8521, Japan
(Received October, 31, 1997)

Abstract

The electrochemical behavior of tributyltin(IV) chloride in 20% (v/v) methanol-water medium at the trace level has been investigated by differential pulse anodic stripping voltammetry with a bare glassy carbon (GC) electrode and a binuclear ruthenium complex, (μ -1,1,6,6-tetraacetyl-2,4-hexadiynato)bis[bis(2,2,6,6-tetramethyl-1,3-heptanedionato)ruthenium(III)], coated GC electrode. The tin compound exhibited an anodic peak at -0.70 V vs. Ag/AgCl on the voltammogram with the coated electrode, but the corresponding peak was not observed with the bare electrode. This is the first example of detection for organotin compounds by voltammetric methods without an Hg electrode.

1. はじめに

スズは古代より青銅（銅との合金）として武器、鐘、鏡や美術品に、現代では耐食性に優れていることからハンダ、スズめっき、ほうろう、板硝子などに用いられ、私達にとって身近な金属の一つである。また、その生理的役割はまだ解明されていないが、ラットにとって必須な金属であるとの報告もある¹⁾。無機スズの毒性は、他の重金属と比較しても少

ない部類にはいる。しかし、スズめっきの缶詰による中毒事故は19世紀末にイギリスで報告され、日本でも1960年代にオレンジジュースの缶詰によるスズの中毒事故が相次いで報告された²⁾。このため、スズの食品衛生法上の基準は清涼飲料水の成分規格で150 ppm以下と定められている³⁾。

一方、有機スズ化合物は当初ポリ塩化ビニルの安定剤として使用され、その後用途は農業用の殺菌剤や殺虫剤、木材・繊維・紙・皮などの防腐・防カビを目的とした保存剤⁴⁾として産業界から家庭にまで広がった。そして、フジツボ類、貝類あるいは海藻類から船底や漁網を守る防汚塗料や防汚剤として最も多く使用された。フランスでは、1950年代に皮膚病の治療薬としてエチルスズ化合物を用いたために約1000人の患者のうち110人が死亡した²⁾。これらの有機スズ化合物は、無機スズと比較して一般に3~300倍以上毒性が高いと言われている。このように有機スズ化合物の毒性が高いことが明らかになったにもかかわらず、その船底塗料や漁網防汚剤としての使用は1980年代になるまで規制されなかった。これは、毒性の高いトリアルキルスズ化合物の生物学的半減期が3~11日と短く⁵⁾、環境中においても紫外線や微生物により、より毒性の少ないジアルキルスズ化合物やモノアルキルスズ化合物に速やかに変化し⁶⁾、最終的には無機スズにまで分解される^{7,8)}と考えられていたからである。しかし、現実にはフランスで養殖カキの奇形の原因が有機スズ化合物であることが疑われ⁹⁾、その後魚介類に高濃度で蓄積されていることが判明し、各国もようやく規制に乗り出した。日本でも1980年代から魚介類の有機スズ化合物の含量が調べられ始めた¹⁰⁾。環境庁は1985年から全国規模で魚介類のトリブチルスズ、トリフェニルスズ化合物の生物モニタリングを実施している。これらの調査の結果、魚では養殖魚の方が天然魚よりも有機スズ化合物の含量が高く、船底塗料や漁網防汚剤と有機スズ汚染との因果関係が示唆された^{10a)}。このため全国漁業協同組合連合会は、自主的に1987年2月以降、有機スズ系漁網防汚剤の使用を全面的に禁止している⁶⁾。1989年に「化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律」(いわゆる「化審法」)に基づいてビス(トリブチルスズ)オキシドが第1種特定化学物質にその他の13種のトリブチルスズ化合物と7種のトリフェニルスズ化合物が第2種特定化学物質に指定され、現在では一部の船舶を除いて有機スズ化合物を含む塗料は使用されていないが、全面禁止には至っていない。

