

УДК 543.420

ВИКОРИСТАННЯ УЛЬТРАЗВУКОВИХ ПОЛІВ В АНАЛІЗІ ГУМІНОВИХ ТА ФУЛЬВОКИСЛОТ ЧОРНОЗЕМІВ

Чмиленко Ф.О., Смітюк Н.М., Сафонова Я.Д.

*Дніпропетровський національний університет імені Олеся Гончара
49010, г. Дніпропетровськ, пр. Гагаріна, 72*

В забруднених ґрунтах постійно протікають процеси фізичної, хімічної, фізико-хімічної адсорбції та обмінні реакції між ґрунтовими компонентами. Головна роль таких взаємодій належить органічній речовині, яка представлена макромолекулами нерегулярного складу [1, 2]. Ароматичні структури мають велику кількість функціональних груп, таких як карбоксильна, гідроксильна, карбонільна, що забезпечує можливість координації багатьох атомів неорганічних елементів та їх здатність утворювати стійкі комплекси з металами [3, 4, 5].

Спостереження за зміною важких металів у ґрунті неможливе без знання факторів, що визначають їх рухливість. Процеси пересування й утримання, що обумовлюють поведінку важких металів у ґрунті, мало чим відрізняються від інших катіонів. Хоча важкі метали іноді знаходяться в ґрунтах у низьких концентраціях, вони формують стійкі комплекси і органічними сполуками та вступають у специфічні реакції адсорбції легше, ніж лужні й лужноземельні метали [6].

При отриманні з ґрунту витяжок для оцінки вмісту рухливих форм важких металів зазвичай використовується довготривалі агрохімічні методики. Для прискорення цієї стадії пробопідготовки відомо використання дії фізичних полів, зокрема, ультразвуку, що дозволяє скоротити затрачений час в декілька разів [7, 8]. При цьому в наслідок кавітаційних процесів відбувається зміни в складі та співвідношенні гумано-

фульватного комплексу (ГФК), що призводить до підвищення ступеню вилучення гумусових речовин та важких металів в ґрунті витяжки.

Дія ультразвуку заснована на вторинних ефектах (кавітації, акустичних ефектах), що виникають у рідині при поширенні ультразвукових хвиль. Ефекти, що спостерігаються при цьому – диспергування, зміна швидкості теплообміну та масообміну, коагуляція, утворення в рідкій фазі радикалів, що ініціюють окисно-відновні процеси, диспергування аналізованої проби й інтенсивне перемішування гетерогенної системи – дозволяють використовувати ультразвук для прискорення гетерогенних процесів на стадії пробопідготовки. Це пов'язано зі зменшенням дифузійного шару поблизу межі поділу фаз, що, у кінцевому рахунку, збільшує швидкість протікання гетерогенних реакцій [9, 10].

УЗ дозволяє інтенсифікувати практично всі стадії аналітичного процесу: розчинення, мінералізацію, руйнування органічних сполук, концентрування, гомогенізацію екстрактів, отримання аналітичного сигналу [11].

Таким чином, метою роботи було визначення складу гуматно-фульватного комплексу в ґрунтах до та після ультразвукової обробки, а також встановлення залежності між складом ГФК та вмістом важких металів.

Об'єктом аналізу був обраний ґрунт типу чорнозем звичайний, що був підвергнутий техногенному впливу.

Чорноземи в порівнянні з іншими ґрунтами характеризуються більш високою природною родючістю, мають потужний гумусовий шар, значно більше містять гумусу і загального азоту в пакетному горизонті з поступовим зниженням їх по профілю.

З ґрунту було вилучено методом лужної екстракції окремо гумінові та фульвокислоти, з яких отриманні стандартні розчини відомої концентрації гумінових (ГК) та фульвокислот (ФК) для даного об'єкту аналізу.

Гумусових речовин з ґрунту вилучали за допомогою екстракції розчином їдкою натру. З лужного екстракту, який містить гумати та фульвати натрію, проводили осадження гумінових кислот додаванням концентрованого розчину сульфатної кислоти з подальшим виділенням фульвокислот за Форситом на активованому вугіллі [12].

