

АКУСТИЧНА ДІЯ НА СТАДІЇ ПРОБОПІДГОТОВКИ РОСЛИННИХ ЗРАЗКІВ

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 рослинних зразків для прискорення протікання гетерогенних реакцій в системі «рослина-розчинник». Показано, що при застосуванні ультразвуку на стадії мінералізації рослин значно зкорочується загальний час аналізу.

ВСТУП

В умовах бурхливого розвитку промисловості, енергетики і транспортних комунікацій, інтенсивної розробки корисних копалин, активної хімізації сільського господарства відбувається різкий зріст рівня забруднення природного середовища й у першу чергу ґрунтів і рослин. Рослини мають здатність акумулювати в собі техногенні елементи. Визначення вмісту цих елементів у рослинах важливо як для оцінки стану самої рослини, так і для біосфери в цілому в плані розуміння процесів кругообігу речовин, а також для наукової і практичної роботи з екологічного моніторингу. Для атомно-абсорбційного визначення техногенних елементів зазвичай використовують довготривалу, трудомістку агрохімічну методику мінералізації рослинних зразків з використанням сильноагресивних окиснюючих сумішей. В зв'язку з цим є актуальним розробка прискорених методик їх пробопідготовки з використанням термічної обробки проб та дії фізичних полів, зокрема ультразвуку [1-3].

Безпосередньою причиною погіршення стану рослин може бути недолік мінеральних поживних речовин, який також посилює шкідливий вплив забруднення атмосфери. Висока концентрація окремих елементів в тканинах листя або хвої може бути ознакою інтоксикації або високих рівнів забруднень повітря. Несприятливі хімічні умови у ґрунтовій зоні формування кореневої системи рослини може привести до дисбалансу в споживанні поживних речовин і до подальшого порушенню живлення рослин. Таким чином, відбір проб хвої і листя, ґрунту і їх аналіз, являється дуже важливим.

В останні роки в аналітичній хімії використанню акустичної дії, зокрема ультразвукового та мікрохвильового випромінювання, на стадії пробопідготовки різних об'єктів аналізу приділяється велика увага [4,5].

Ультразвукова активація - один зі способів прискорення протікання хімічних реакцій. В результаті виникнення кавітації в системі «рідина – рослинний зразок» відбувається також прискорення протікання хімічних реакцій, що неможливі в інших випадках. Під дією ультразвуку можливе збільшення швидкості протікання хімічних реакцій в кілька разів, при цьому одночасно зростає і ступінь вилучення багатьох елементів з рослинної проби. Ультразвукова обробка сприяє руйнуванню у рослині зв'язків метал-білок, що і зумовлює підвищення ступеню вилучення важких металів в розчин [6-9].

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

В якості об'єкта аналізу було обрано амброзію полинолисну, хвоєю ялинки та сосни звичайної. Зразки для аналізу були відібрані з різних ділянок промислової зони м. Дніпропетровська.

Підготовку проб рослин проводили:

– *за стандартною методикою*

Методика мокрої мінералізації базується на повному розкладанні рослинної проби при нагріванні в сумішах кислот. В ході роботи використовували суміш концентрованої царської водки (1:3), суміш концентрованих перекису водню, сірчаної кислоти та нітратної кислоти (1:2:1), концентровану нітратну кислоту.

Наважку подрібненої та перетертої рослинної проби мінералізували при нагріванні у суміші кислот до стану «вологих солей», повторюючи процедуру додавання окислювальної суміші декілька разів. Після охолодження колби, залишки мінералізації обережно обробляли 1М розчином азотної кислоти та фільтрували в мірну колбу на 25мл через фільтр „Синя стрічка”, фільтрат промивали 1М нітратною кислотою і доводили розчин до мітки.

– *за ультразвуковою методикою*

Наважку рослинної проби заливали сумішшю «царської водки» або концентрованою нітратною кислотою. Обробку ультразвуком проводили на диспергаторі УЗДН-1М в діапазоні частот 22-47 кГц та інтенсивності 1,48-5,08 Вт/см² протягом 1-25 хв. Отримані мінералізати фільтрували через фільтр „Синя стрічка”.

– *за мікрохвильовою методикою*

Наважку рослинної проби заливали сумішшю концентрованої царської водки або концентрованою нітратною кислотою. Мікрохвильова обробка рослинних зразків в присутності розчинників відбувалась при потужності 150-600 Вт протягом 1-5 хв в печі марки LG M2024-G. Отримані мінералізати фільтрували через фільтр «Синя стрічка».