上記のように有機スズ化合物の環境汚染の問題は、各国が規制を設け国際的にも規則が制定されつつあるため既に峠を越えたと考える見方もある。しかし、1980年代後半から有機スズ化合物に汚染された海域の巻貝類にインポセックス(雌にペニスと輸精管が形成され物理的な産卵不能や卵形成の阻害)が発生することが明らかになり¹¹⁾、未だ環境への影響が大きいことが指摘されている。このようなインポセックスは、有機スズ化合物がきわめて低い濃度(1 ppt程度)で発症することが報告されている¹²⁾。インポセックスを引き起こすメカニズムについては現在精力的に研究が進められている¹³⁾が、問題なのはこのような現象が非常に低レベルの汚染で引き起こされていることである。一つの種の雌雄のバランスが崩れることは、その種にとっての存続だけでなく生態系全体のバランスを崩す要因になる。従って、有機スズ化合物による汚染がどの海域でどの程度あるのかを正確に把握する必要がある。

有機スズ化合物の検出法は、現在ガスクロマトグラフ法が主流である。検出器としては、電子捕獲型検出器¹⁴⁻¹⁸⁾、炎光分光検出器¹⁹⁻²²⁾、質量分析計²³⁾などがある。環境庁が平成3

年に各自治体に提示した分析法でもガスクロマトグラフ/炎光分光検出器 (GC/FPD) による検出法が示されている。しかし、このようなタンデム法 (分離装置と検出器を直列に繋いだ方法) では化合物の誘導体化や化学的前処理が必要とされる。このため誰も (化学的知識や技術が乏しい人) が簡単に有機スズ化合物を検出できるわけではない。これに対して電気化学的測定法は、試料溶液を固相抽出用カラムで濃縮し、メタノール抽出液を pH 調整後、微分パルスストリッピングボルタンメトリーで分析する比較的単純な分析法である²⁴⁾。誘導体化などの化学的前処理も不要で、また高額な検出器を必要としないから、ガスクロマトグラフ法より汎用性および測定の簡便さの点で優れている。さらに、今後要求が高まるであろう有機スズ化合物の種別検出も可能である²⁵⁾。しかし、この方法の欠点は、検出用の作用電極に水銀を用いている点である。これまで報告された電気化学的測定法による有機スズ化合物の検出には水銀が用いられている²⁶⁻³¹⁾。これでは、測定中の水銀による2次汚染や測定後の後処理の困難さのため誰でもが安心して採用できる方法とは言えない。そこで、水銀以外の電極を用いた有機スズ化合物の検出の可能性を検討する必要がある。

有機スズ化合物の水銀電極上での挙動は、複雑で完全には解明されていない。還元電位やその電流値、あるいは還元後電極上に吸着した化学種のストリッピングに伴う酸化電流値はアルキル基の数に依存している²⁵⁾。しかし、著者の知る得る範囲では通常の固体電極 (金、白金および炭素電極など) で有機スズ化合物の微量分析に成功したという報告はない。これは、還元した化学種あるいはその後の化学反応で生成した化学種と固体電極との相互作用が弱いため吸着堆積できないためと考えられる。そこで、固体電極上に酸化還元活性な有機物を含む化学種を被覆し、その化学種と有機スズ化合物との間で吸着などの相互作用が発現すれば、有機スズ化合物の微量検出が可能となる。この際、被覆する化学種にはいくつかの条件がある。その化学種と固体電極との間の電子移動がある程度以上速いこと。化学種の還元生成物が速度論的に安定であること。化学種とその還元生成物のどちらもが測定で使用する溶媒に不溶あるいは極めて難溶であり、さらに支持電解質との間で特別な相互作用を起こさないこと。以上の条件を満たす化学種の一つとしてトリス (β -ジケトナト) ルテニウム (III) 複核錯体がある。

本報では、固体電極であるグラッシーカーボン (GC) 電極上にルテニウム複核錯体として (μ -1,1,6,6-テトラアセチル-2,4-ヘキサジイナト) ビス [ビス (2,2,6,6-テトラメチル-1,3-ヘプタンジオナト) ルテニウム (III)] 錯体 (**Ru₂Ru**, Fig. 1) を被覆した電極を用いて、塩化トリブチルスズの検出の可能性を探った定性的な結果について報告する。