В ході експерименту були встановлені оптимальні умови спектрофотометричного визначення гумінових та фульвокислот. Максимальне поглинання розчинів фульвокислот відповідає довжині хвилі $\lambda=261$ нм, вимірювання проводились на спектрофотометрі СФ-26 в ультрафіолетовій області електромагнітного випромінювання. Гумінові кислоти фотометрували на фотоколориметрі КФК-2 з використанням світлофільтру з $\lambda=400$ нм, так як, при цій довжині хвилі отримані результати, за якими побудований градувальний графік є сталим у часі та має найбільш високий коефіцієнт кореляції.

Трьома методами розраховані умовні константи дисоціації для ГК і ФК. Середні значення умовних констант дисоціації для гумінових і фульвокислот становлять відповідно 10,9 і 12,1.

Ультразвукову обробку зразків ґрунту проводили за допомогою ультразвукового диспергатора УЗДН-1М в діапазоні інтенсивностей 1,48-5,07 Вт/см² та частот 18-47 кГц протягом 1-12 хв. З проб ґрунтів були отримані водні та 1,0 М хлоридні витяжки за агрохімічною та ультразвуковою методиками при співвідношенні ґрунт:розчинник 1:10, в яких атомно-абсорбційним методом визначали вміст Cu, Ni, Cd, Pb та інших металів, а також спектрофотометрично вміст фульвокислот за їх власним поглинанням при

довжині хвилі 261 нм. Залишки проб ґрунту обробляли 0,1 М розчином їдкою натру для виділення гумінових кислот

Визначення вмісту важких металів у ґрунтових витяжках проводилось атомно-абсорбційним методом на приладі С-115 ПКС з використанням полум'я ацетилен-повітря.

Відомо, що при використанні ультразвуку для отримання ґрунтових витяжок відбувається значне підвищення ступеню вилучення рухливих форм важких металів на відміну від результатів, що отримані за агрохімічною методикою [13]. Це відбуваються в зв'язку з протіканням звукохімічних реакцій, наслідком яких є зміна морфологічних показників чорнозему та відповідно органічної складової ґрунту. Тому для визначення складу ГФК та вплив на нього ультразвукової обробки було отримано витяжки за агрохімічною та ультразвуковою методиками.

Встановлено, що при отриманні витяжок дією ультразвуку відбувається зміна вмісту ФК та ГК залежно від параметрів УЗ обробки (інтенсивності та часу дії) та природи розчинника. (рис. 1, 2).

Після оцінки отриманих залежностей можливо зробити припущення, що вихід вільних гумінових зростає зі збільшенням часу дії УЗ. На ступінь вилучення гумінових та фульвокислот впливає як інтенсивність обробки, так і природа розчинника. Найбільша ступінь вилучення гумусових речовин спостерігається при використанні в якості розчинника кислоти.

Механізм впливу ультразвукових коливань на ступінь вилучення можливо пояснити наступним чином. При отриманні витяжок ФК та ГК ґрунт змішують з відповідними розчинниками, тобто отримують гетерогенну систему, в якій протікають звукохімічні реакції з участю макромолекул. Реакції такого типу можуть ініціюватися ультразвуком і в відсутності кавітації в разі механічної деструкції молекул полімерів: під дією звукового поля відбувається механічний розрив макромолекул, а отримані макрорадикали спроможні ініціювати полімеризацію [14, 15].

