

Оловоорганические соединения в окружающей среде и методы их определения

Ягов В.В.

*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.
Вернадского РАН, Москва*

Оловоорганические соединения (ООС)

ПДК оловоорганических соединений в питьевой воде (СанПиН 2.1.4.1074-01)

Наименование вещества	Формула	ПДК, мг/л
Тетраэтилолово	Et_4Sn	0.0002
Бис(трибутилолово)оксид	$\text{Bu}_3\text{SnOSnBu}_3$	0.0002
Трибутилметакрилатолово	$\text{Bu}_3\text{SnOOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$	0.0002
Дициклогексилоловооксид	$(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{SnO}$	0.001
Трициклогексилоловохлорид	$(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{SnCl}$	0.001
Дихлорид дибутилолова	Bu_2SnCl_2	0.002
Дихлорид диэтилолова	Et_2SnCl_2	0.002
Тетрабутилолово	Bu_4Sn	0.002
Этиленбис(тиогликолят)диоктилолово	$(\text{C}_8\text{H}_{17})_2\text{Sn}[\text{SCH}_2\text{COOCH}_2]_2$	0.002
Дибутилоловооксид	Bu_2SnO	0.004
Дибутилдилауратолово	$\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COO})_2$	0.01
Дибутилдиизооктилтиогликолятолово	$\text{Bu}_2\text{Sn}[\text{SCH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{Et})\text{Pr}]_2$	0.01
Диэтилдиоктаноатолово	$\text{Et}_2\text{Sn}(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_2$	0.01
Диизобутилмалеатдиоктидолово	$(\text{C}_8\text{H}_{17})_2\text{Sn}[\text{OCOCH}=\text{CHCOOBu-i}]_2$	0.02
Сульфиддибутилолово	Bu_2SnS	0.02
Трибутилоловохлорид	Bu_3SnCl	0.02

Оловоорганические соединения (ООС)

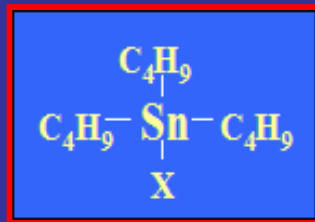
Объем производства - 50000 т.

