

Н. В. Таблер, Д. Швезиг, В. А. Фунтиков

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОБИЛЬНОСТИ ПАЛЛАДИЯ И РОДИЯ В АТМОСФЕРНЫХ ОСАДКАХ

Проведена последовательная экстракция металлов платиновой группы (Pd и Rh) из природных осадочных проб вблизи магистральных дорог Рейн-Вестфалии. Сделано предположение о механизме влияния условий окружающей среды на мобильность исследованных элементов.

A series extraction of platinum metals (Pd and Rh) from natural sedimentary samples near the trunk-roads of Rhine-Westphalia was conducted. The authors make an assumption about the mechanism of influence of environmental conditions on the mobility of elements studied.

Ключевые слова: палладий, родий, мобильность, метод последовательной экстракции, масс-спектрометрия.

Key words: palladium, rhodium, mobility, method of series extraction, mass spectrometry.

Введение

Из литературы известно, что палладий и родий в водных системах присутствуют преимущественно в частично связанных формах [1]. В Рейн-Вестфальском институте воды исследовалось поглощение палладия и родия осадочными компонентами водных систем. Базируясь на этих исследованиях, мы выбрали осадки с максимальным содержанием элементов платиновой группы для проверки метода ионной экстракции. Для изучения после обильных дождей изымались осадочные пробы вблизи скоростной автомобильной магистрали Рейн-Вестфалии, содержащие элементы платиновой группы. В пробах (фракция < 2 мм) проводилась последовательная ионная экстракция в двух параллелях. На дорогах платиновые элементы являются главным образом из автомобильных катализаторов. Долгое время платина и родий считались токсикологически неопасными. Первая токсикологическая систематика была проведена после 1945 г. Было отмечено: элементы платиновой группы (ЭПГ) обладают способностью образовывать комплексные соединения, они могут связываться с аминокислотами, ДНК и



другими макромолекулами. Это приводит к различным изменениям в биологических системах. Например, структура связей палладия, как и хорошая растворимость его соединений, сказывается на его поведении в организме и силе токсикологического воздействия. Наблюдаемое увеличение концентрации ЭПГ в водных объектах и их аккумуляция в почвах в настоящее время еще не оценены, как и долговременное воздействие ЭПГ на водные биоценозы, а впоследствии на человека — конечное звено пищевой цепи.

Инструментальный анализ

Инструментальный анализ проводился на масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой «Elan 9000». Прибор выводился на рабочий режим в течении 40 мин. При подготовке градуировочных растворов использовали смешанные растворы солей палладия и родия, полученные из сертифицированных одноэлементных азотнокислых растворов. Каждый раствор содержал 10 тыс. мкг/мл элемента. В дальнейшем разбавляли и смешивали аликвотные части растворов так, чтобы получить серии градуировочных растворов.

Подготовка проб

Окисление проб проводили в лабораторной микроволновой печи для разложения «Mars 5» в сосудах типа LDV (рабочее давление до 15 атм) и HDV (до 40 атм). Контроль температуры осуществляли непосредственно в сосудах с помощью волоконнооптического зонда в пределах 20–200 °С для окисления выбранных проб. Навеску (аликвоту) помещали во внутренний сосуд автоклава, добавляли 4 мл концентрированного HNO_3 , подсоединяли устройства для контроля давления и температуры и после включения микроволновой системы измеряли указанные параметры каждые 5 с.

Метод последовательного экстрагирования тяжелых металлов на основе европейской системы BCR

При химическом мониторинге загрязнения почв тяжелыми металлами наиболее широко используются системы последовательного фракционирования. В России наряду с другими известна система Тессьера с соавторами. В Европе применяют и данную, и более новую, разработанную в 1994 г. европейскую (BCR), утвержденную Европейским бюро по стандартам. Последняя, являющаяся многостадийной последовательной экстракцией металлов, часто используется для идентификации форм тяжелых металлов в почвах и осадках на территории Европейского союза. Система BCR (Community Bureau of Reference) состоит из следующих этапов:

- 1) 20 мл 0,1 М раствора уксусной кислоты, pH = 3, взбалтывать 16 ч;
- 2) 20 мл 0,1 М раствора солянокислого гидроксилamina, pH = 2, взбалтывать 16 ч (редуцирующий этап: металл, закрепленный оксидами железа и марганца);
- 3) 27 % раствор пероксида водорода, 1 М раствор ацетата аммония, pH = 2 (окислительный этап: металл, закрепленный органическим веществом, и др.);
- 4) царская водка (остаточный этап).



Для определения форм связывания и, соответственно, для проведения оценки мобильности палладия (Pd) и родия (Rh) в грунте в данной работе использовался последовательный процесс BCR [2]. Исследовались следующие фракции, содержащие платиновые элементы:

- обменная (легкорастворимая);
- восстанавливаемая (аморные оксиды, гидроксиды железа, марганца);
- окисляемая (на основе органических соединений и соединений серы);
- остаточная.

Ниже представлены результаты исследования содержания платиновых элементов в изученных осадках.

Содержание платиновых элементов в осадках

Осадок	Pd (нг/г)	Rh (нг/г)
1	527	36
2	269	36
3	253	13

Во всех трех исследованных осадках доминирующим элемент — палладий. Максимальная концентрация платиновых элементов в них установлена для палладия. При сравнении его содержания в осадках видно, что между ними нет существенных различий (рис. 1). Небольшое различие проявилось при выделении палладия из осадка 1 (ОС 1). Доля мобильных ионов элемента составляет 18–23%. Доля мобильных соединений палладия возрастает от ОС 1 к 3. Из всех осадков экстрагируется только незначительная доля органически связанного палладия (4–15%). Преимущественно (около 60% от всей концентрации) палладий адсорбируется осадками оксидов железа и марганца.