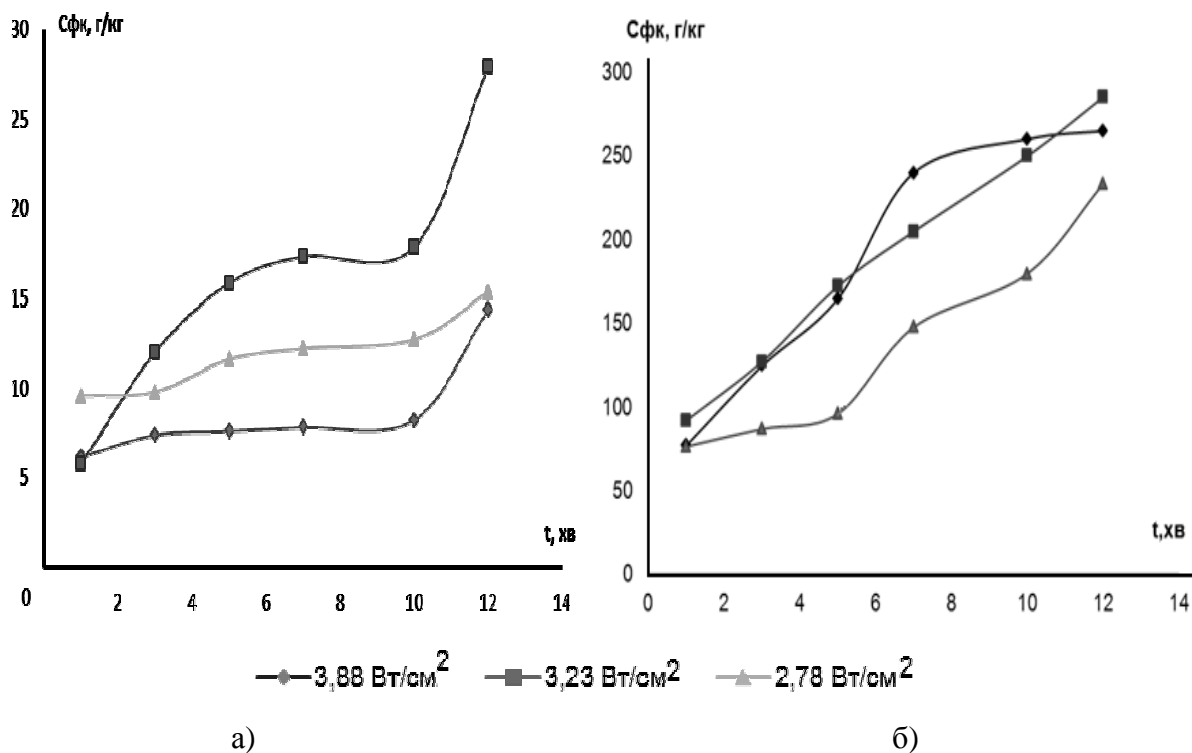


Рис. 1. Залежність вмісту ФК у водній (а) та кислотній (б) витяжках від часу обробки УЗ.

