

Strona czasopisma: <http://analit.agh.edu.pl/>

Sorpcja związków organometalicznych cyny w zawiesinach wodnych minerałów ilastych

Sorption of tin organometallic compounds in aqueous clay mineral suspension.

Marcelina Strzępek

AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, Polska

ABSTRAKT: Celem pracy było zbadanie procesu sorpcji dichlorku dibutylocyny w zawiesinach wodnych wybranych minerałów ilastych. Minerale ilaste pełniły rolę sorbentów w trakcie badań. Minerale, które zostały wybrane do badania to: kaolin, montmorillonit oraz ziemia okrzemkowa. W części doświadczalnej wykonano optymalizację następujących parametrów: amplituda impulsu, czas próbkowania, czas oczekiwania oraz wysokość schodka. Proces sorpcji był badany w zależności od różnych parametrów. Wybrane z nich to: różne naważki sorbentów, różne ilości dodawanego roztworu chlorku dibutylocyny o stężeniu 1%, różne ośrodki dyspersyjne. Metodą analityczną za pomocą której dokonano pomiarów była różnicowa woltamperometria impulsowa.

ABSTRACT: The aim of the work was to investigate the sorption process of dibutyltin chloride in aqueous suspensions of the selected clay minerals. The clay minerals acted as sorbents during the research. The minerals selected for the study are: kaolin, montmorillonite and diatomaceous earth. In the experimental part optimization of the following parameters was performed: pulse amplitude, sampling time, waiting time and step height. The sorption process was tested depending on various parameters. These were: various sorbents, different amounts of 1% dibutyltin chloride solution added, different dispersion media. The analytical method by means of which measurements were made was differential pulse voltammetry.

Słowa kluczowe: minerale ilaste, dibutylocyna, związki organometaliczne, różnicowa woltamperometria impulsowa

1. Wstęp

Związki organometaliczne to takie, które w swojej budowie posiadają wiązanie węgiel - metal. Za najbardziej toksyczne uważa się trójpodstawione połączenia cynoorganiczne. Trójpodstawione związki cyny były wykorzystywane w farbach przeciwpowietrznych stosowanych do zabezpieczania kadłubów statków. Doprowadziło to do odkładania się związków cyny w organizmach żywych oraz osadach wodnych. Dibutylocyna została wprowadzona do środowiska jako produkt degradacji tributyllocyny. W 2009 roku Komisja Wspólnot Europejskich wprowadziła ograniczenia dla stosowania związków cynoorganicznych. W Dokumencie zaznaczono, że zezwala się na stosowanie dibutylocyny tylko w przypadku, jeśli nie występuje alternatywny dla niej związek. Zgodnie z Załącznikiem I do Dyrektywy 76/769/EWG od 1 lipca 2012 r. nie stosuje się związków dibutylocyny w wyrobach, które są przeznaczone do powszechnej sprzedaży, jeżeli stężenie cyny w danym wyrobie jest większe niż 0.1% masy. Minerale ilaste wykazują zdolności sorpcyjne, czyli adsorbują i zatrzymują jony lub molekuly na powierzchni. Prowadzi to do zanieczyszczenia środowiska. Jedną z metod analitycznych, która umożliwia oznaczenie związków organometalicznych cyny jest woltamperometria. Jest to elektrochemiczna metoda analizy, która opiera się na pomiarze prądu związanego z przebiegiem danej reakcji elektrodowej. Celem niniejszej pracy było zbadanie procesu sorpcji dichlorku dibutylocyny na wybranych minerałach ilastych: kaolinie, montmorillonicie oraz ziemi okrzemkowej. Proces adsorpcji był przeprowadzany w naturalnym środowisku każdego minerału. Zbadano proces adsorpcji w zależności od: masy naważki każdego minerału, ośrodka

dyspersyjnego, zmienianego stężenia dodawanego roztworu wzorcowego dichlorku dibutylocyny oraz dodatku kwasów humusowych. Badania wykonano za pomocą różnicowej woltamperometrii impulsowej w laboratorium Katedry Chemii Analitycznej na Wydziale Inżynierii Materiałowej i Ceramiki.