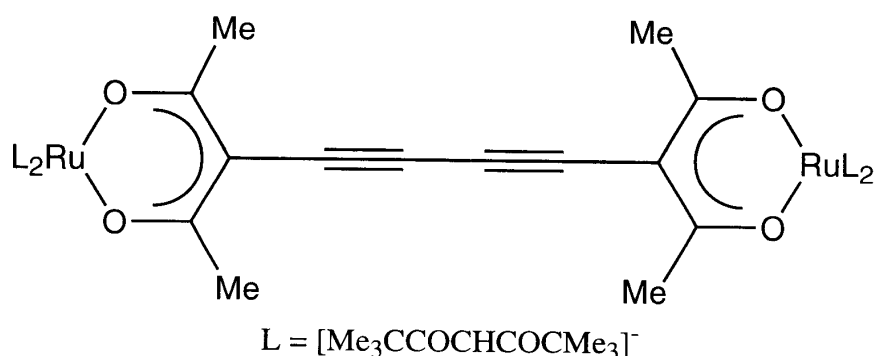


Fig. 1 Schematic structure of **Ru₂Ru**.

2. 実 験

2-1 試薬

水は、ミリポア社製 Milli-Q SP Low TOC 超純水製造装置で製造した超純水を使用した。ジクロロメタンと *N, N, N', N'*-テトラメチルエチレンジアミン (TMED) は、試薬特級 (和光純薬工業社製) を使用した。メタノールは、高速液体クロマトグラフ用 (和光純薬工業社製) を使用した。硫酸ナトリウムと塩化銅 (I) は、純度99.9%の無水物 (和光純薬工業社製) を使用した。塩化トリブチルスズ (IV) TBT-Cl は、純度96%以上のもの (Aldrich Co. Ltd.製) を使用した。

Ru2Ru は、文献³²⁾記載の方法を改良して調製した。(3-エチニル-2,4-ペンタンジオナト)ビス(2,2,6,6-テトラメチル-1,3-ヘプタンジオナト)ルテニウム(III)錯体([Ru(mEma)(dpm)₂])は、文献³²⁾に従って合成した。この錯体のカップリング反応による複核化は、次のように行った。ジクロロメタン約10 cm³をフラスコに入れ酸素で溶液を置換しながら、TMEDを40 mg加え、次いで塩化銅(I)を30 mg加えた。酸素による置換を止め、フラスコに栓をして恒温槽で25°Cに保ち、溶液の色が緑色になり反応が平衡状態に達するまで充分攪拌した。次に、100 mgの[Ru(mEma)(dpm)₂]をジクロロメタン約20 cm³に溶かし、酸素で置換した。この溶液に、先の緑色の触媒溶液を加え、フラスコの栓をして約30°Cに保ち2日間激しく攪拌した。反応生成物は、溶媒をロータリーエバポレーターで留去し、ベンゼン-ヘキサン(2:1体積比)の混合溶媒で抽出した。この溶液を5Aのろ紙でろ過し、ろ液をシリカゲル60(Merck)のカラムクロマトグラフィーで精製した。溶離液を濃縮乾固した後、減圧乾燥して約80 mgの茶色の **Ru2Ru** を得た。

2-2 電気化学測定

電気化学測定は、BAS社製 CV-50W を用いた。参照電極には銀/塩化銀電極(BAS RE-1B)、対極には白金線を使用した。支持電解質溶液は、0.05 mol dm⁻³と0.1 mol dm⁻³の硫酸ナトリウム水溶液およびメタノールと0.05 mol dm⁻³硫酸ナトリウム水溶液との比(体積比)が20:80の混合溶液の3種類を使用した。測定前には溶液に高純度窒素を20分間通し、酸素を除去した。8.63 μmol dm⁻³の TBT-Cl 溶液 (Snとして1.02 mg dm⁻³の溶液)は、次のようにして調製した。まず、0.863 mmol dm⁻³の TBT-Cl メタノール溶液100 cm³を作り、この溶液1 cm³をメスピペットで取り出してメスフラスコに移し、先のメタノール-硫酸ナトリウム水溶液で100 cm³とした。

ルテニウム複核錯体被覆電極は、次のようにして調製した。0.1 mmol dm⁻³の **Ru2Ru** ジクロロメタン溶液をキャピラリーピペットで1滴だけGC電極(φ=1 mm)上に滴下し、風乾した。この操作を35回繰り返して **Ru2Ru** を電極上に被覆した。