Применения

Биоциды: Bu_3SnX , Ph_3SnX

Стабилизаторы ПВХ (67 млн. т. к 2020): Bu_2SnX_2 , Oct_2SnX_2

Катализаторы: Bu_2SnX_2 , BuSnX_3



LC₅₀ для рыб 20-50 мкг/л

Период полураспада в донных отложениях - 87 лет

ImPOSEX улиток и моллюсков

Bu_3SnX , Ph_3SnX , Oct_2SnX_2 - иммунотоксиканты

Me_3SnX , Et_3SnX - нейротоксиканты

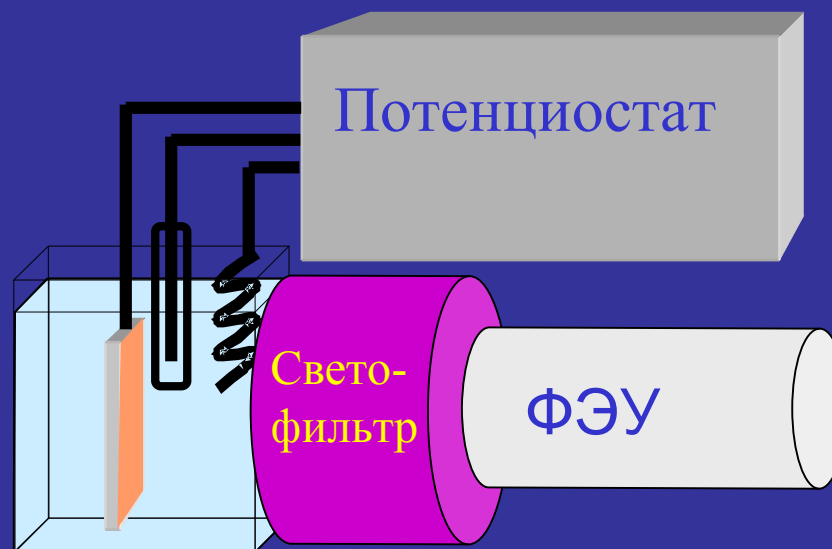
Определение ООС



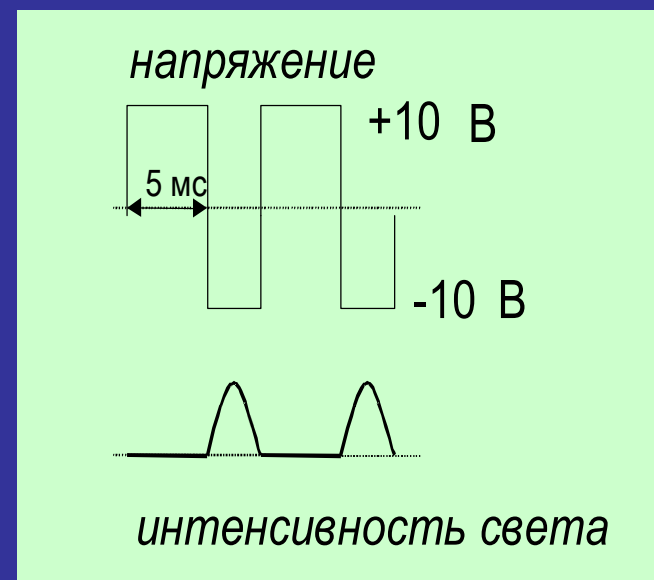
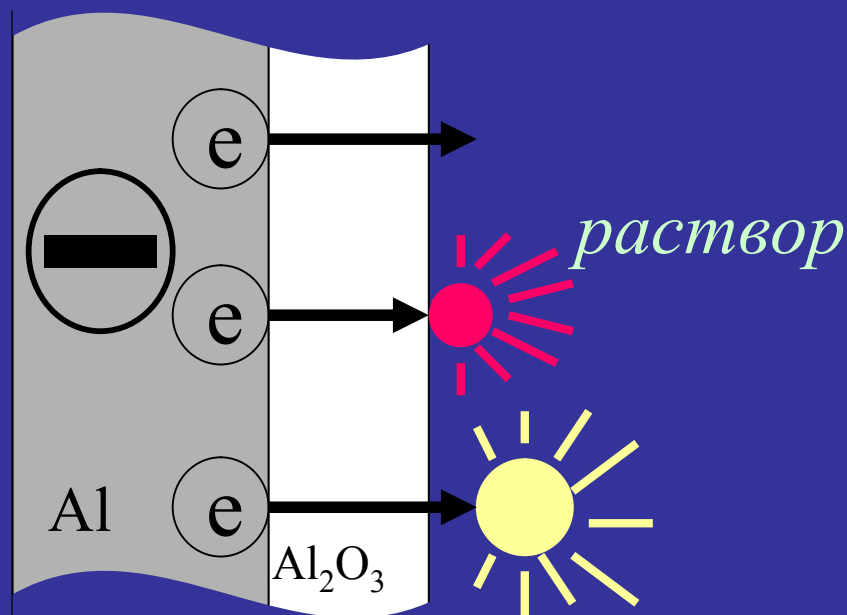
Braman, R. S. & Tompkins, M. A. (1979) Separation and determination of nanogram amounts of inorganic tin and methyltin compounds in the environment, *Anal. Chem.*, **51**, 12-19

Фотометрический детектор: эмиссия SnH (610 нм) в восстановительном пламени H_2+O_2 0.1 нг/л Me_nSnX_{4-n}

Электрохемилюминесценция (ЭХЛ)



Катодная ЭХЛ на оксидированных электродах (Al, Mg, Si, Zr, Ta)



Нааракка К., Канкаре J., Кулмала S. 1985

Обнаружили и изучили ЭХЛ широкого круга органических люминофоров, РЗЭ и их комплексов, ПАУ в мицеллах, Tl(I).

ЭХЛ ртутеподобных ионов

$d^{10}s^2 / d^{10}$			
Zn/Zn^{2+}	Ga^+/Ga^{3+}	Ge^{2+}/Ge^{4+}	As^{3+}/As^{5+}
Cd/Cd^{2+}	In^+/In^{3+}	Sn^{2+}/Sn^{4+}	Sb^{3+}/Sb^{5+}
Hg/Hg^{2+}	Tl^+/Tl^{3+}	Pb^{2+}/Pb^{4+}	Bi^{3+}/Bi^{5+}

Ионы со структурой $d^{10}s^2$ люминесцируют под действием УФ света в замороженных растворах HCl и HBr, а также в кристаллофосфорах



Выделенные ионы светятся на алюминиевом электроде в средах, в которых они (кроме Tl(I)) при ином возбуждении не люминесцируют.