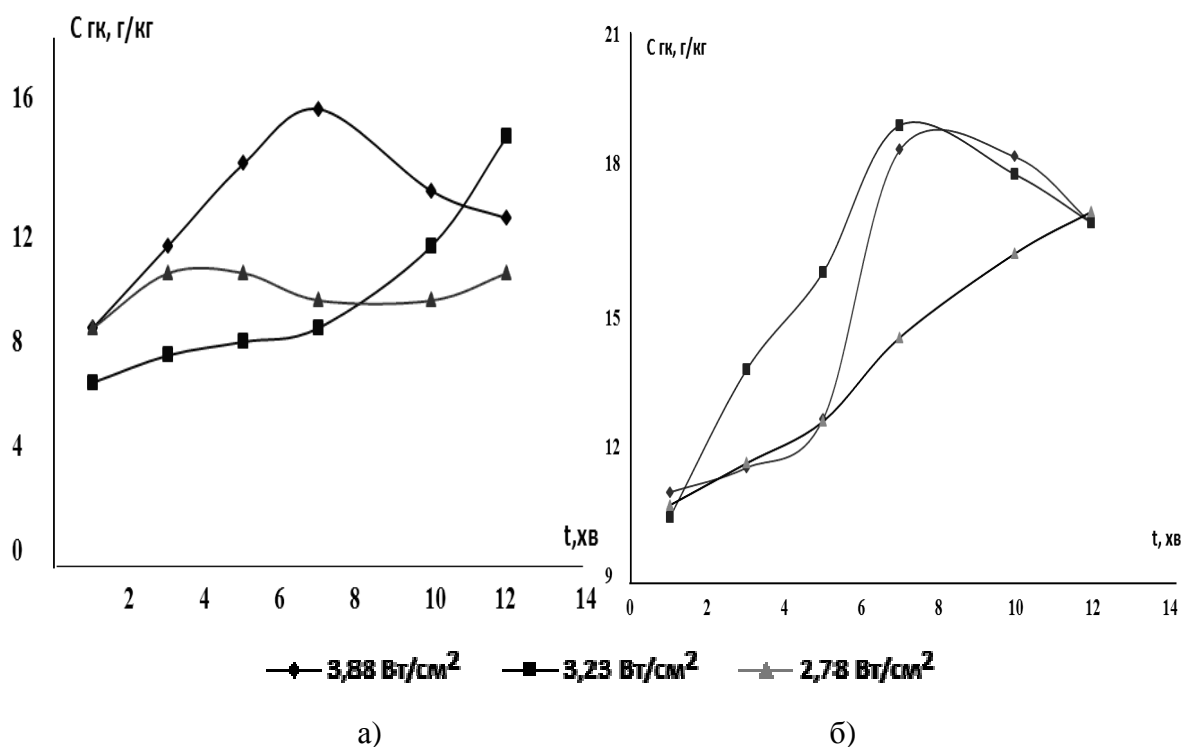
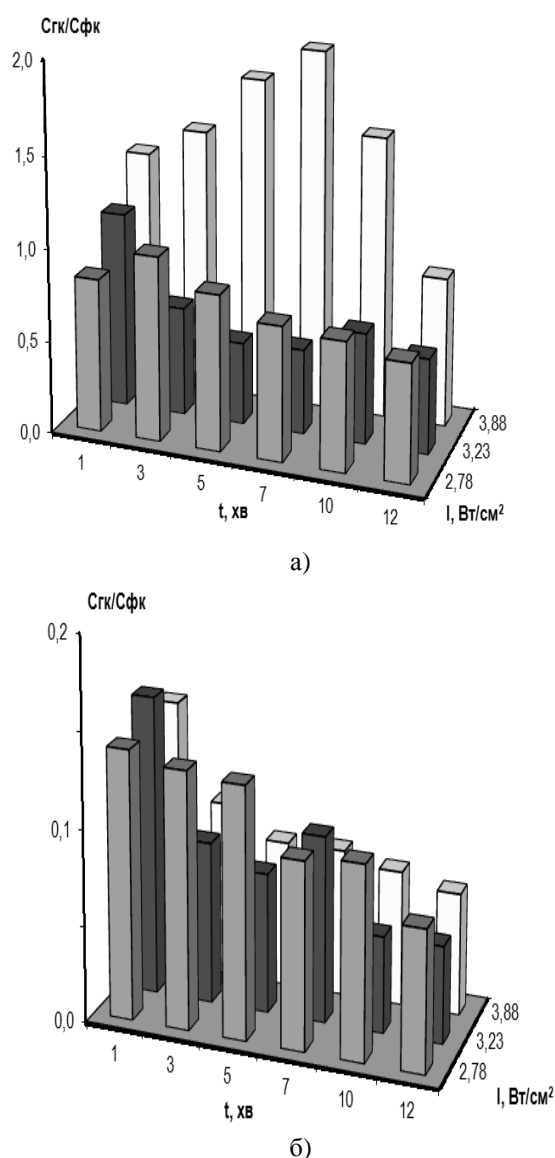


Рис. 2. Залежність вмісту ГК у водній (а) та кислотній (б) витяжках від часу обробки УЗ.

Для визначення складу гуматно-фульватного комплексу були розраховані відношення концентрації гумінових кислот до концентрації фульвокислот і побудовані діаграми залежності $C_{гк}/C_{фк}$ від часу та інтенсивності УЗ обробки в водній та кислотній витяжках (діаграма 1).