3. 結果と考察

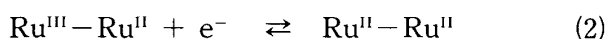
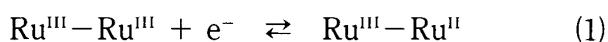
3-1 電位窓およびルテニウム複核錯体被覆電極の特性

0.1 mol dm⁻³と0.05 mol dm⁻³の硫酸ナトリウム水溶液およびメタノール-0.05 mol dm⁻³硫酸ナトリウム水溶液の電位窓をサイクリックボルタンメトリーで調べた結果、裸

の GC 電極では $-1.3\text{ V} \sim +1.0\text{ V}$ の範囲で測定可能であることがわかった。

Ru2Ru 被覆電極を用いて 0.1 mol dm^{-3} 硫酸ナトリウム溶液中で $0\text{ V} \sim -1.25\text{ V}$ の電位範囲でサイクリックボルタンメトリーを行った。掃引速度が 80 mV s^{-1} の時のボルタモグラムを Fig. 2 に示す。電極上に固定された **Ru2Ru** の還元波が -1.13 V (ピーク電位) に、また対応する酸化波は -0.87 V (ピーク電位) 付近に観測された。これらのピーク電位は掃引速度が $20 \sim 200\text{ mV s}^{-1}$ の範囲でほとんど変化がなかった。一方、還元波のピーク電流値は掃引速度に比例して変化した。このことは、この電極反応が拡散律速ではなく電極上に固定された物質による電極反応であることを示している。

また、サイクリックボルタンメトリーでは一般に電極上に固定された物質のアノード側とカソード側のピーク電位は同じ電位であるが、電極と固定された物質との間の電荷移動速度が遅い場合は、Fig. 2 のようにピーク電位は一致しない傾向がある。従って、この一对の酸化還元波は電極上に固定された **Ru2Ru** によるもので、**Ru2Ru** の溶液中での電気化学的挙動³²⁾を参考にすると、2段階の一電子還元反応がほぼ同じ電位で起こっていると考えられる。その過程は反応式(1)と(2)で示される。



次に、**Ru2Ru** 被覆電極のメタノール- 0.05 mol dm^{-3} 硫酸ナトリウム水溶液中で先と同じ電位範囲でサイクリックボルタンメトリーを行った。また、電極を溶液に浸したままで還元波のピーク電流値の経時変化を調べた。その結果、当初サイクリックボルタモグラムは 0.1 mol dm^{-3} 硫酸ナトリウム溶液中と同じ挙動を示したが、時間の経過と共にピーク電流値が小さくなった。初めのピーク電流値は 50 nA であったが、メタノール-硫酸ナトリウム水溶液に浸したままで4時間後に測定すると 38 nA まで減少していた。このことは、電極上に固定された **Ru2Ru** が徐々にではあるが硫酸ナトリウム-メタノール混合溶液に溶解していることを示している。この点は、今後の検討が必要と考えられるが、測定時間が短時間であれば支障がないと判断し TBT-Cl の検出実験に移った。

3-2 有機スズ化合物の検出

裸の GC 電極および **Ru2Ru** 被覆電極を用いてメタノール-硫酸ナトリウム水溶液 (支持電解質溶液) 中で測定した微分パルスストリッピングボルタモグラムを Fig. 3 および Fig. 4 に、裸の GC 電極および **Ru2Ru** 被覆電極を用いて $8.63\text{ }\mu\text{mol dm}^{-3}$ の TBT-Cl 溶液

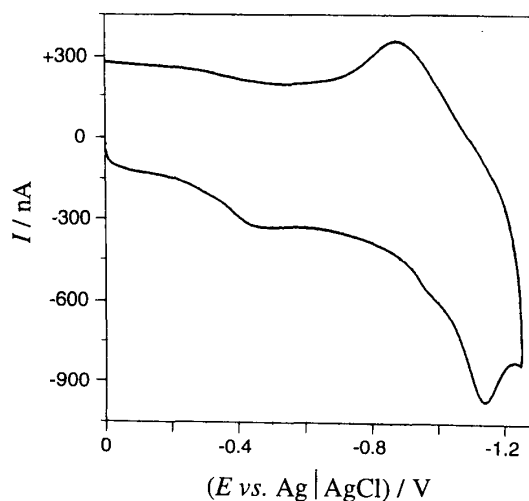


Fig. 2 Cyclic voltammogram in 0.1 mol dm^{-3} Na_2SO_4 aqueous solution at room temperature on the **Ru2Ru** coated electrode. The scan rate was 80 mV s^{-1}

