

## **ВИКОРИСТАННЯ УЛЬТРАЗВУКОВИХ КОЛИВАНЬ ДЛЯ ПРИСКОРЕННЯ ГЕТЕРОГЕННИХ РЕАКЦІЙ**

**Н.М. СМІТЮК, Ф.О. ЧМИЛЕНКО**

*Дніпропетровський національний університет ім. О. Гончара  
490010, м. Дніпропетровськ, пр. Гагаріна, 72, analyticdnu@mail.ru*

Ультразвук використано на стадії пробопідготовки зразків ґрунту для прискорення протікання гетерогенних реакцій в системі «ґрунт-розчинник». Показано, що під дією ультразвуку при отриманні ґрунтових витяжок розчинниками різної природи відбуваються значні зміни морфологічних показників чорнозему звичайного, що суттєво підвищує вміст рухливих форм важких металів у ґрунтових витяжках.

### **ВСТУП**

Акустичні хвилі широко використовують для прискорення гетерогенних реакцій, зокрема ультразвук (УЗ) в діапазоні частот від 10 до 50 кГц. Об'єкти аналізу, для розкладання яких було використано ультразвук, різноманітні та складні за своїм складом [1,2]. Останній час викликає інтерес використання УЗ на стадії пробопідготовки ґрунтів. Визначення мікроелементів у ґрунтах, а також в породах, що утворюють ґрунт, пов'язано з певними труднощами, що виникають головним чином через надзвичайно складний і неоднорідний макросклад цих об'єктів. Однією з основних стадій аналізу, що впливають на правильність визначення складу, є підготування проб. Для переведення проб природних матеріалів у розчин найбільш часто використовують складну і тривалу процедуру розкладання сумішшю різноманітних кислот у відкритих посудинах і автоклавах [3].

Застосування УЗ обробки проб для переведення мікроелементів з ґрунтів у розчин призводить до суттєвого прискорення підготовки проб до аналізу. Для розчинення потребується значно менша кількість розчинника в наслідок зміни його реакційної здатності. Відомо, що під дією ультразвуку в водних середовищах відбувається зміна фізико-хімічних властивостей розчинів таких як рН, електропровідність, окисно-відновний потенціал та ін.. Завдяки УЗ коливанням прискорюються окисно-відновні процеси, у водних розчинах збільшується кількість окисників. При цьому можливість забруднення проб, що аналізують, і втрати елементів зменшуються. За допомогою ультразвуку досягається дуже ефективно диспергування в порівняно короткий час. [4-9] Можливо, під дією ультразвуку відбувається руйнування кристалічної решітки ґрунтових мінералів і роздрібнення первинних зерен. Широке використання методу ультразвукової пробопідготовки зумовлює інтерес до механізмів впливу ультразвуку на систему «розчин – твердий зразок».

### **ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА**

Для дослідження процесу впливу ультразвуку на твердий зразок ґрунту в водному або кислотному середовищі було вивчено зміни таких морфологічних характеристик ґрунту як гранулометричний склад, питома поверхня, гігроскопічна вологість, капілярна вологоспоможність, загальна щільність ґрунту, щільність твердої фази, загальна пористість та аерація в залежності від параметрів ультразвуку (частоти, інтенсивності та тривалості

обробки). Вище зазначені морфологічні показники визначали за агрохімічними методиками (АХМ) після отримання водних та кислотних (1 М НСІ, 1 М ННО<sub>3</sub>, ацетатно-аміачний буфер (рН 4,5)) ґрунтових витяжок з чорнозему звичайного за допомогою УЗ обробки (УЗМ) та струшуванням на ротаторі протягом 1 години. Ультразвукову обробку зразків проводили на диспергаторах УЗДН-1 та УЗДН-1М в діапазонах зміни апаратурних можливостей – частота 18-44 кГц, інтенсивність – 1,23 – 5,07 Вт/см<sup>2</sup> та тривалість обробки 1-15 хв.

### ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

При аналізі ґрунтів велику увагу приділяють вмісту в них важких та токсичних металів. Інформацію про кількість цих елементів в ґрунтах можна отримати за результатами повного розкладання зразків та після аналізу ґрунтових витяжок. Останні отримують для оцінки вмісту рухливих форм елементів, які доступні для споживання рослин та живих організмів ґрунту.