ЭХЛ олова

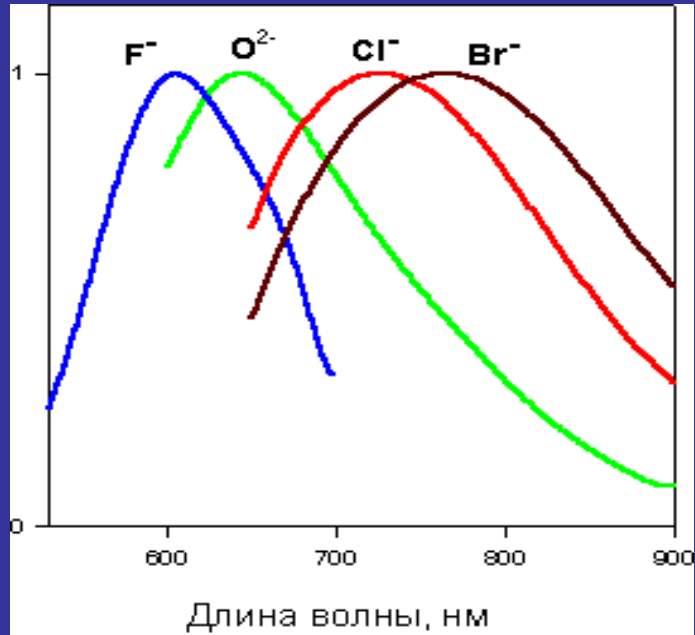
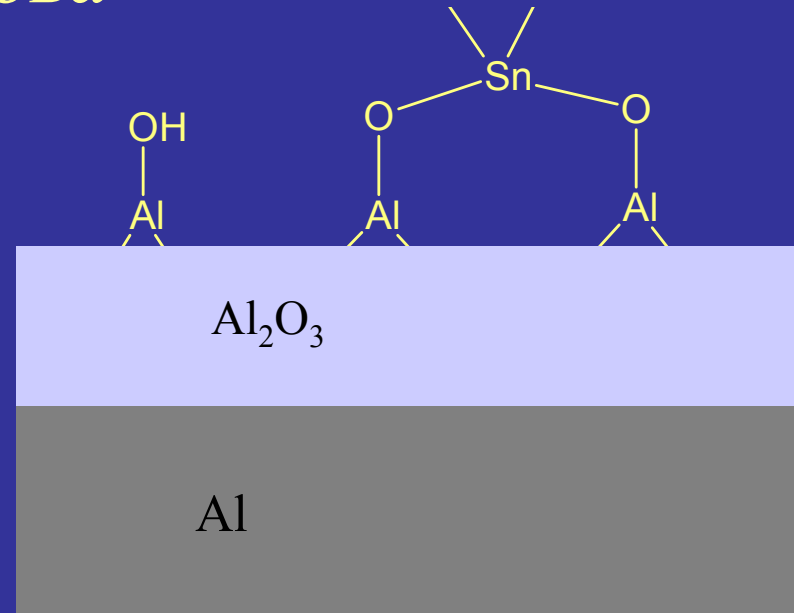
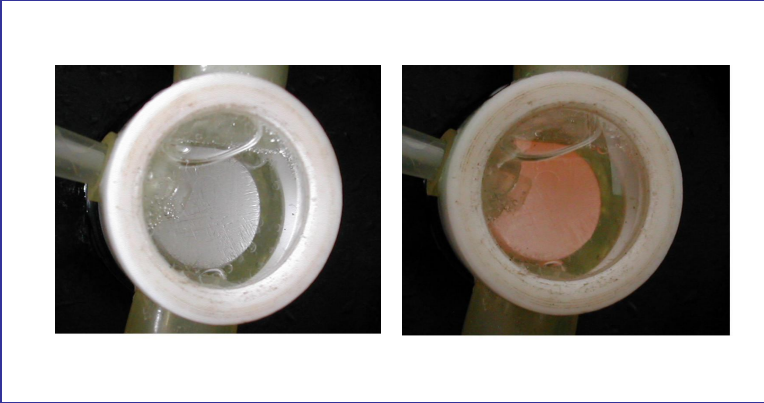