(Snとして 1.02 mg dm^{-3} の溶液)中で測定した微分パルスストリッピングボルタモグラムを Fig. 5および Fig. 6にそれぞれ示す。微分パルスストリッピングボルタメトリーの初期電位は -1.1 V 、パルス電圧は 25 mV 、析出時間は30秒、掃引速度は 10 mV s^{-1} で行っ

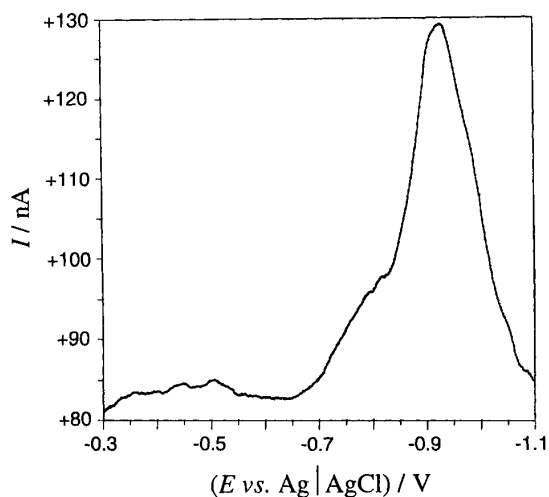


Fig. 3 Differential pulse anodic stripping voltammogram in 20% (v/v) methanol-water solution containing $0.05 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ at room temperature on the bare electrode.

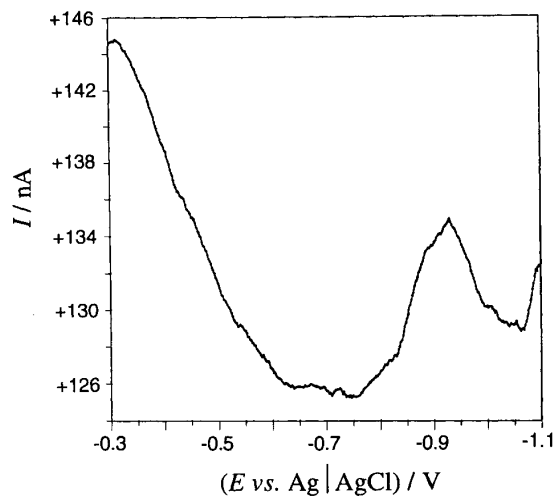


Fig. 4 Differential pulse anodic stripping voltammogram in 20% (v/v) methanol-water solution containing $0.05 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ at room temperature on the **Ru2Ru** coated electrode.

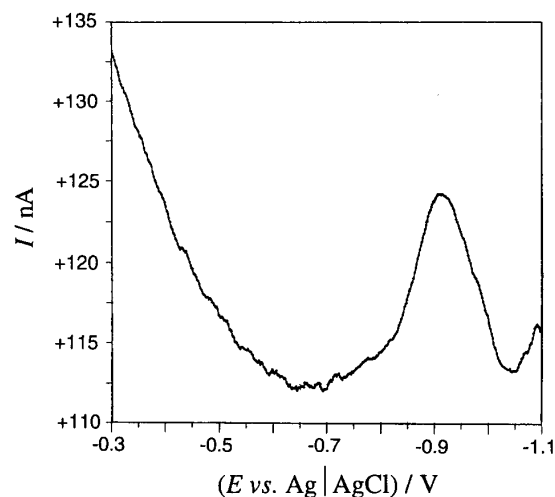


Fig. 5 Differential pulse anodic stripping voltammogram for $8.63 \mu\text{mol dm}^{-3}$ TBT-Cl in 20% (v/v) methanol-water solution containing $0.05 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ at room temperature on the bare electrode.