– *кислотне кип'ятіння.*

Наважку рослинної проби заливали сумішшю концентрованої царської водки або концентрованою нітратною кислотою та кип'ятили на електроплиті протягом 15, 30 та 45 хв. Отримані мінералізати фільтрували через фільтр «Синя стрічка».

Кількісне визначення елементів в отриманих розчинах проводили методом атомної абсорбції на спектрофотометрі С-115 ПКС в полум'ї ацетилен-повітря.

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

За агрохімічною методикою було встановлено валовий вміст важких металів в рослинних зразках з використанням розчинних сумішей різної природи. Максимального розкладання зразків можна досягти при їх мінералізації в розчині «царської водки» (табл. 1). Подальше визначення ВМ проводилося в порівнянні з цими результатами та представлені у вигляді ступеню вилучення по відношенню до результатів валового розкладання ґрунтових зразків:

$$W_{el} = \frac{C_{визн}}{C_{max}} \cdot 100\%,$$

де $C_{визн}$ – концентрація елемента в аналізованому розчині, мг/кг, C_{max} – максимальна концентрація елемента в розчинах, отриманих при валовому розкладанні аналізованих зразків.

Табл. 1.- Результати атомно-абсорбційного визначення валового вмісту елементів в зразках при використанні розчинників різної природи

| Зразок рослинної проби | | Суміш для мінералізації | Вміст мікроелементів, мг/кг | | | | | | | |
|------------------------|------------------|---|-----------------------------|------|-------|--------|-------|--------|--------|--------|
| | | | Cu | Cd | Cr | Mn | Ni | Zn | Pb | Fe |
| Амброзія полинолісна | стебла | Ц.В. | 96,27 | 1,14 | 9,99 | 3205,2 | 5,62 | 1498,2 | 134,91 | 5560,9 |
| | | H ₂ O ₂ +H ₂ SO ₄ +HNO ₃ | 26,54 | 1,17 | <2,00 | 553,4 | * | 1361,4 | * | 3825,4 |
| | | HNO ₃ | 20,76 | 0,41 | * | 51,07 | * | 59,59 | * | 2516,1 |
| | листя | Ц.В. | 75,18 | 0,74 | 7,43 | 2458,8 | 3,91 | 1415,5 | 66,61 | 5045,9 |
| | | H ₂ O ₂ +H ₂ SO ₄ +HNO ₃ | 23,65 | 0,92 | * | 469,67 | * | 1154,5 | 1780 | 2516,1 |
| | | HNO ₃ | 12,09 | 0,28 | * | 23,16 | * | 30,62 | * | 1720,8 |
| | судвіття | Ц.В. | 44,45 | 0,34 | 3,34 | 1698,2 | 0,76 | 1216,6 | 40,28 | 4647,9 |
| | | H ₂ O ₂ +H ₂ SO ₄ +HNO ₃ | 9,2 | 0,53 | * | 274,33 | * | 1030,3 | * | 1833 |
| | | HNO ₃ | 6,3 | 0,15 | * | * | * | 16,14 | * | 1605,3 |
| | насіння | Ц.В. | 30,08 | 0,09 | * | 570,42 | 0,03 | 949,46 | 13,79 | 3676,3 |
| | | H ₂ O ₂ +H ₂ SO ₄ +HNO ₃ | 6,3 | 0,15 | 0 | 134,79 | * | 844,14 | * | 1206,8 |
| | | HNO ₃ | 6,3 | 0,15 | * | * | * | 9,93 | * | 637,57 |
| Ялинка | Ц.В. | 2,4 | 0,32 | 17,3 | 81,6 | 0,20 | 169,5 | 11,7 | 2817,4 | |
| | HNO ₃ | 1,6 | 0,32 | 11,9 | 46,0 | 0,00 | 192,7 | 5,6 | 3364,8 | |
| Сосна | Ц.В. | 1,3 | * | * | 81,6 | 0,0 | 31,4 | 0,0 | * | |
| | HNO ₃ | 0,0 | * | * | 46,0 | 0,0 | 25,4 | 0,0 | * | |

* - вміст металу в зразку менший за межу визначення цього елементу методом атомної абсорбції.

Тривалість розкладання рослинних зразків досягає 8-10 годин. Тому з метою прискорення стадії пробопідготовки, зменшення витрат реактивів і поліпшення метрологічних характеристик методик аналізу запропоновано використання фізичних полів, зокрема ультразвуку та мікрохвильового випромінювання на стадії пробопідготовки. В якості розчинника використовували концентрований розчин нітратної кислоти.