Встановлено, що при струшуванні проби на ротаторі протягом 1 години в розчині води або кислоти за агрохімічною методикою (АХМ) вилучається менша кількість гумінових та фульвокислот (табл. 1) ніж при використанні ультразвукової (УЗМ).



Діаграма 1. Залежність відношення $C_{гк}/C_{фк}$ від часу та інтенсивності УЗ обробки в водній (а) та кислотній (б) витяжках.

В отриманих ґрунтових витяжках визначено вміст ряду важких металів. Методом кореляційного аналізу оцінено взаємозв'язок між величинами концентрація (г/кг) гумінових кислот – металу (мг/кг) та концентрація (г/кг) фульвокислот –металу (мг/кг) в ґрунтових витяжках, отриманих за ультразвуковою методикою. Встановлено, що між концентрацією рухливих форм важких металів та концентрацією гумусових речовин в кислотних витяжках спостерігається лінійна позитивна кореляція. На рис.3 показані деякі графічні залежності концентрації металу від концентрації гумусових речовин.

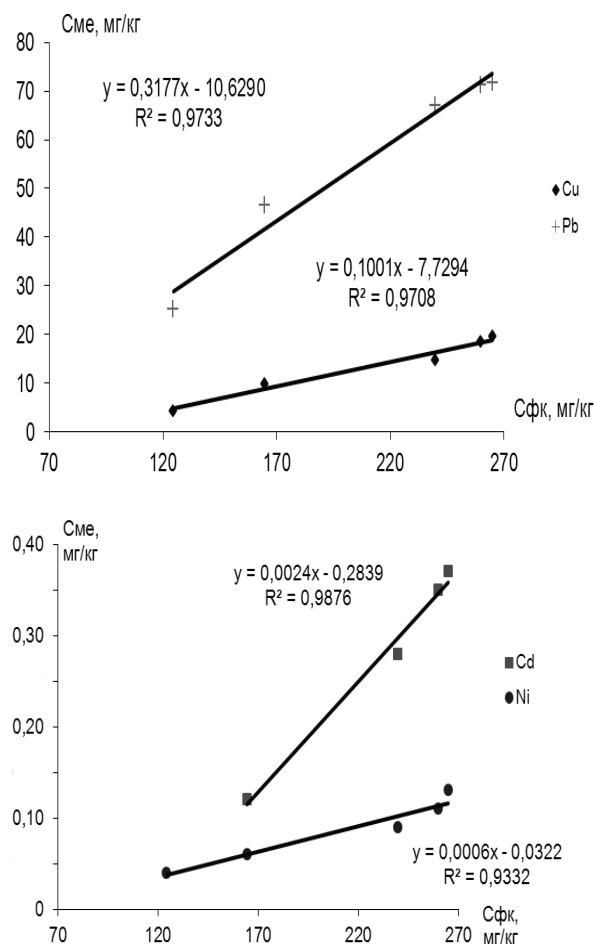


Рис. 3. Залежності концентрації ФК від концентрації металів в кислотній витяжці.

Таблиця 1. Порівняльна характеристика вилучення гумусових речовин за агрохімічною та ультразвуковою методикою.

АХМ	Дистильована вода			Кислота		
	Гумінові кислоти, г/кг					
	4,75			12,50		
УЗМ (f=22 кГц, t=7 хв)	3,88 Вт/см ²	3,23 Вт/см ²	2,78 Вт/см ²	3,88 Вт/см ²	3,23 Вт/см ²	2,78 Вт/см ²
	15,28	7,97	8,88	18,45	19,85	14,37
Фульвокислоти, г/кг						
АХМ	11,60			94,00		
УЗМ (f=22 кГц, t=7 хв)	3,88 Вт/см ²	3,23 Вт/см ²	2,78 Вт/см ²	3,88 Вт/см ²	3,23 Вт/см ²	2,78 Вт/см ²
	7,79	17,36	12,20	239,86	204,74	147,53