2. Część doświadczalna

2.1. Aparatura, sprzęt i odczynniki

Aparaturą pomiarową wykorzystaną w badaniach były następujące urządzenia: układ pomiarowy woltamperometrii składający się z analizatora elektrochemicznego M161 firmy MTM – Anko, układu trójelektrodowego z błonkową elektrodą rtęciową jako elektrodą pracującą, drutem platynowym jako elektrodą pomocniczą oraz elektroda chlorosrebrowa z podwójnym kluczem elektrolitycznym Ag/AgCl/3M KCl jako elektrodą odniesienia, oprogramowanie EAlab 2.0, Microsoft Office Excel 2007. Do przygotowania próbki użyto ultrawirówkę firmy Mechanika Precyzyjna Warszawa (Micro – Centrifuge typ 320 nr IIM – PN – 7 – 2195), myjkę ultradźwiękową firmy Inter Sonic IS – 2, wagę analityczną firmy Radwag (model PS 450) oraz pipety automatyczne. Sprzętem jaki został wykorzystany w badaniach były: zlewki szklane o różnej pojemności, metalowa szpatułka, lejek szklany, probówki stożkowe typu eppendorf o pojemności 1.5 ml, probówki okrągłodenne typu eppendorf o pojemności 2.0 ml, oraz papierki wskaźnikowe. Odczynniki jakimi się posługiwano to: chlorek dibutylocyny firmy Aldrich Chemistry 96%, alkohol etylowy firmy POCH cz.d.a., azotan amonu NH_4NO_3 o stężeniu 1 M firmy POCH cz.d.a., woda bidestylowana, elektrolit podstawowy: 3,5 ml EtOH, 1.0 ml H_2O , 0.5 ml 1 M NH_4NO_3 , surfaktant niejonowy Triton X100 firmy Windsor Laboratories Ltd, Wielka Brytania, minerały ilaste: kaolin z Firmy Sigma – Aldrich nr K7375-500G, montmorillonit z Firmy Alfa Aesar nr 215-288-5, ziemia okrzemkowa z Firmy POCH nr WE 272-489-0.

2.2. Optymalizacja

Dokonano optymalizacji następujących parametrów pomiarowych: amplitudy impulsu (dE) w zakresie od -60 mV do +60 mV, czasu próbkowania i oczekiwania (t_p i t_w) w zakresie od 5 ms do 25 ms, wysokości schodka (E_s) w zakresie od 1 mV do 6 mV. Parametry końcowe jakie zostały wybrane są następujące: dE = 40 mV, t_p i t_w = 20 ms, E_s = 4 mV. Dodatkowo ustalono parametry: E_p = - 500 mV, E_k = - 800 mV, t_d = 500 ms. Optymalizację każdego parametru przeprowadzono w elektrolicie podstawowym, który składał się z: 3.5 ml alkoholu etylowego, 1 ml wody bidestylowanej oraz 0.5 ml 1 M azotanu (V) amonu NH_4NO_3 .