Досліджено вплив частоти, інтенсивності та тривалості ультразвукової обробки на ступінь вилучення важких металів з рослинних зразків. Встановлено, що максимального розкладання рослин можна досягти при дії ультразвуку з частотою 22 кГц та інтенсивністю 3,88 Вт/см² протягом 15-25 хв. Ступінь вилучення важких металів залежить від природи рослинного зразка та метала, що аналізується (рис. 1 а,б)

Повного розкладання рослинних зразків тільки при використанні дії ультразвуку на стадії мінералізації досягти не вдалося.

При дослідженні впливу параметрів мікрохвильового випромінювання встановлено, максимального ступеню вилучення металів можна досягти при обробці зразків з потужністю 600 Вт (рис. 2) протягом 5 хв. з використанням в якості баласту 400 мл дистильованої води.

Результати дослідження впливу параметрів ультразвукової та мікрохвильової обробки показали, що максимальний ступінь вилучення важких металів при розкладанні рослинних зразків різної природи не перевищує 50-70%. Встановлено, що тільки дії одного з фізичних полів не достатньо для повного розкладання рослинного зразка. Тому було досліджено вплив тривалості кислотного кип'ятіння в концентрований нітратній кислоті на вихід важких металів у розчин (рис. 3). Аналіз результатів дослідження

показав, що після 45 хвилин кип'ятіння в розчин переходить максимальна кількість важких металів в залежності від природи елемента, але досягти значення валового вмісту неможливо.

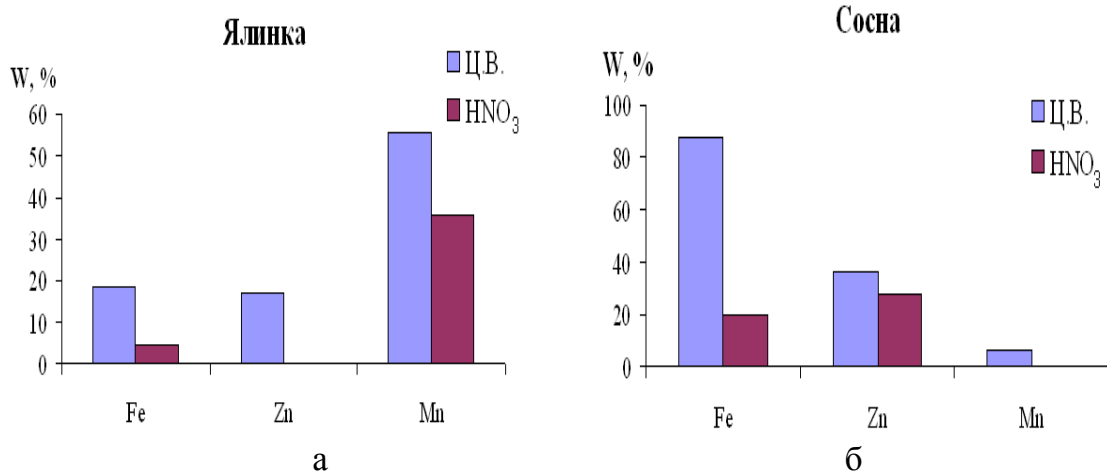


Рис.1 – Залежність ступеня вилучення елемента від природи окислювальної суміші та природи зразків ялинки (а) та сосни (б) звичайних після ультразвукової дії (тривалість – 15 хв, інтенсивність – 3,88 В/см², частота 22 кГц)

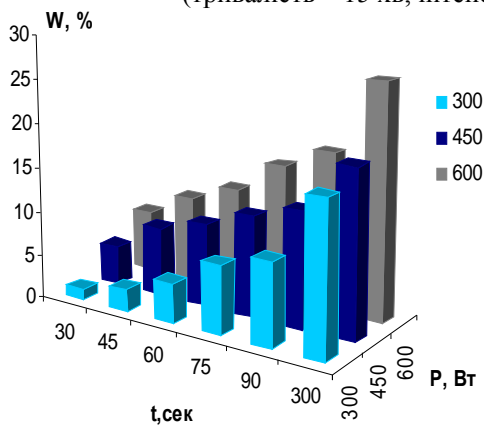


Рис. 2. Залежність ступеню вилучення міді з листя амброзії від потужності мікрохвильової обробки.

