



УДК. 574(470.26)

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

ВЛИЯНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ОРГАНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА В РАСТВОРЕ НА СОРБЦИЮ СОЕДИНЕНИЙ ПЛАТИНЫ

Исследовано влияние изменения концентрации растворенного органического углерода в растворе на сорбцию соединений платины (II), (IV) (K_2PtCl_4 , H_2PtCl_6) на различных почвенных горизонтах. Установлено, что для сорбции платины в грунте и фоновых минералах уже малые концентрации растворенного органического углерода играют значительную роль.

This article considers the impact of changing dissolved organic carbon concentration in a solution on the sorption of platinum (II), (IV) compounds (K_2PtCl_4 , H_2PtCl_6) at different soil horizons. The authors prove that even small concentrations of dissolved organic carbon play an important role in platinum sorption in soil and background minerals.

Ключевые слова: платина, сорбция, десорбция, растворимый органический углерод (РОУ), комплексообразование, масс-спектрометрия.

Key words: platinum, sorption, desorption, dissoluble organic carbon (DOC) mass-spectrometry.

Введение

Особое значение для процесса сорбции/десорбции многих металлов, включая, по-видимому, и платину, имеет влияние комплексообразующего действия растворимой части природных органических веществ — растворимого органического углерода (РОУ). Концентрация природных растворенных органических компонентов в водоемах и грунтовых водах колеблется в пределах от 5 до 25 мг/л. По этой причине влияние растворенного органического углерода на характер поглощения платины грунтом также исследовалось в этой природной области концентрации. Для экспериментов выбраны два платиновых соединения — H_2PtCl_6 и K_2PtCl_4 .

Целью работы стало проведение сорбционных испытаний для выделения вклада влияния растворенного органического углерода на поглощение платиновых соединений в виде суспензий веществом грунта.

Экспериментальная часть

Эксперимент по исследованию сорбции соединений платины базируется на методике, отработанной на других металлах и дающей хорошо воспроизводимые результаты. В качестве твердой фазы использовались донные отложения и каолинит. Для исследования сорбции задавались одинаковые условия эксперимента для всех объектов.

Для изучения влияния различной концентрации растворенного органического углерода на сорбцию платины использовались стандартные методики, используемые для изучения элементов платиновой группы, и стандартизированные формы РОУ.



Концентрации растворимых форм органического углерода выбирались таким образом, чтобы его содержание в растворе составляло 0, 5 и 25 мг/л. Эксперимент проводился при непрерывном встряхивании исследуемых объектов в течение заданных промежутков времени. Чтобы получить убедительные результаты эксперимента, после сорбции следует разделить твердую и жидкую фазы. Следует отметить, что концентрация добавки варьировалась в экологически значимой области. Чтобы избежать потерь сорбента, на внутренней стенке сосуда в растворе при сорбции использовались отфильтрованные пробы с 375 мл 30 %-ной HCl и с 125 мл 65 %-ной HNO₃ соответственно.

Определение концентрации платины происходило в фильтрате масс-спектрометрически посредством ICP-MS. Инструментальный анализ проводился на масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой «Elan 9000». Прибор выводился на рабочий режим в течение 40 мин. При подготовке градуировочных растворов использовались растворы соединений платины, полученных из сертифицированных платиносодержащих растворов (10 000 мкг/мл). В дальнейшем аликвотные части растворов разбавляли и смешивали так, чтобы получить серии градуировочных растворов. Далее исследовалось поведение растворимых хлоридных соединений платины.

27

Результаты

На рисунках 1 и 2 сравниваются поглощения соединений H₂PtCl₆ и K₂PtCl₄ в каолините и донных отложениях в зависимости от концентрации растворенного органического углерода.

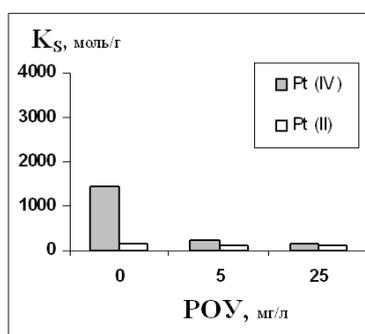


Рис. 1. Влияние изменения концентрации растворенного органического углерода на сорбцию H₂PtCl₆ и K₂PtCl₄ в донных отложениях

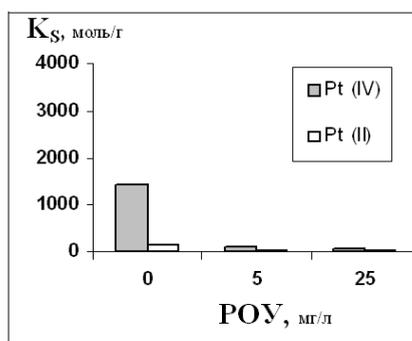


Рис. 2. Влияние изменения концентрации растворенного органического углерода на сорбцию H₂PtCl₆ и K₂PtCl₄ в каолините

Сорбция двух типов платиновых соединений исследовалась до концентрации 2000 нг/л, и это не устанавливалось никакой предельной сорбцией в исследованной области концентрации. Влияние увеличения концентрации растворенного органического углерода идентично для обоих исследованных материалов: повышение концентрации раствора приводит к уменьше-

нию сорбции платиновых соединений, что сильнее выражено для Pt (IV), чем для Pt (II). Установленные в этом эксперименте коэффициенты поглощения (K_S) при повышении концентрации растворенного органического углерода сильно отличаются от коэффициентов сорбции, которые устанавливались при обычных условиях. В таблице дается обзор полученных величин K_S . Повышение концентрации растворенного органического углерода в растворе приводит к уменьшению сорбции в пробах.