2.3. Opis przebiegu eksperymentu sorpcyjnego

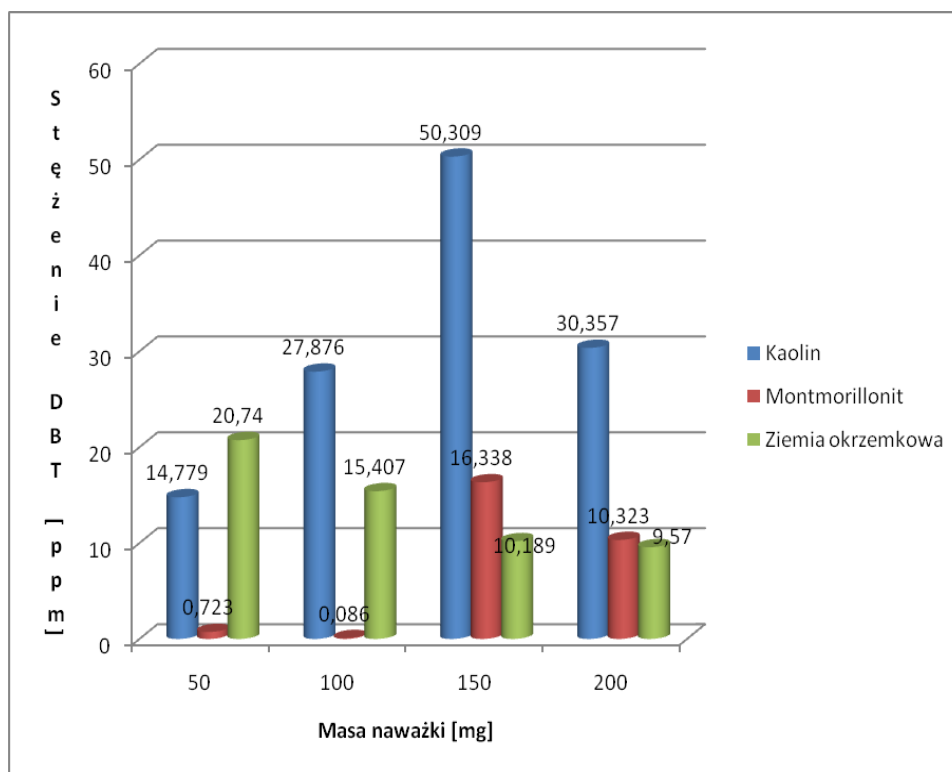
Aby przygotować wodne zawiesiny sorbentów wykonano następujące czynności: na wadze analitycznej odważono naważki minerałów ilastych (50 mg, 100 mg, 150 mg oraz 200 mg), następnie dodano ośrodek dyspersyjny i umieszczono w myjce ultradźwiękowej na czas 10 minut w celu dyspersji próbki. Eksperyment realizowano w warunkach pH charakterystycznej dla każdego minerału i sporządzonej na jego bazie zawiesiny, dodano 50 μl 1% roztworu wzorcowego dichlorku dibutylocyny i ponownie umieszczono w myjce ultradźwiękowej na czas 15 minut. Następnie pobrano 1 ml próbki do probówki stożkowej typu eppendorf, umieszczono w ultrawirówce na okres 2 minut, a następnie oddzielono nadsącz od osadu i wykonano badania metodą różnicowej woltamperometrii impulsowej.

Roztwór 1% dichlorku dibutylocyny otrzymano przez rozpuszczenie 100 mg odczynnika wzorcowego w alkoholu etylowym w kolbce ze szkła oranżowego o pojemności 10 ml.

Efektywność procesu określono na podstawie wzoru: efektywność = (stężenie początkowe - stężenie końcowe)/stężenie początkowe.

2.4. Sorbenty w różnych ośrodkach dyspersyjnych z dodatkiem 50 ppm roztworu dichlorku dibutylocyny

Celem eksperymentu było zbadanie procesu sorpcji w wodnych zawiesinach minerałów, w których wzrastała ilość zastosowanego minerału w zakresie od 50 ÷ 200 mg. Na **Rys. 1** przedstawiono wyniki dla kaolinu, montmorillonitu i ziemi krzemkowej w wodzie bidestylowanej jako ośrodka dyspersyjnym. Początkowe stężenie dichlorku dibutylocyny wynosiło 50 ppm.