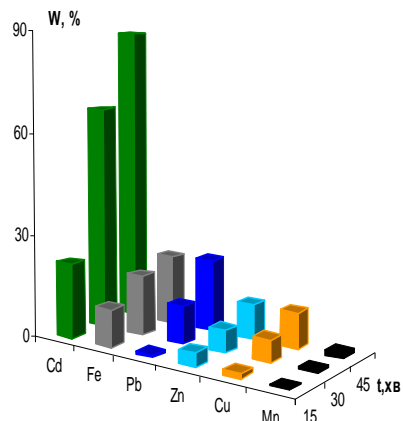


Рис. 3. Вміст мікроелементів в досліджуваних розчинах в залежності від тривалості кип'ятіння голок сосни

Для підвищення ступеню вилучення важких металів з рослинних зразків різної природи запропоновано комбіновані схеми розкладання, що включають поетапну дію різних факторів (табл. 2.).

Табл. 2 - Комбіновані схеми розкладання рослинних зразків

| Схема № п/п | 1. | 2. | 3. | 4. | 5. | 6. | 7. | 8. | 9. |
|---|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| УЗ-обробка (I=3,88 Вт/см ² , f=22 кГц, t=15 хв) | 1 | - | 1 | 2 | - | - | - | 1 | 2 |
| МВ-обробка (U=600 Вт, t=5 хв) | - | - | - | - | 1 | 1 | 2 | 3 | 3 |
| Кип'ятіння (t=45 хв) | - | 1 | 2 | 1 | - | 2 | 1 | 2 | 1 |

Табл. 3. – Вміст елементів в досліджуваних розчинах, що отримані за схемами комбінованого розкладання стебел амброзії полинолісної.

| Схема, № п/п | Вміст елементів | Cu | Mn | Cr | Zn | Pb | Fe |
|--------------|-----------------|-------|-------|-------|--------|-------|-------|
| 1. | C, мг/кг | 71,40 | 3018 | 4,26 | 313,9 | 122,1 | 1856 |
| | W, % | 79,87 | 94,16 | 49,23 | 20,98 | 90,47 | 33,38 |
| 2. | C, мг/кг | 68,40 | 3063 | 3,76 | 256,6 | 121,7 | 1700 |
| | W, % | 76,61 | 95,58 | 43,44 | 17,12 | 90,23 | 30,57 |
| 3. | C, мг/кг | 86,40 | 3094 | 8,15 | 1497,4 | 127,8 | 5550 |
| | W, % | 96,77 | 96,53 | 94,12 | 99,95 | 94,74 | 99,81 |
| 4. | C, мг/кг | 80,40 | 3185 | 6,90 | 1455,0 | 123,3 | 5455 |
| | W, % | 90,05 | 99,36 | 79,64 | 97,12 | 91,42 | 98,10 |
| 5. | C, мг/кг | 83,40 | 3170 | 7,52 | 1459,7 | 123,0 | 5479 |
| | W, % | 93,41 | 98,89 | 86,88 | 97,43 | 91,65 | 98,53 |
| 6. | C, мг/кг | 78,90 | 3154 | 6,27 | 1450,3 | 120,0 | 5431 |
| | W, % | 88,37 | 98,42 | 72,40 | 96,80 | 91,18 | 97,67 |
| 7. | C, мг/кг | 75,90 | 3157 | 5,89 | 1452,1 | 122,4 | 5384 |
| | W, % | 85,01 | 98,79 | 68,05 | 96,92 | 90,71 | 96,82 |
| 8. | C, мг/кг | 86,40 | 3094 | 8,15 | 1497 | 127,8 | 5550 |
| | W, % | 96,77 | 96,53 | 94,12 | 99,95 | 94,74 | 99,81 |
| 9. | C, мг/кг | 77,40 | 3154 | 5,02 | 1450 | 122,7 | 5455 |
| | W, % | 86,69 | 98,42 | 57,99 | 96,80 | 90,94 | 98,10 |

Табл. 4- Вміст (мг/кг) елементів у розчинах, отриманих при мінералізації рослинних зразках амброзії звичайної за схемою № 8 (P=0.95, n=5).