Висновки

Таким чином, підбрані оптимальні умови спектрофотометричного визначення гумінових та фульвокислот, розраховані умовні константи дисоціації для ГК і ФК чорнозему звичайного. Досліджено вплив ультразвукової обробки та розчинників різної природи на ступінь вилучення гумінових кислот, фульвокислот та важких металів з чорнозему звичайного. Встановлено, що кількість ГК та ФК, які вилучаються в ґрунтові витяжки, у випадку застосування ультразвуку залежить від часу та інтенсивності обробки, а також природи розчинника. Обчислено співвідношення гуматно-фульватного комплексу та кореляційні залежності вмісту рухливих форм важких металів від вмісту гумінових та фульвокислот.

Література

1. Орлов Д.С. Химия почв. – М.: Изд-во МГУ, 1985. – 376 с.
2. Орлов Д.С. Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. – М.: Изд-во МГУ, 1990. – 325 с.

3. Бондарева Л.Г., Калякина О.П., Маркова Ю.Ю. Изучение состава гуматно-фульватного комплекса донных отложений реки Енисей в ближней зоне влияния горно-химического комбината Росатома // Journal of Siberian Federal University. – 2009. – № 2. – С. 177-185.
4. Добровольский В.В. Роль органического вещества почв в миграции тяжелых металлов // Природа. – 2004. – № 7. – С. 35-39.
5. Чмиленко Ф.О., Смітюк Н.М. Аналітична хімія ґрунтів. – Д.: Вид-во Дніпропетровський національний університет, 2005. – 156 с.
6. Зуй М.Ф. Хімічний склад та аналіз основних компонентів ґрунтів. – Київ: КНУ, 2003. – 27 с.
7. Мокаленко Т.В., Данилов О.С. Влияние ультразвука на степень извлечения гуминовых кислот из бурого угля Кангаласского месторождения // Наука и образование. – 2009. – № 1. – С.43-45.
8. Чмиленко Ф.О., Смітюк Н.М. Використання ультразвукових коливань для прискорення гетерогенних реакцій [Акустичний симпозиум «Консонанс-2009»]. – К., 2009. – С. 298-303.
9. Маргулис М.А. Основы звукохимии. – М.: Высшая школа, 1984. – 272 с.
10. Маргулис М.А. Звукохимические реакции и сонолюминисценция. – М.: Химия, 1986. – 288 с.
11. Чмиленко Ф.А., Смітюк Н.М., Бакланов А.Н. Ультразвуковая интенсификация пробоподготовки различных генетических типов почв при определении подвижных и валовых форм химических соединений // Ґрунтознавство. – 2005. – т. 6, № 1-2. – С. 99-107.

12. Орлов Д.С., Гришина Л.А. Практикум по химии гумуса. – М.: Изд-во МГУ, 1981. – 272 с.
13. Чмиленко Ф.А., Смитюк Н.М., Бакланов А.Н. Ультразвук в определении растворимых форм металлов в почвах // Вопросы химии и химической технологи. – 2001. – т. 6, № 3. – С. 12-15.
14. Агранат Б.А., Дубровин М.Н., Хавский Н.Н., Эскин Г.И. Основы физики и техники ультразвука. – М.: Высшая школа, 1987. – 352 с.
15. Чмиленко Ф.А., Бакланов А.Н. Ультразвук в аналитической химии. Теория и практика. – Днепропетровск: Изд-во ДНУ. – 2001. – 264 с.

USING ULTRASONIC FIELDS IN THE ANALYSIS OF BLACK EARTH'S HUMIC AND FULVIC ACIDS

Chmilenko F.A., Smityuk N.M., Safonova Y.D.

The structure of humate-fulvate complex is investigated and the influence of physical fields on this complex particularly ultrasound is estimated. The optimum conditions for spectrophotometric determination of humic and fulvic acids in soils are defined. It is found that amount of humic and fulvic acids in solution is affected by the nature of solvent and ultrasonic parameters: intensity and time of treatment. Correlations between the concentration of humic substances and mobile forms of heavy metals in these extractions are found.