Встановлено, що концентрація потенційного запасу лабільних форм елементів у витяжках залежить від тривалості обробки і параметрів ультразвуку – частоти та інтенсивності (рис. 1 а,б,в), а також природи розчину, який використаний для отримання витяжки.

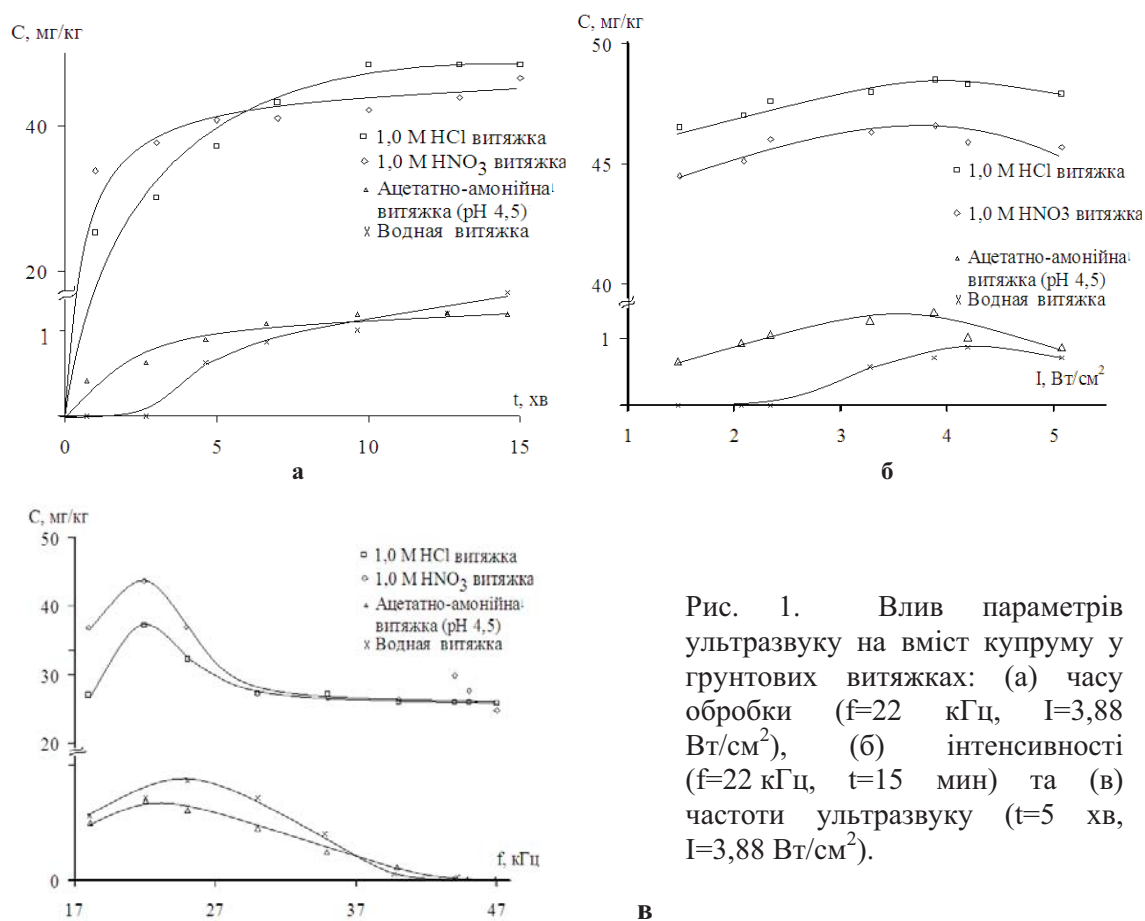


Рис. 1. Вплив параметрів ультразвуку на вміст купруму у ґрунтових витяжках: (а) часу обробки ( $f=22$  кГц,  $I=3,88$  Вт/см<sup>2</sup>), (б) інтенсивності ( $f=22$  кГц,  $t=15$  мин) та (в) частоти ультразвуку ( $t=5$  хв,  $I=3,88$  Вт/см<sup>2</sup>).