Влияние концентрации растворенного органического углерода (РОУ) на константу сорбции (K_S) соединений платины в донных отложениях и каолините

Сорбент	Определяемое вещество	РОУ, мг/л		
		0	5	25
Донные отложения	H_2PtCl_6	1400	209	124
	K_2PtCl_4	144	115	36
Каолинит	H_2PtCl_6	1368	141	58
	K_2PtCl_4	1643	88	19

28

Если сравнить результаты исследования донных отложений и каолинита, в которых концентрация РОУ варьировалась, то можно сделать вывод о том, что сорбция платины в каолините и донных отложениях выражена практически одинаковым образом (см. рис. 1, 2). Подводя итоги эксперимента по исследованию сорбции на донных отложениях и каолините, в которых была различная концентрация РОУ, можно сделать вывод о том, что сорбция платиновых соединений каолинитом и донными отложениями происходит по идентичному механизму. Концентрация оставшейся в растворе платины в обоих экспериментах была практически одинакова.

В эксперименте по исследованию десорбции обнаружено, что десорбция платины из каолинита оказалась менее выражена, чем десорбция платины из донных отложений (рис. 3, 4).

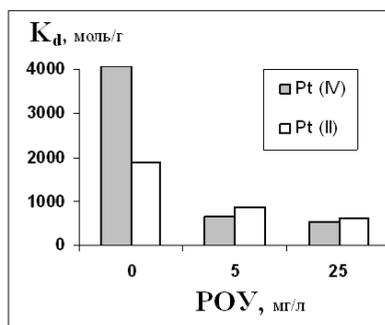


Рис. 3. Влияние изменения концентрации растворенного органического углерода на десорбцию H_2PtCl_6 и K_2PtCl_4 из донных отложений

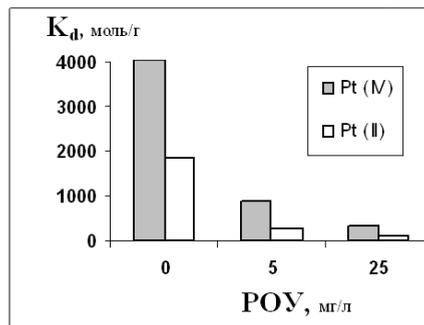


Рис. 4. Влияние изменения концентрации растворенного органического углерода на десорбцию H_2PtCl_6 и K_2PtCl_4 из каолинита



Обсуждение

Влияние растворенного органического углерода на сорбцию ионов металла отмечается для многих металлов. Из литературных источников известно также, что при исследовании сорбции металлов других групп установлено: органические лиганды могут иметь усиливающее или ослабляющее влияние на сорбцию ионов металла в твердых фазах [1]. Для меди, например, найдено ослабление сорбции в присутствии растворенного органического углерода [2]. В случае платиновых элементов возможны различные эффекты, так как внедрившийся растворенный органический углерод представляет собой смесь самых разных комплексообразующих компонентов и поэтому в жидкой фазе могут происходить реакции самых разных типов.

Для платины наблюдаемое сильное уменьшение сорбции вследствие повышения концентрации растворенного органического углерода в водной среде происходит благодаря переходу Pt в растворенную форму в виде комплексного соединения. Возможное объяснение комплексообразующего процесса заключается в том, что вследствие повышения концентрации органического углерода в растворе исследованные соединения элементов платиновой группы могут образовывать несколько комплексов с растворенным органическим углеродом, что приводит к снижению адсорбции платины. Благодаря этому растворенный органический углерод может усиливать мобильность соединений платины. Состав растворенного органического углерода (другими словами, растворенных органических веществ, появившихся в водной среде благодаря биогенным и техногенным причинам) чрезвычайно сложен, но большинство из этих веществ склонно к участию в комплексных соединениях в качестве лигандов.

Возможно также, что протекает несколько реакций между растворенным органическим углеродом и донными отложениями, а соответственно, и поверхностью минералов. Такие взаимодействия описаны в литературе [3].

Выводы

Установленные в этой работе результаты указывают на то, что для сорбции платины в грунте и фоновых минералах уже малые концентрации растворенного органического углерода играют значительную роль. Даже при концентрации растворенного органического углерода 5 мг/л наблюдалось такое уменьшение сорбции платины, которое уже указывает на то, что органические вещества с естественной концентрацией ослабляют сорбцию платины, и это приводит к повышенной мобильности платины в жидкой фазе.

Список литературы

1. Benjamin M.M., Leckie J.O. Conceptual Model for Metal-Ligand-Surface Interactions During Adsorption // Environ. Sci. Technol. 1981. № 15(9). P. 1050–1057.
2. Frimmel F.H., Huber L. Influence of Humic Substances on the Aquatic Adsorption of Heavy Metals on Defined Mineral Phases // Environ. Intern. 1996. № 22(5). P. 507–517.



3. *Kretzschmar R., Holthoff H., Sticher H.* Influence of pH and humic acid on coagulation of kaolinite: A dynamic light scattering study // *J. Colloid Interface Sci.* 1998. № 202. P. 95 – 103.

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, Калининград.

E-mail: funtikovva@mail.ru

About authors

Dr Natalia Tabler, Rhine-Westphalian Water Institute (an affiliated institute of the University of Duisburg-Essen), Germany.

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

Dr David Schwesig, Rhine-Westphalian Water Institute (an affiliated institute of the University of Duisburg-Essen), Germany.

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

Prof. Valery Funtikov, Immanuel Kant Baltic federal University, Kaliningrad.

E-mail: funtikovva@mail.ru