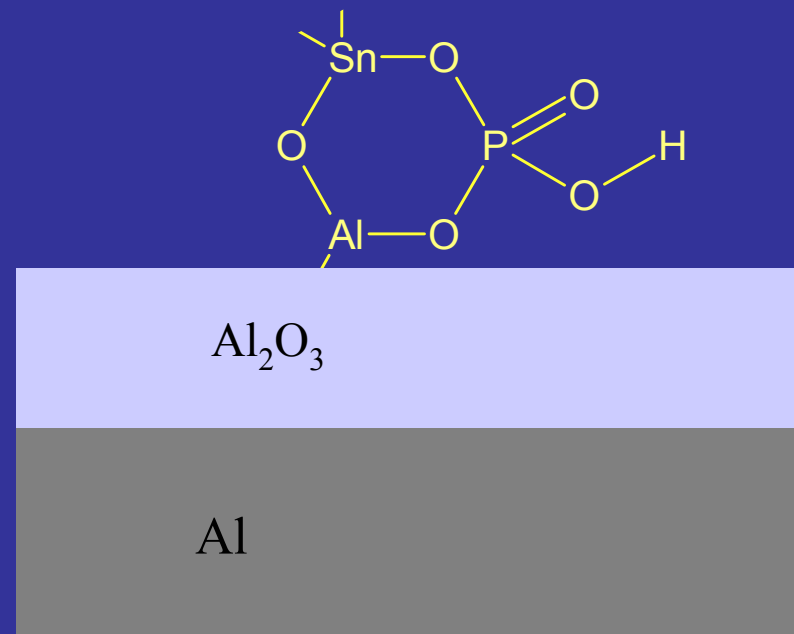
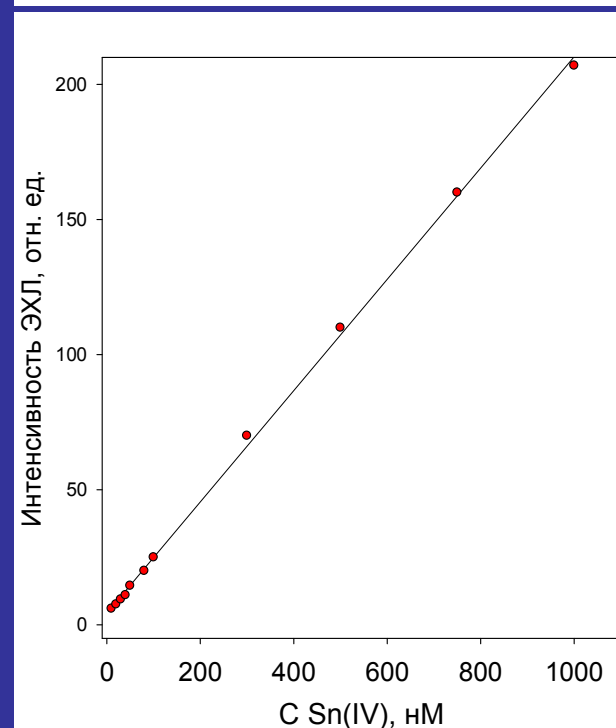
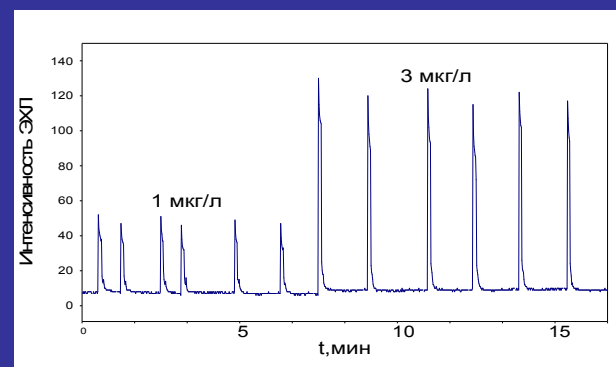
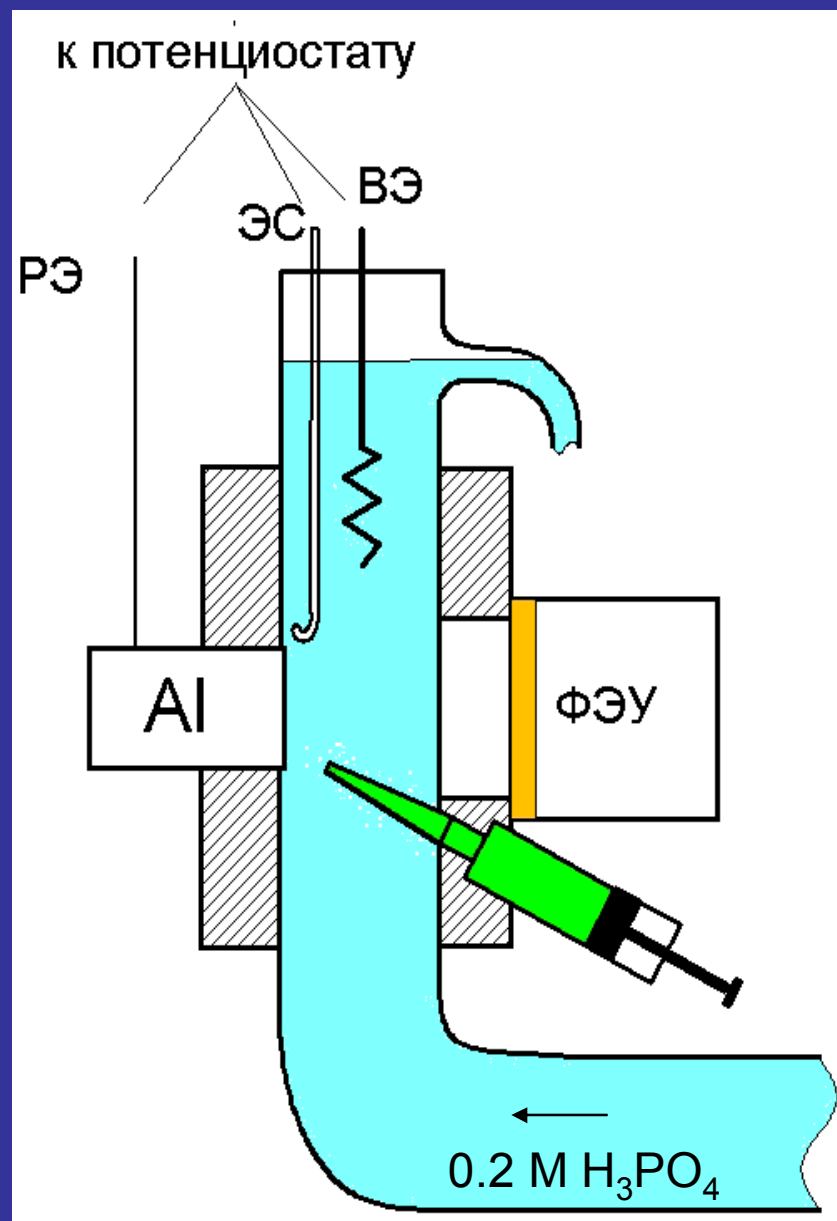