| Зразок | Вміст елементів | Cu | Mn | Cr | Zn | Pb | Fe | |
|----------|-----------------|------------------------|-----------------------------|-----------------------------|------------------------------|-----------------------------|------------------------------|-----------------------------|
| Амброзія | стебла | (C±ΔC)/ S _r | $\frac{86,4 \pm 2,1}{0,02}$ | $\frac{3094 \pm 115}{0,03}$ | $\frac{8,15 \pm 0,06}{0,06}$ | $\frac{1497 \pm 56}{0,03}$ | $\frac{127,8 \pm 3,2}{0,02}$ | $\frac{5550 \pm 138}{0,02}$ |
| | | W, % | 96,77 | 96,53 | 94,12 | 99,95 | 94,74 | 99,81 |
| | листя | (C±ΔC)/ S _r | $\frac{65,4 \pm 2,4}{0,03}$ | $\frac{2428 \pm 121}{0,04}$ | $\frac{67,1 \pm 3,3}{0,04}$ | $\frac{933 \pm 58}{0,05}$ | $\frac{63,8 \pm 2,4}{0,03}$ | $\frac{5027 \pm 250}{0,04}$ |
| | | W, % | 96,05 | 98,89 | 98,52 | 98,42 | 95,8 | 99,62 |
| | суцвіття | (C±ΔC)/ S _r | $\frac{36,9 \pm 2,3}{0,05}$ | $\frac{1079 \pm 67}{0,05}$ | $\frac{37,2 \pm 2,3}{0,05}$ | $\frac{1154 \pm 57}{0,04}$ | $\frac{39,5 \pm 2,5}{0,05}$ | $\frac{4574 \pm 171}{0,03}$ |
| | | W, % | 98,43 | 97,62 | 98,67 | 96,02 | 98,02 | 98,42 |
| | насіння | (C±ΔC)/ S _r | $\frac{22,8 \pm 1,1}{0,04}$ | $\frac{564 \pm 49}{0,07}$ | $\frac{22,6 \pm 1,1}{0,04}$ | $\frac{932 \pm 58}{0,05}$ | $\frac{39,5 \pm 2,5}{0,05}$ | $\frac{3455 \pm 172}{0,04}$ |
| | | W, % | 98,9 | 97,62 | 97,88 | 98,19 | 98,02 | 98,78 |
| | Ялинка | (C±ΔC)/ S _r | $\frac{2,3 \pm 0,1}{0,05}$ | $\frac{110 \pm 6}{0,04}$ | $\frac{16,6 \pm 1,0}{0,05}$ | $\frac{191 \pm 14}{0,06}$ | $\frac{11,3 \pm 0,8}{0,06}$ | $\frac{5550 \pm 138}{0,02}$ |
| | | W, % | 96,12 | 97,31 | 95,82 | 98,95 | 96,97 | 99,81 |
| | Сосна | (C±ΔC)/ S _r | $\frac{3,6 \pm 0,3}{0,06}$ | $\frac{177 \pm 7}{0,05}$ | $\frac{18,4 \pm 0,7}{0,03}$ | $\frac{34,1 \pm 2,5}{0,06}$ | $\frac{13,6 \pm 0,7}{0,04}$ | $\frac{3320 \pm 165}{0,04}$ |
| | | W, % | 95,24 | 98,23 | 94,52 | 96,06 | 97,12 | 83,21 |

Результати атомно-абсорбційного визначення важких металів показали, що максимального розкладання зразків можна досягти при проведенні пробопідготовки за схемою № 8, при цьому ступінь вилучення важких металів 95-100 % (табл. 3). Проведено розкладання всіх складових частин амброзії полинолісної та хвої ялинки і сосни за даною схемою (табл. 4). Встановлено, що запропонована методика комбінованого розкладання рослинних зразків має гарні метрологічні показники

ВИСНОВКИ

Ультразвук використано на стадії розкладання рослинних зразків різної природи. Встановлено, що при використанні ультразвуку на стадії пробопідготовки тривалість процесу мінералізації скорочується в 10-15 разів залежно від природи зразка. На основі підібраних оптимальних умов фізичної та хімічної дії (ультразвуку, мікрохвильової обробки та кислотного кип'ятіння) розроблено методику комбінованої мінералізації рослинних зразків, яка апробована на реальних об'єктах – складових частинах амброзії полинолісної, голках сосни та ялинки. Методика має гарні

ЛІТЕРАТУРА

1. 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.
2. 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.
3. Смитюк Н.М., Чмиленко Ф.А. определение валового содержания и растворимых форм тяжелых металлов в почве // Вісник ДНУ. Серія "Хімія". 2001. – Вип. 6. – С. 16-32.
4. 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
5. Чмиленко Ф.А., Смитюк Н.М. Использование ультразвука при определении валового содержания тяжелых металлов в черноземах // Почвоведение. – 2004. - № 6. – С.685-690.
6. Маргулис М.А. Основы звукохимии.- М.: Высшая школа, 1984.- 272 с
7. Чмиленко Ф.А., Бакланов А.Н. Ультразвук в аналитической химии. Теория и практика. Монография. Днепропетровск: Изд-во ДНУ. - 2001.- 264 с.
8. Шалы Р. Использование ультразвука при диспергировании почвенных образцов // Почвоведение. – 1967. – № 11. – С.129-137.
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