Встановлено, що максимальний витяг елементів у витяжки відбувається при використанні ультразвукових коливань при з частотою 22-25 кГц, інтенсивністю 3,23 – 3,28 Вт/см<sup>2</sup> протягом 15 хв. За таких умов значно швидше досягається ступінь вилучення на рівні агрохімічної методики, а для деяких елементів і вища (рис. 2). Загальне скорочення тривалості отримання витяжок складає 4-6 разів

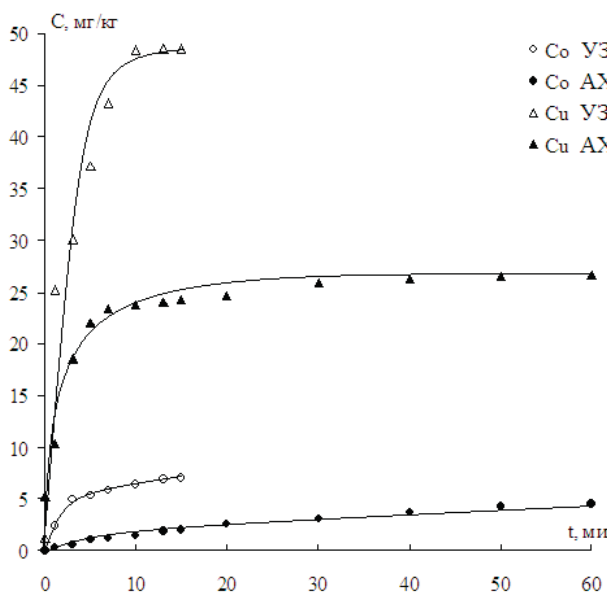


Рис. 2. Вміст купруму та кобальту в 1 М хлороводневих витяжках, отриманих при обробці ультразвуком (УЗМ) та за агрохімічної методикою (АХМ).

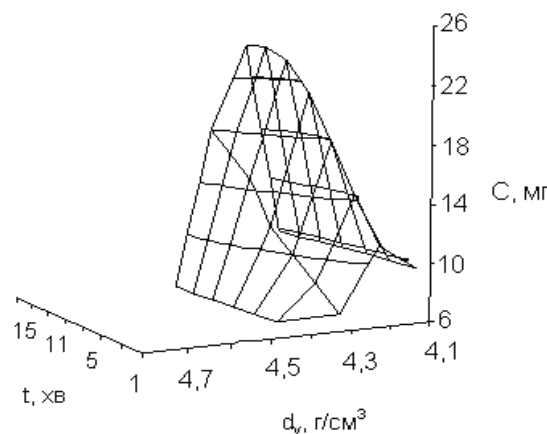


Рис. 3. Залежність вилучення рухливих форм Ni у хлороводневу витяжку від щільності твердої фази та часу дії ультразвуку

Найбільший вміст важких металів спостерігається у хлороводневій ґрунтовій витяжці, то б то важливу роль в процесах, що відбуваються в системі «розчинник-ґрунт-ультразвук», відіграє природа розчинника, що був використаний для отримання витяжки. Тому важливо було дослідити, які морфологічні зміни відбуваються з ґрунтом в розчинниках різної природи та як спосіб отримання витяжки впливає на ці показники.

У ході дослідження змін гранулометричного складу зразків ґрунту після обробки УЗ протягом 1-15 хвилин було виявлено зниження вмісту фракцій з розміром часток 0,25-1,00, 0,01-0,05, 0,001- 0,005, <0,001 мм та збільшення часток розміром 0,05-0,25, 0,005-0,010 мм, що пов'язано з дробленням крупних часток на більш мілкі. Зменшення кількості часток розміром 0,001-0,005, <0,001 мм ймовірно все ще пов'язано з подрібненням до розмірів, що не входять до інтервалу чуттєвості аналізу. При обробці ультразвуком хлороводневої витяжки спостерігається зменшення кількості часток розміром 0,25-1,00, 0,05-0,25, 0,01-0,05, 0,005-0,010, 0,001-0,005 мм, <0,001 мм та збільшення часток розміром 0,05-0,25 мм у порівнянні з показниками для водної витяжки. Це пов'язано з поєднанням окислювальної дії кислоти з дією ультразвуку.