Рис. Влияние окружения на спектр



Определение олова с детектором стенка-сопло

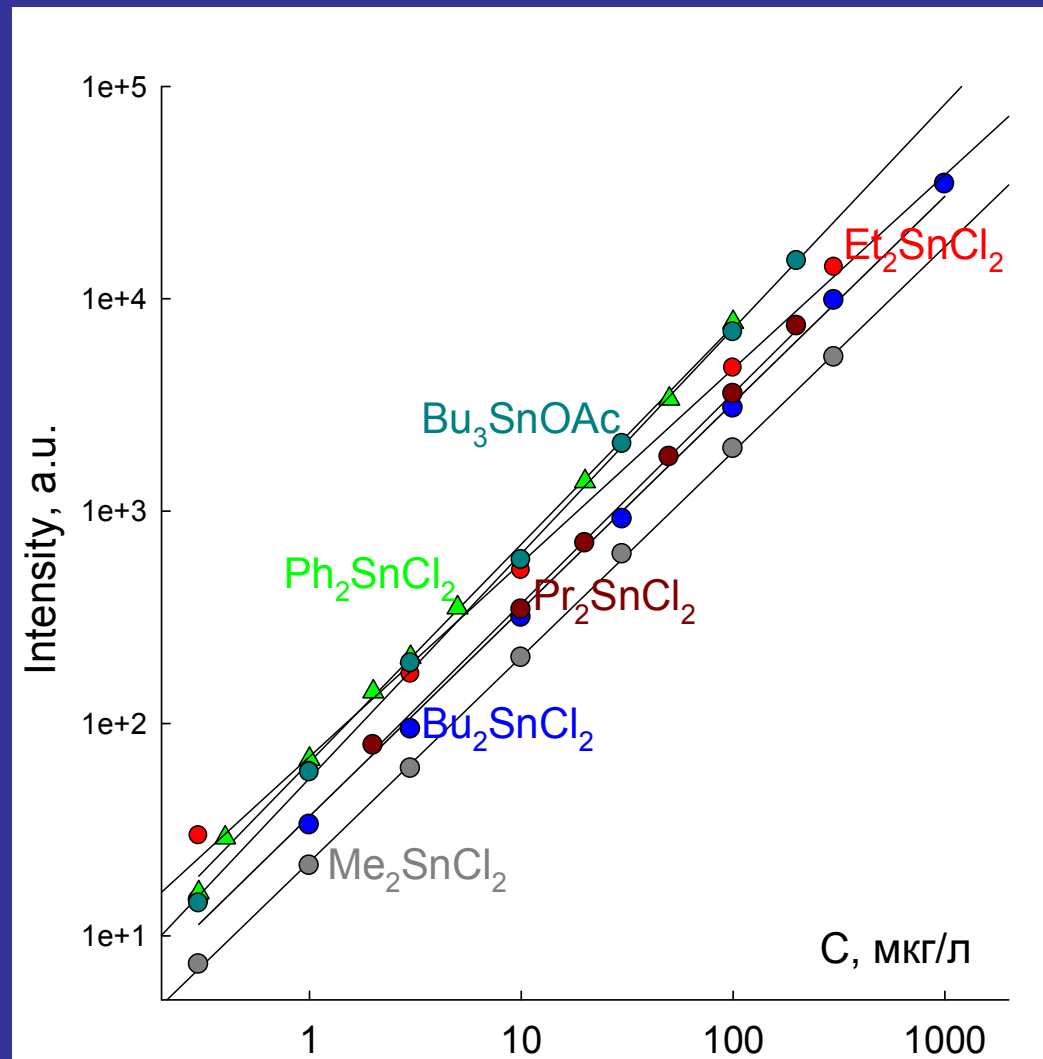


Предел обнаружения Sn(IV) - 0.4 мкг/л,
для $C = 4$ мкг/л s_r 0.05 ($n = 8$)