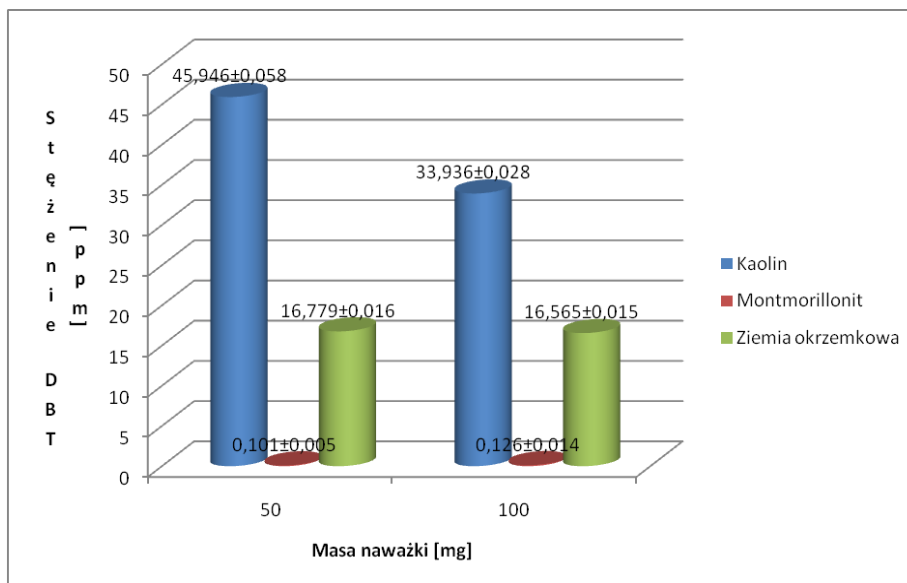


Rysunek 1. Zależność stężenia DBT w wodzie bidestylowanej jako ośrodka dyspersyjnym dla różnych mas naważek kaolinu, montmorillonitu i ziemi krzemkowej.

W wodzie bidestylowanej wraz ze zwiększającą się masą naważki kaolinu, oznaczane stężenie dichlorku dibutylocyny wzrastało, świadczy to o obniżającej się efektywności sorpcji. Odwrotna zależność występuje dla montmorillonitu – wraz ze zwiększającą się masą naważki stężenie zaadsorbowanego dichlorku dibutylocyny ulega obniżeniu, czyli proces sorpcyjny jest bardziej efektywny. Zależność ta występuje pomiędzy próbkami 50 i 100 mg, oraz 150 i 200 mg. Wraz ze wzrostem masy naważki ziemi krzemkowej zwiększa się efektywność procesu sorpcji. Zależność jest proporcjonalna w odniesieniu do zwiększenia masy naważki.

2.5. Oznaczone stężenie dichlorku dibutylocyny to stężenie związku, który nie uległ procesowi sorpcji

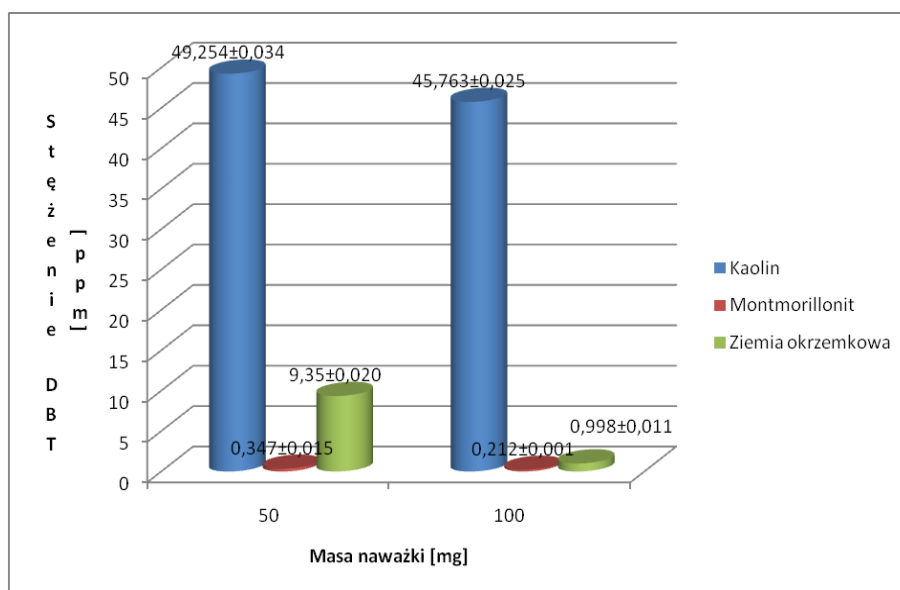
Na **Rys. 2** przedstawiono wyniki eksperymentu sorpcyjnego dla wodnych zawiesin kaolinu, montmorillonitu i ziemi krzemkowej zawierających dodatek alkoholu etylowego. Początkowe stężenie dichlorku dibutylocyny wynosiło 50 ppm.