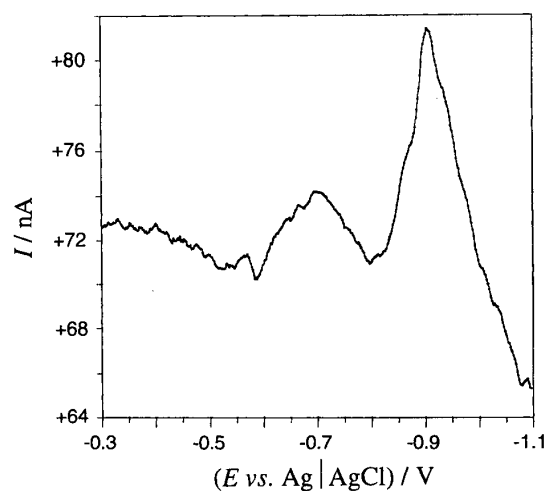
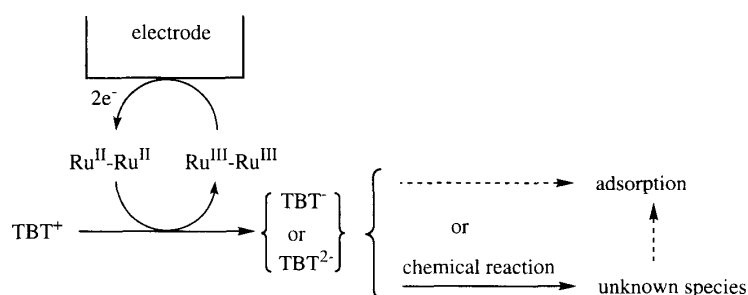


Fig. 6 Differential pulse anodic stripping voltammogram for $8.63 \mu\text{mol dm}^{-3}$ TBT-Cl in 20% (v/v) methanol-water solution containing $0.05 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ at room temperature on the **Ru2Ru** coated electrode.



た。Fig. 3および Fig. 4で-0.95 V付近に観測された波は系中の不純物によるものと考えられる。TBT-Clを含む溶液の裸のGC電極での測定結果は、Fig. 5からわかるように支持電解質溶液のボルタモグラム (Fig. 3) と本質的に変わりがなかった。しかし、**Ru2Ru** 被覆電極での測定結果は、Fig. 6からわかるように-0.70 V付近にピーク電位を持つ波が新たに観測された。この波は、**Ru2Ru** 被覆電極で微分パルスストリッピングボルタンメトリーを行った時にだけ観測され、裸のGC電極に代えたり、他の測定法(サイクリックボルタンメトリーや微分パルスボルタンメトリー)では観測されなかった。従って、この-0.70 V付近に観測された波は Scheme 1に示したように TBT-Clが **Ru2Ru** 被覆電極で還元を受け、その還元種あるいはその後の化学反応で生成した化学種が電極上に吸着し、その酸化的脱離によるものと考えられる。いずれにしても TBT-Cl由来の波と考えられる。

4. ま と め

ルテニウム複核錯体を被覆したGC電極を用いて、メタノール-水混合溶媒系で $8.63 \mu\text{mol dm}^{-3}$ の TBT-Clを微分パルスストリッピングボルタンメトリーにより検出した。定性的結果ながら、水銀以外の電極を用いて微量 (Sn換算で1 ppm)の有機スズ化合物を検出できたことは意義深い。今後は、**Ru2Ru** 被覆電極上での有機スズ化合物の酸化還元挙動を解明すると共に TBT-Cl以外の他の有機スズ化合物の検出および定量分析の可能性を検討する必要がある。また、環境水中には多種類の化学種が共存しており、それらが本測定法に対してどのような影響を与えるかも検討していく必要がある。

謝 辞

本稿を執筆するにあたり、長崎大学教育学部、玉利正人教授からスズに関する参考資料を御提供いただいた。また、実験の多くの部分は、広島女学院大学において同大学生生活科学部の学生、藤井聖子さんに手伝っていただいた。ここに、感謝の意を表します。

参 考 文 献

- 1) K. Schwarz, D. B. Milne, and E. Vinyard, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, **40**, 22 (1970).