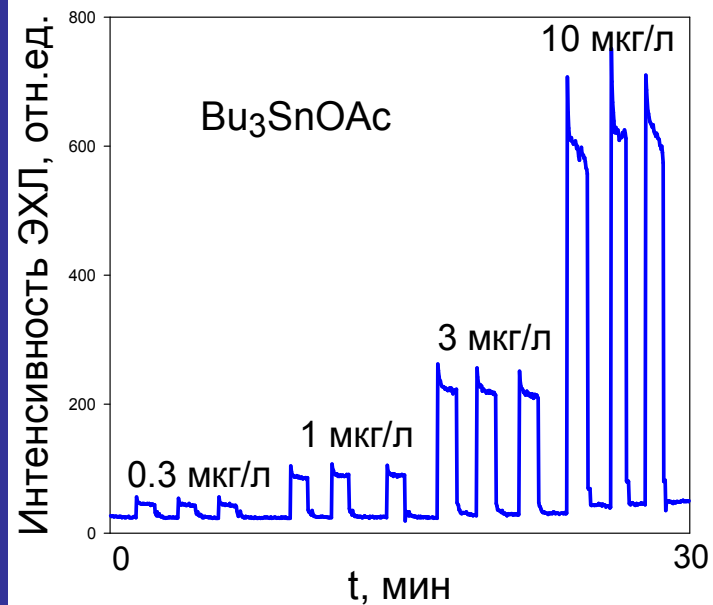
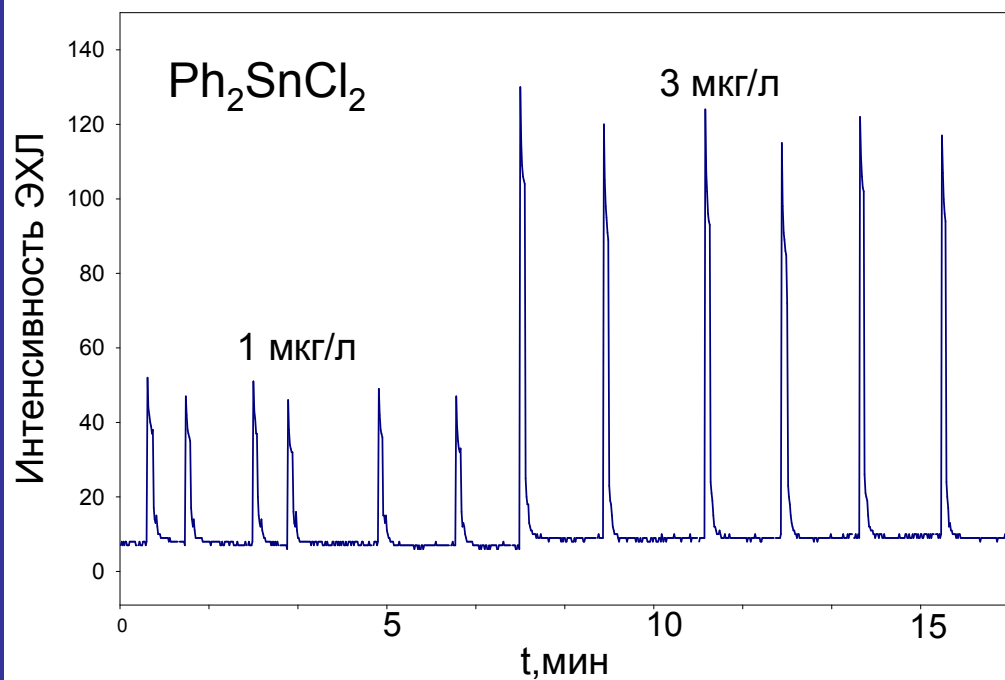
ЭХЛ оловоорганических соединений

R_nSnX_{4-n}	$I_{R_nSnX_{4-n}}/I_{SnCl_4}$
Me_2SnCl_2	0.62
Et_2SnCl_2	1.17
Bu_2SnCl_2	0.96
Bu_3SnOAc	1.04
Ph_2SnCl_2	1.16
Ph_3SnCl	0.97
$(C_6H_{13})_2SnI_2$	0.39
$(PhCH_2)_2SnO$	0.85

Относительная интенсивность
ЭХЛ ООС при $C_{Sn}=100$ мкг/л,
 $t_c=20$ мс, $E_c=-5$ В, 0.2 М H_3PO_4