Rysunek 2. Zależność stężenia DBT od masy naważki kaolinu, montmorillonitu i ziemi okrzemkowej w wodzie bidestylowanej i alkoholu etylowym jako ośrodka dyspersyjnym.

W zawieszynie wodnej minerałów z dodatkiem alkoholu etylowego wraz ze wzrostem masy naważki kaolinu, montmorillonitu i ziemi okrzemkowej oznaczone w nadsączach stężenia dichloru dibutylocyny nieznacznie różniły się w odniesieniu do wyników opisanych **Rys. 1**. Nadal jednak najniższe stężenie badanego związku oznaczono w nadsączu montmorillonitu.

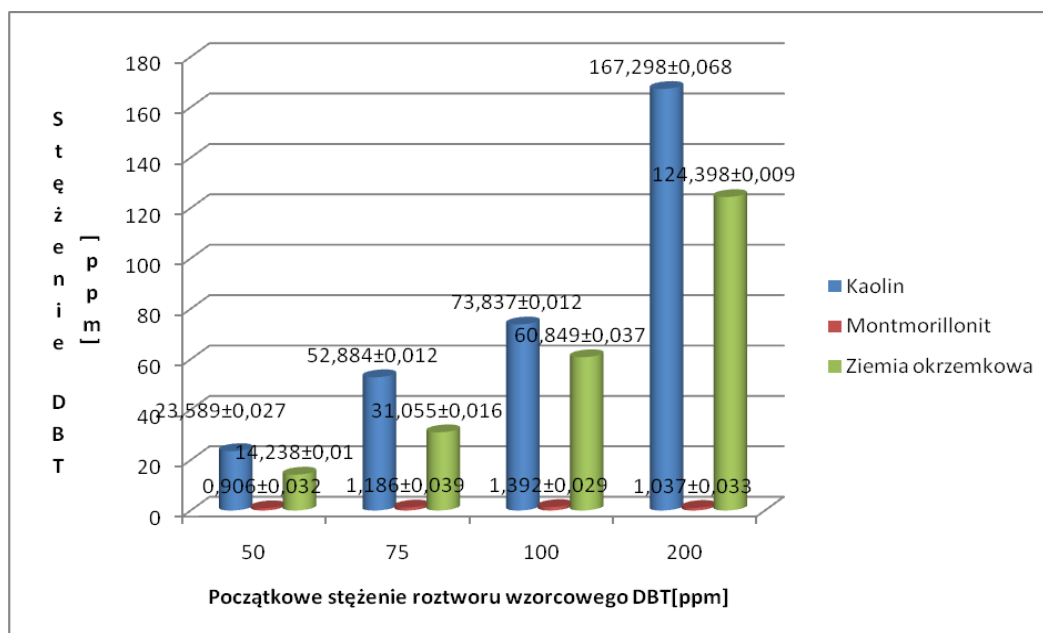
Ostatnim badanym ośrodkiem dyspersyjnym była woda bidestylowana z dodatkiem surfaktanta. Wyniki przedstawiono dla kaolinu, montmorillonitu i ziemi okrzemkowej orzedstawiono na **Rys. 3**. Początkowe stężenie dichloru dibutylocyny było równe 50 ppm. Dla każdego badanego minerału wraz ze zwiększającą się masą naważki efektywność sorpcyjna proporcjonalnie wzrastała. W tym wypadku zaobserwowano znaczący wzrost sorpcji dichloru dibutylocyny również w zawieszynie ziemi okrzemkowej.