При порівнянні результатів дослідження для різних витяжок було зроблено висновок, що дія ультразвуку на хлороводневу витяжку призводить до більшого подрібнення часток ніж при отриманні водної, нітратнокислої та ацетатно-аміачної витяжок (табл. 1).

Таблиця. 1 – Порівняльна характеристика впливу різних схем отримання витяжок на морфологічні зразки ґрунту.

Спосіб обробки	Вміст фракцій, %								Питома поверхня, м <sup>2</sup> /г	Загальна щільність ґрунту, г/см <sup>3</sup>	Щільності твердої фази, г/см <sup>3</sup>	Загальної пористості, %	Гігроскопічна вологість, %	Капілярна вологість, %	Аерація, г/(см <sup>2</sup> ·хв)
	Розмір, мм														
	0,25-1,00	0,05-0,25	0,01-0,05	0,005-0,010	0,001-0,005	<0,001									
H <sub>2</sub> O	УЗМ	0,28	42,16	19,86	36,25	1,40	0,05	0,05	189,30	1,3984	3,9623	81,95	1,67	24,41	33,05
	АХМ	6,42	8,21	54,09	18,17	6,78	6,33	0,05	70,02	1,3019	2,8627	73,17	13,19	13,25	7,34
1,0 М НС1	УЗМ	0,04	57,22	11,93	30,64	0,15	0,02	0,02	195,46	1,4797	4,5943	85,29	5,05	26,32	35,56
	АХМ	3,28	14,08	44,36	27,08	5,19	4,92	0,17	76,15	1,3635	4,3426	83,11	9,19	19,24	31,82
1,0 М ННO <sub>3</sub>	УЗМ	0,12	53,22	15,13	31,07	0,29	0,17	0,17	193,02	1,4556	4,2948	84,48	3,48	26,02	34,16
	АХМ	4,17	4,29	46,84	27,51	6,01	5,12	5,12	75,56	1,3438	3,9872	80,72	10,72	16,27	14,89
Ацетатно-амонійний буфер (рН 4,5)	УЗМ	0,22	49,03	17,19	33,18	0,12	0,26	0,26	190,36	1,4112	4,0537	82,37	2,37	25,73	33,01
	АХМ	5,43	5,58	47,15	29,32	6,58	5,94	5,94	72,18	1,3173	3,0057	75,57	12,57	15,07	9,75

Дослідження показали, що при дії ультразвуку на систему «розчинник – зразок ґрунту» відбуваються значні зміни морфологічних показників в порівнянні з необробленим зразком та зразком, що струшували на ротаторі. Це відбувається внаслідок зменшення розміру частинок і відповідно збільшенням загальної поверхні на одиницю об'єму ґрунту, пористості ті інших показників, тобто між показниками є певний взаємозв'язок, та дія ультразвуку призводить до значних їх змін. Встановлено, що природа розчинника, який використано для отримання витяжки, значно впливає на величини морфологічних показників. Так, найбільших змін ґрунт отримує при обробці розчином хлоридної кислоти, навіть при застосуванні агрохімічного способу отримання витяжки. Застосування ж ультразвуку в декілька разів підвищує величини цих показників. Таким чином, в 1 М розчині хлоридної кислоти при взаємодії зі зразком ґрунту в присутності ультразвукових хвиль відбувається значне прискорення перебігу гетерогенних реакцій.

Підтвердження цьому факту також є підвищення ступеня вилучення важких металів у ґрунтові витяжки, зокрема у хлоридну.

Методом кореляційного аналізу оцінено взаємозв'язок між величинами морфологічних показників та концентрацією рухливих форм деяких важких металів в ґрунтових витяжках, отриманих агрохімічним та ультразвуковим методами. Знайдено рівняння залежності між концентрацією рухливих форм деяких елементів та морфологічними показниками для водної та хлоридної витяжок і відповідні коефіцієнти кореляції. Для хлороводневої витяжки між концентрацією рухливих форм Cu, Ni, Zn та загальною щільністю, щільністю твердої фази, загальною пористістю, капілярною вологоємністю і аерацією спостерігається лінійна позитивна кореляція. Між питомою поверхнею, гігроскопічною вологістю і вмістом важких металів в ґрунтових витяжках лінійної кореляції не спостерігається і коефіцієнт кореляції близький до критичного.