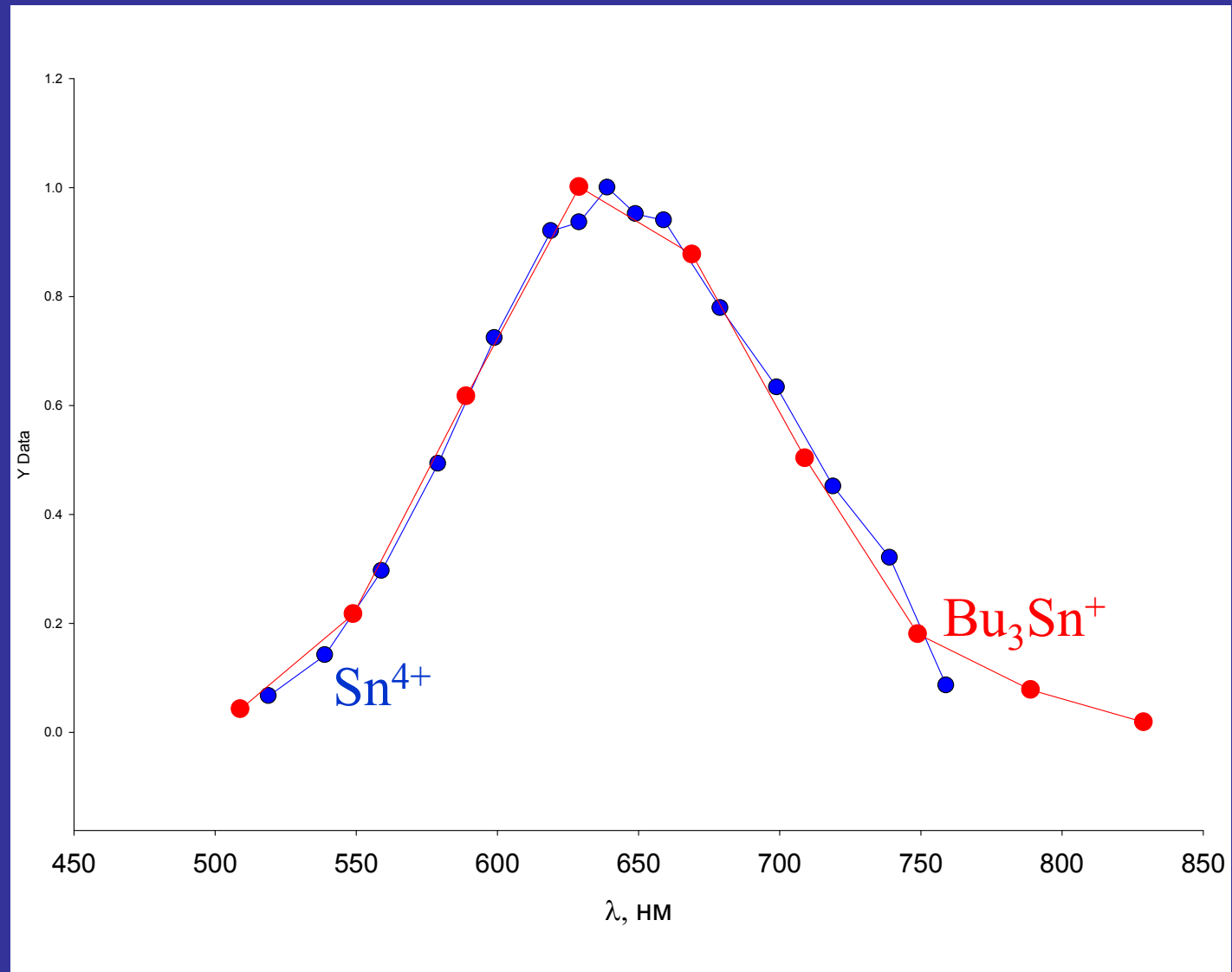


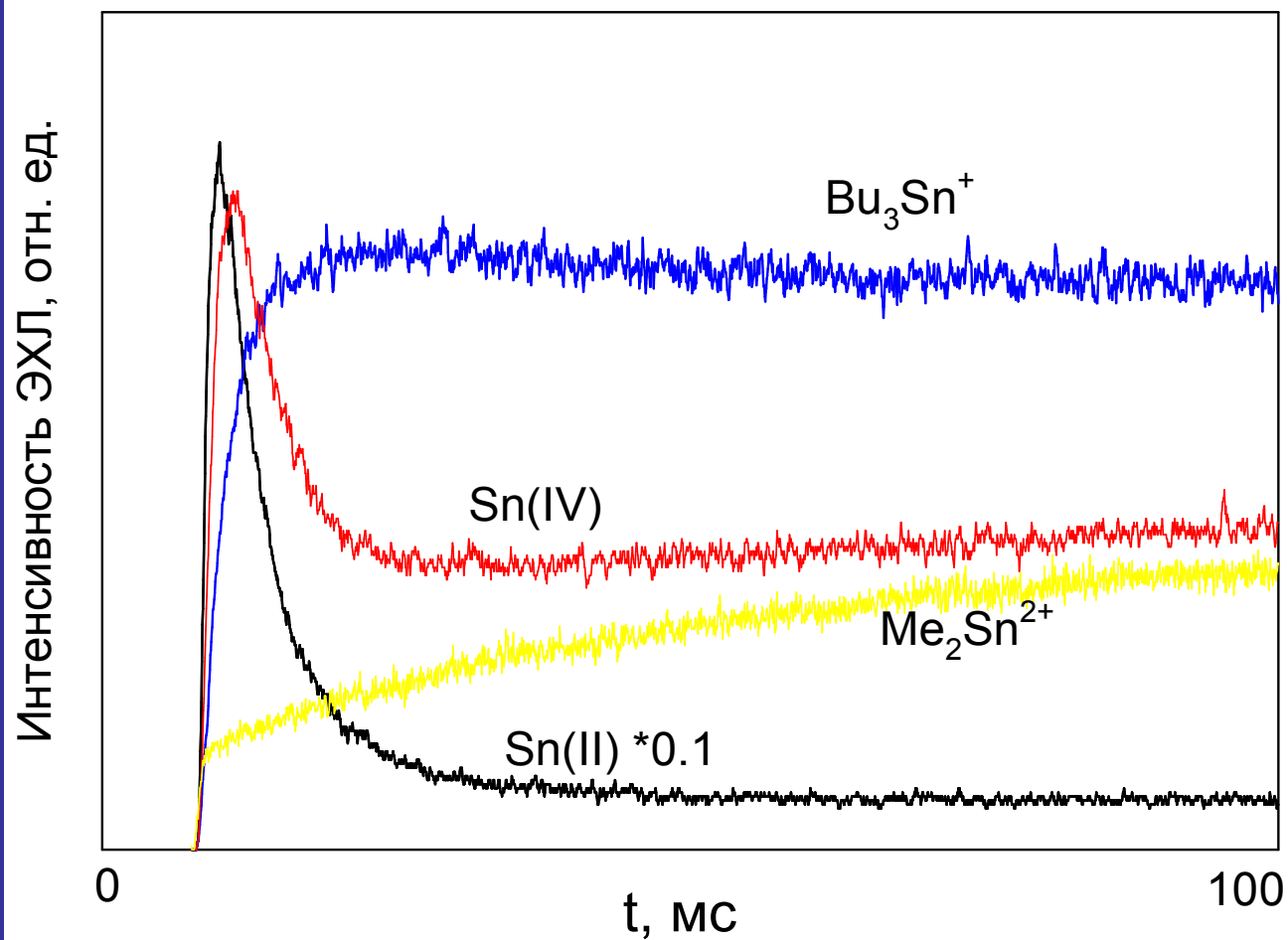
Пианграммы ООС



Предел обнаружения - около 0.1 мкг/л, s_r 0.04-0.07

Спектр ЭХЛ в 0.2 М H_3PO_4





Осциллограммами интенсивности ЭХЛ для различных форм олова.