Rysunek 3. Zależność stężenia DBT od masy naważki kaolinu, montmorillonitu i ziemi okrzemkowej w wodzie bidestylowanej z dodatkiem surfaktantu jako ośrodka dyspersyjnym.

2.6. Wpływ wyższych stężeń dichlorku dibutylocyny na proces sorpcyjny

Celem eksperymentu było zbadanie wpływu różnych stężeń dichlorku dibutylocyny na proces sorpcji na minerałach ilastych. Przygotowano po cztery naważki każdego minerału, każda po 100 mg. Dodano 10 ml wody bidestylowanej jako ośrodka dyspersyjnego oraz odpowiednie objętości 1% roztworu wzorcowego dichlorku dibutylocyny. Objętości były równe: 50 μ l, 75 μ l, 100 μ l i 200 μ l. Wyniki przedstawiono na **Rys. 4**.

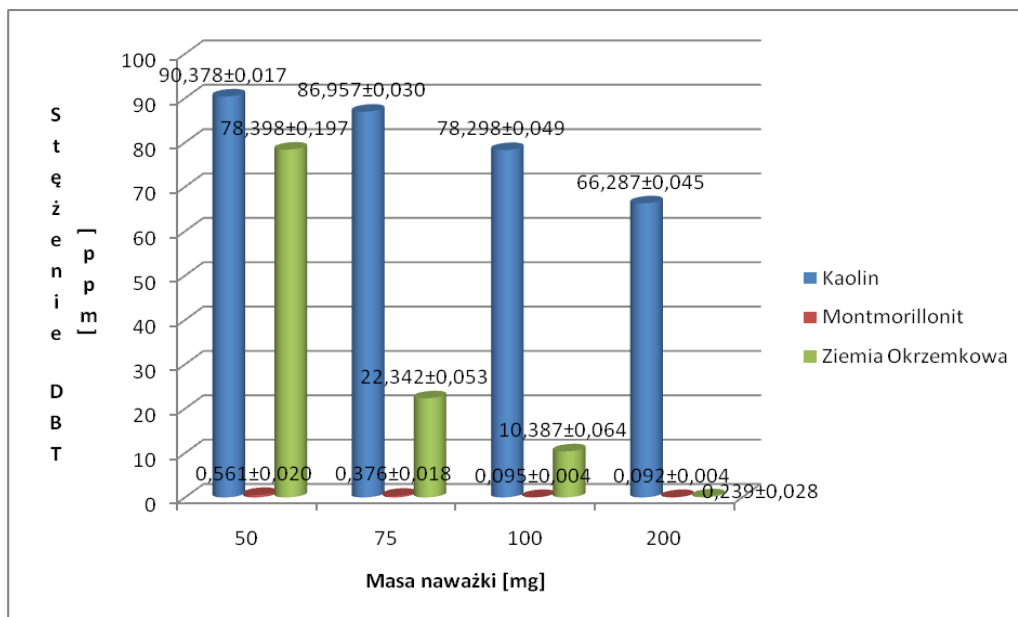


Rysunek 4. Zależność stężenia DBT w nadsączach od stężenia początkowego DBT dla kaolinu, montmorillonitu i ziemi krzemkowej w wodzie bidestylowanej.

Wraz ze wzrostem stężenia dodawanego do zawiesiny dichlorku dibutylocyny efektywność procesu sorpcji kaolinu i ziemi krzemkowej obniża się. Natomiast montmorillonit wykazał się bardzo dobrymi właściwościami sorpcyjnymi.