На рис. 3 приведена трьохмірна залежності концентрації рухливих форм Ni від щільності твердої фази та часу ультразвукової дії для хлоридної витяжки.

Отримані результати дозволили зробити висновок, що подрібнення часток призводить до вивільнення сполук елементів в розчин, а підвищення пористості поліпшує проникнення розчинника в ґрунту.

## ВИСНОВКИ

Досліджено вплив параметрів ультразвукової обробки на вилучення рухливих форм важких металів з чорнозему звичайного розчинниками різної природи. Підібрано оптимальні параметри УЗ обробки – тривалість -10-15 хв, інтенсивність – 3,23-3,88 Вт/см<sup>2</sup>, частота – 18-22 кГц. Досліджено вплив ультразвукових коливань на гранулометричний склад, питому поверхню, загальну щільність, щільність твердої фази, загальну пористість, гігроскопічну вологість, капілярну вологоємність та аерацію ґрунту при отриманні ґрунтових водних та кислотних витяжок.

Встановлено, що застосування ультразвукової чи агрохімічної методик отримання витяжки та розчинників різної природи призводить до збільшення величини морфологічних показників в порівнянні з необробленим зразком. Під дією ультразвуку у водному середовищі та в 1 М розчині хлоридної кислоти збільшуються усі вищезазначенні показники в порівнянні з зразками ґрунту без обробки та після 1 години струшування на ротаторі. Використання хлоридної кислоти в якості розчинника призводить до збільшення питомої поверхні, загальної щільності, щільності твердої фази, загальної пористості, капілярної вологоємності та аерації ґрунту і це добре корелюється з

вмістом рухливих форм Cu, Ni, Zn в цій витяжці. Знайдено залежності вмісту рухливих форм важких металів від морфологічних характеристик, часу ультразвукового впливу та природи розчинника

## ЛІТЕРАТУРА

1. Маргулис М.А. Основы звукохимии.- М.: Высшая школа, 1984.- 272 с
2. Чмиленко Ф.А., Бакланов А.Н. Ультразвук в аналитической химии. Теория и практика. Монография. Днепропетровск: Изд-во ДНУ. - 2001.- 264 с.
3. Кумина Д.М., Савинова Е.Н., Шумская Т.В., Алыбаева М.Д., Карякин А.В. Ультразвуковое извлечение микроэлементов из почв и растений для последующего их определения атомно-абсорбционной и атомно-эмиссионной спектрометрией // Журнал аналитической химии. 1989. - Т.44, №3. - С.567-569.
4. Карякин А.В., Помарес Альфонсо М.С., Кумина Д.М., Беляев Ю.И. Старшинова Н.П. Атомно-эмиссионное определение микроэлементов в кубинских почвах с применением ультразвуковой обработки проб // Журнал аналитической химии.-1989. - Т.44, №8. - С. 1480-1484.
5. Смитюк Н.М., Чмиленко Ф.А. определение валового содержания и растворимых форм тяжелых металлов в почве // Вістник ДНУ. Серія "Хімія". 2001. – Вип. 6. – С. 16-32.
6. Чмиленко Ф.А., Бакланов А.Н., Смитюк Н.М. Атомно-абсорбционное определение металлов в почвах с ультразвуковой интенсификацией пробоподготовки // Журнал аналитической химии. – 2002. - № 4. – С. 372-377
7. Чмиленко Ф.А., Смитюк Н.М. Использование ультразвука при определении валового содержания тяжелых металлов в черноземах // Почвоведение. – 2004. - № 6. – С.685-690.
8. Чмиленко Ф.А., Смитюк Н.М., Охмат П.К. Особливості екологічного контролю вмісту важких металів у черноземах України // Вістник Дніпропетровського державного аграрного університету. 2005. – № 1. – С. 28-32.
9. Чмиленко Ф.А., Смитюк Н.М., Т.С. Чмиленко, А.Н. Бакланов Ускоренное определение подвижных форм тяжелых металлов в почвах различных типов // Вопросы химии и химической технологии. 2009.- №3 - С. 131-136