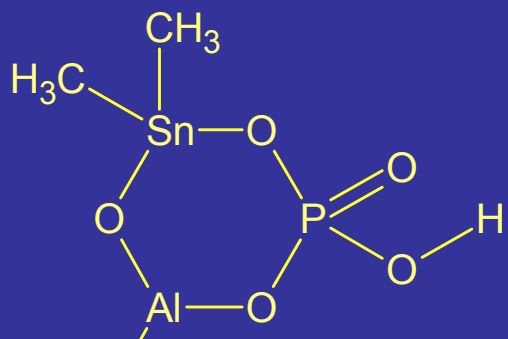
Максимум смещается в область больших t в последовательности:

$\text{Sn(II)} < \text{Sn(IV)} < \text{RSnX}_3 < \text{Ph}_2\text{SnX}_2, \text{Ph}_3\text{SnX} < (\text{Et,Pr,Bu})_2\text{SnX}_2 < (\text{Et,Pr,Bu})_3\text{SnX} < \text{Me}_2\text{SnX}_2$

1. Независимо от исходной формы олова эмиттером является ион Sn(II) , вероятно, связанный в поверхностный алюмофосфатный комплекс.

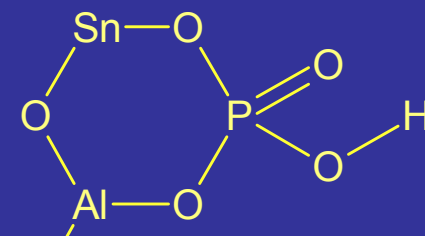
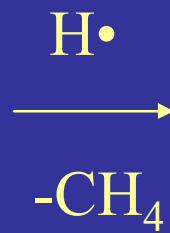
2. Электрохимическое возбуждение свечения ООС проходит через стадию гомолитического разрыва, по-видимому, всех связей Sn-C.

3. Способность ООС к ЭХЛ определяется энергией образования углеводородного радикала и пространственной доступностью связей Sn-C для атаки (вероятно, $\text{H}\cdot$).



Al₂O₃

Al



Al₂O₃

Al

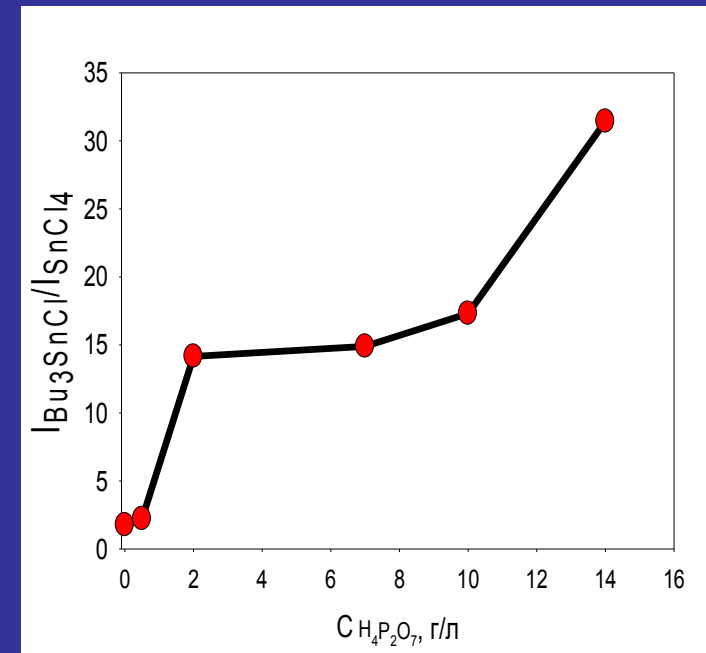
Возможности определения ООС в присутствии неорганического олова

1. Маскирование неорганического олова хелатами

2. Противоположное влияние рН: ЭХЛ ООС, особенно гидрофобных, усиливается при подкислении

3. Ионобменное разделение: в фосфорнокислых растворах неорганическое олово находится в анионной форме, ООС - в катионной.

4. Экстракция



Маскирование неорганического Sn(IV) пирифосфорной кислотой

Впервые обнаружена возможность электрохимического возбуждения люминесценции металлоорганических соединений в водном растворе.

Предложен новый метод экспрессного определения оловоорганических соединений на уровне 1-1000 мкг/л.

Применения: исследование распределения ООС (экстракция, вытяжки из полимеров), в перспективе:

- скрининг проб воды на содержание ООС,
- ЭХЛ детектор для жидкостной хроматографии и электрофореза.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 08-03-00987-а).