2.7. Wpływ substancji powierzchniowo czynnych na sorpcję związku dichlorku dibutylocyny

Celem eksperymentu było zbadanie wpływu substancji powierzchniowo czynnej oraz dodatku kwasów humusowych na proces sorpcji na wybranych sorbentach. Przygotowano po cztery naważki każdego minerału ilastego (50 mg, 100 mg, 150 mg oraz 200 mg) dodano 10 ml wody bidestylowanej, dodano 100 μ l kwasów humusowych o stężeniu 0.1% oraz 5 μ l roztworu surfaktanta TRITON X100 o stężeniu 1% do każdej naważki. Stężenie dodanego dichlorku dibutylocyny wynosiło 100 ppm. Na **Rys. 5** zebrano i przedstawiono wyniki oznaczenia dla kaolinu, montmorillonitu oraz ziemi krzemkowej.



Rysunek 5. Zależność stężenia DBT w zależności od masy naważki dla kaolinu, montmorillonitu i ziemi okrzemkowej w wodzie bidestylowanej z dodatkiem kwasów humusowych i surfaktantu.

Wraz ze zwiększającą się masą naważki sorbentu oznaczono coraz niższe stężenia związku. Najwyższą efektywność wykazał montmorillonit. Nieco niższą efektywnością sorpcji charakteryzuje się ziemia okrzemkowa, pomimo to wraz ze wzrostem masy naważki w nadsączach oznaczono coraz niższe stężenia dichloru dibutylocyny. Świadczy to o zwiększającej się efektywności procesu adsorpcji na tym mineralu. Najwyższe stężenia dichloru dibutylocyny oznaczono w nadsączach pochodzących z zawiesiny kaolinu. W badanej grupie minerałów efektywność sorpcyjna kaolinu była najniższa.

3. Wnioski

Podsumowując powyższe wyniki należy stwierdzić, że najwyższą skuteczność sorpcyjną dichloru dibutylocyny wykazują sorbenty montmorillonit i ziemia okrzemkowa. Dodatek alkoholu etulowego jak też surfaktantu do zawiesin montmorillonitu oraz ziemi okrzemkowej zwiększa ich efektywność sorpcyjną, natomiast negatywnie wpłynęły na sorpcję na kaolinie. Podobny efekt zaobserwowano po dodaniu do zawiesiny minerałów surfaktanta oraz kwasów humusowych.

Montmorillonit okazał się najefektywniejszym sorbentem spośród badanych minerałów o budowie pakietowej i zdolności jonowymiennej, ponieważ posiada on największą pojemność wymienną kationów (60 - 130 mmol/100g) w porównaniu do kaolinu (0 - 15 mmol/100 g). Ziemia okrzemkowa z kolei składa się ze szkieletów okrzemek, które charakteryzują się dużą porowatością i małymi wymiarami pustek w szkieletach. Dzięki temu znalazły zastosowanie w przemyśle jako sorbenty oraz nośniki katalizatorów.

W **Tab. 1 - 3** przedstawiono wartości efektywności sorpcji kaolinu, montmorillonitu oraz ziemi okrzemkowej.

Tabela 1. Przedstawione wartości efektywności sorpcji dla kaolinu, montmorillonitu i ziemi okrzemkowej w wodzie bidestylowanej, wodzie bidestylowanej i alkoholu etylowym oraz wodzie bidestylowanej i surfaktancie jako ośrodkach dyspersyjnych.