Для родия наблюдается другой тип распределения (рис. 2). Очевидно, что в отличие от палладия родий очень мобилен в осадках. После первого этапа ионной экстракции освобождалось до 53–57% легко мобильных соединений этого элемента. Максимальное содержание мобильного родия наблюдается в ОС 2 (57%). Связано с оксидами железа и марганца 20% родия. Невелико содержание родия в «органически связанных» фракциях ОС 1 и 3. В пробе ОС 2 отсутствует фракция, связанная с органическими веществами. Во всех пробах обнаружен большой процент родия в остаточной фракции.

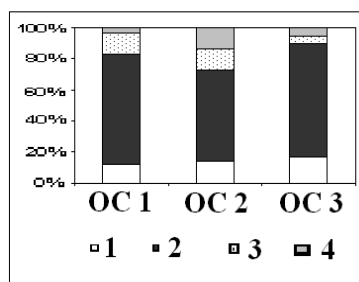


Рис. 1. Результат последовательной ионной экстракции палладия: 1 — обменная фракция, 2 — восстанавливаемая, 3 — окисляемая, 4 — остаточная

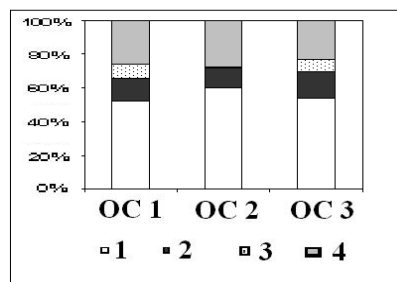


Рис. 2. Результат последовательной ионной экстракции родия: 1 — обменная фракция, 2 — восстанавливаемая, 3 — окисляемая, 4 — остаточная



Обсуждение

Полученные результаты отчетливо свидетельствуют о том, что в осадках, содержащих платиновые элементы и концентрирующихся в почвах, которые насыщены дождевой водой, родий хорошо мобилен. Больше чем 50 % содержания родия в исследованных твердых почвах при слабокислых условиях экстрагируемо (т.е. мобильно). Около 30–40 % всего содержания родия связывается как с оксидами железа и марганца, так и с органическими веществами.

У палладия по сравнению с родием другой тип распределения в почвах. В противоположность родию после первого этапа ионной экстракции около 70–80 % всего содержания палладия не освобождалось из исследованного осадка. Основная часть элемента связывается с оксидами железа и марганца, и это приводит к снижению его мобильности. Связывание палладия происходит при совершенно иных условиях в почве. Очевидно, что он проявляет очень специфические виды связи с осадками. При условии, что в них регистрируется определенная фракция оксидов железа и марганца, содержащая палладий, возможно его включение в почвообразующие процессы. Оксиды железа и марганца — компоненты грунта, которые образуются в почве и осадках, как правило, благодаря внутренним процессам, связанным с окислительно-восстановительными характеристиками среды. Подобное влияние редокс-среды существует в системах, насыщенных дождевой водой, которые периодически затапливаются и, соответственно, впоследствии на длительный срок осушаются.

Дальнейшая интерпретация последовательной ионной экстракции затруднена. BCR-экстракция не позволяет выявить в полной мере реальные виды связи платиновых элементов в поверхностных слоях почвы. Можно предположить, что однозначное выяснение распределения платиновых элементов в природных осадках на основе результатов исследования последовательной ионной экстракции невозможно. С помощью BCR-экстракции нельзя категорично определить виды связи платиновых металлов в почвах и осадках. Однако благодаря последовательной ионной экстракции можно оценить условия, при которых палладий и родий могут извлекаться.

В присутствии органических соединений, по-видимому, родий и, в особенности, палладий могут реагировать с органическими соединениями, и вследствие этого данные элементы прочно связываются с поверхностью грунта.

Список литературы

1. Claus T., Zereini F., Urban H. Verteilung und Konzentrationen von Platin, Palladium und Rhodium in Umweltmaterialien an der Bundesautobahn A5 (Akm 458–Akm 524) // Emissionen von Platinmetallen / hrsg. F. Zereini, F. Alt. Berlin, 1999. P. 147–159.



2. Ure A. M., Quevauviller P., Muntau H., Griepink B. Speciation of heavy metals in soils and sediments. An account of the improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under the auspices of the BCR of the Commission of the European Communities Intern // J. Environ. Anal. Chem. 1993. № 51. P. 135 – 151.

3. Bourg A. C. M. Redox changes at the sediment-water interface and their incidence on the mobility of heavy-metals // Proc. 10th Int. Conf. Heavy metals in the environment. Hamburg, 1995. P. 129 – 132.

Об авторах

Наталья Владимировна Таблер – д-р естественных наук, Рейн-Вестфальский институт воды, Германия.

E-mail: n.kharlanova@iwa-gmbh.de

Дэвид Швезиг – д-р геохимии, Рейн-Вестфальский институт воды, Германия.

E-mail: d.schwesig@iww-online.de

Валерий Алексеевич Фунтиков – д-р хим. наук, проф., Балтийский федеральный университет им. И. Канта (Россия).

E-mail: funtikovva@mail.ru

About authors

Dr Natalia Tabler, Rhenish-Westfalian Institute for Water Research (an affiliated institute of the University of Duisburg-Essen), Germany.

E-mail: n.kharlanova@iwa-gmbh.de

Dr David Schwesig, Rhenish-Westfalian Institute for Water Research (an affiliated institute of the University of Duisburg-Essen), Germany.

E-mail: d.schwesig@iww-online.de

Prof. Valery Funtikov, I. Kant Baltic Federal University.

E-mail: funtikovva@mail.ru