- 2) 保田仁資, やさしい環境科学, 化学同人 (1996).
- 3) 総合食品安全事典編集委員会編, 総合食品安全事典, 事典出版センター (1994).
- 4) P. J. Craig, "Organometallic compounds in the environment," Longman, Harlow (Essex), 1986.
- 5) 荒木 峻, 沼田 眞, 和田 攻編, 環境科学辞典, 東京化学同人 (1985).
- 6) 里見至弘, 清水 誠編, 水産学シリーズ92 有機スズ汚染と水生生物影響, 恒星社厚生閣 (1992).
- 7) E. A. Clark, R. M. Sterrit, and J. N. Lester, *Environ. Sci. Technol.*, **22**, 600 (1988).
- 8) R. B. Laughlin and O. Linden, *Ambio*, **16**, 252 (1987).
- 9) 森田昌敏, *ぶんせき*, 第10号, 785 (1991).
- 10) a) 今枝一男, 大沢敬子, 吉村吉博, *ぶんせき*, 第6号, 432 (1988); b) 環境庁編, 環境白書 (平成元年版), 大蔵省印刷局.
- 11) G. W. Bryan, P. E. Gibbs, L. G. Hummerstone and G. R. Burt, *J. Mar. Biol. Ass. U. K.*, **66**, 611 (1986).
- 12) P. E. Gibbs, G. W. Bryan, P. L. Pascoe and G. R. Burt, *J. Mar. Biol. Ass. U. K.*, **67**, 507 (1987).
- 13) 堀口敏宏, *化学と工業*, 第48巻, 第4号, 538 (1995).
- 14) Y. Arakawa, O. Wada, T. H. Yu and H. Iwai, *J. Chromatogr.*, **216**, 209 (1981).
- 15) 竹内正博, 水石和子, 山野辺秀夫, 渡辺四男也, *分析化学*, **36**, 138 (1987).
- 16) 近本武次, 片山益代, 鎌田 功, 足立 透, *衛生化学*, **34**, 164 (1988).
- 17) 高橋一暢, 大八木義彦, *分析化学*, **36**, 133 (1987).
- 18) I. Tolosa, J. M. Bayone, J. Albaiges, L. F. Alencastro, and J. Tarradellas, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **339**, 646 (1991).
- 19) K. Takami, H. Yamamoto, T. Okumura, A. Sugimae and M. Nakamoto, *Anal. Sci.*, **3**, 63 (1987).
- 20) C. L. Mattihas, J. M. Bellama, G. L. Olson and F. E. Brinckman, *Environ. Sci. Technol.* **20**, 609 (1986).
- 21) J. J. Sullivan, J. D. Torkelson, M. W. Wekell, T. A. Holling-Worth, W. L. Saxton, G. A. Miller, K. W. Panaro, and A. Usher, *Anal. Chem.*, **60**, 6260 (1988).
- 22) G. B. Jiang, P. S. Maxwell, K. W. M. Siu, V. T. Luong, and S. S. Berman, *Anal. Chem.*, **63**, 1506 (1991).
- 23) D. J. Hannah, T. L. Page, L. Pickton, and J. A. Taucher, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **43**, 22 (1989).
- 24) J. Schwarz, G. Henze, and F. G. Thomas, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **352**, 479 (1995).
- 25) J. Schwarz, G. Henze, and F. G. Thomas, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **352**, 474 (1995).
- 26) K. Hasebe, Y. Yamamoto, and T. Kambara, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **310**, 234 (1982).
- 27) P. Kenis and A. Zirino, *Anal. Chim. Acta*, **149**, 157 (1983).
- 28) H. Kitamura, Y. Yamada, and M. Nakamoto, *Chem. Lett.*, **1984**, 837.
- 29) H. Kitamura, A. Sugimae, and M. Nakamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **58**, 2641 (1985).
- 30) C. M. G. Van den Berg and S. H. Khan, *Analyst*, **116**, 585 (1991).
- 31) A. M. Bond, N. J. Turoczy, and R. J. Carter, *J. Electroanal. Chem.*, **365**, 125 (1994).
- 32) Y. Kasahara, Y. Hoshino, M. Kajitani, K. Shimizu, and G. P. Satô, *Organometallics*, **11**, 1968 (1992).