Minerał	Ośrodek dyspersyjny	Masa naważki [mg]	Efektywność [%]
Kaolin	Woda bidestylowana	50	70.44
		100	44.25
		150	-0.62
		200	39.29
Montmorillonit	Woda bidestylowana	50	98.55
		100	99.82
		150	67.32
		200	79.35
Ziemia okrzemkowa	Woda bidestylowana	50	58.52
		100	99.918
		150	79.62
		200	80.86
Kaolin	Woda bidestylowana + alkohol etylowy	50	8.11
		100	32.13
Montmorillonit	Woda bidestylowana + alkohol etylowy	50	99.79
		100	99.74
Ziemia okrzemkowa	Woda bidestylowana + alkohol etylowy	50	66.44
		100	66.87
Kaolin	Woda bidestylowana + surfaktant	50	1.29
		100	8.47
Montmorillonit	Woda bidestylowana + surfaktant	50	99.30
		100	99.57
Ziemia okrzemkowa	Woda bidestylowana + surfaktant	50	81.3
		100	98.00

Tabela 2. Przedstawione wartości efektywności sorpcji dla kaolinu, montmorillonitu i ziemi okrzemkowej w zależności od stężenia roztworu wzorcowego dichlorku dibutylocyny.

Minerał	Początkowe stężenie DBT [ppm]	Efektywność [%]
Kaolin	50	52.82
	75	29.48
	100	26.16
	200	16.35
Montmorillonit	50	98.18
	75	98.41
	100	98.81
	200	99.41
Ziemia okrzemkowa	50	71.52
	75	58.59
	100	39.15
	200	37.80

Tabela 3. Przedstawione wartości efektywności sorpcji dla kaolinu, montmorillonitu i ziemi okrzemkowej w zależności od masy naważki w wodzie bidestylowanej dodatkiem 100 µl 0.1% kwasów humusowych oraz 5 µl 1% roztworu surfaktanta.

Minerał	Masa naważki	Efektywność [%]
Kaolin	50	9.62
	75	13.04
	100	21.70
	200	33.71
Montmorillonit	50	99.44
	75	99.62
	100	99.90
	200	99.91
Ziemia okrzemkowa	50	21.60
	75	77.66
	100	89.61
	200	99.76

Literatura

- [1] Ganicz T., *Chemia metaloorganiczna, Studium doktoranckie*, 2007
- [2] Falandysz J., Butylocyna i produkty jej degradacji w aspekcie toksykologii żywności Zakład Chemii Środowiska i Ekotoksykologii, Uniwersytet Gdański ROCZN. PZH, 2003, 54, nr 1, 13-23
- [3] DECYZJA KOMISJI z dnia 28 maja 2009 r. zmieniająca dyrektywę Rady 76/769/EWG w odniesieniu do ograniczeń we wprowadzaniu do obrotu i stosowaniu związków cynoorganicznych w celu dostosowania załącznika I do tej dyrektywy do postępu technicznego (notyfikowana jako dokument nr C(2009) 4084) (Tekst mający znaczenie dla EOG) (2009/425/WE)
- [4] Eleonore Fröhlich Dibutyltin Compounds Effects on PPAR γ /RXR α Activity, Adipogenesis, and Inflammation in Mammalian Cell, *Front Pharmacol*, 2017; 8: 507
- [5] Evans SM, Nicholson GJ The use of imposex to assess tributyltin contamination in coastal waters and open seas. *Sci Total Environ*. 2000 Aug 21; 258(1-2):73-80.
- [6] Frent K, *Ecotoxicology of organotin compounds.*, *Crit Rev Toxicol*. 1996 Jan; 26(1):1-117.
- [7] Starek Andrzej, Związki tributyllocyny (IV) – substancje szkodliwe dla zdrowia, Zakład Biochemii Toksykologicznej, Katedra Toksykologii CM UJ Kraków, ROCZN. PZH 2009, 60, Nr 1, - 11
- [8] Handke M., *Krystalochemia krzemianów*, Uczelniane Wydawnictwo Naukowe – Dydaktyczne AGH, Kraków 2008
- [9] Drożdżak R., Wpływ chemizmu filtrującej wody na mierzoną wartość przepuszczalności gruntów, Rozprawa doktorska, Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie, Wydział Wiertnictwa Nafty i Gazu, KIN, Kraków, 2011
- [10] Kubiak W.W., Piech R., *Wstęp do polarografii i voltamperometrii*, AGH, WIMIC, KChA, Kraków