
МЕТОДИЧНІ РОЗРОБКИ

УДК 543.420

Ф. О. Чмиленко, Н. М. Смітюк, Е. Г. Ковирева

ВПЛИВ УЛЬТРАЗВУКУ НА ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ПОКАЗНИКИ ЧОРНОЗЕМУ ЗВИЧАЙНОГО ПРИ ОТРИМАННІ ҐРУНТОВИХ ВИТЯЖОК

Дніпропетровський національний університет ім. О.Гончара

Досліджено вплив параметрів ультразвукової обробки (частоти, інтенсивності та тривалості) на фізичні показники ґрунту: питому поверхню, гігроскопічну вологість, капілярну вологоємність, загальну щільність ґрунту, загальну пористість, газообмін та гранулометричний склад, що визначалися після отримання з чорнозему звичайного ґрунтових витяжок розчинниками різної природи. Установлено, що під дією ультразвуку відбуваються значні зміни величин усіх показників, що пов'язано з подрібненням ґрунтових агрегатів та збільшенням поверхні зіткнення з розчинником. Підтвердженням цьому є підвищення ступеня вилучення важких металів у ґрунтові витяжки.

Ключові слова: ультразвук, ґрунти, рухливі форми, фізико-хімічні показники, важкі метали.

Ф. А. Чмиленко, Н. М. Смітюк, Э. Г. Ковырева

Днепропетровский национальный университет им. О. Гончара

ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАЗВУКА НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ ЧЕРНОЗЕМА ОБЫКНОВЕННОГО ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ПОЧВЕННЫХ ВЫТЯЖЕК

Исследовано влияние параметров ультразвуковой обработки (частоты, интенсивности и длительности) на физико-химические показатели почвы: удельную поверхность, гигроскопическую влажность, капиллярную влагоемкость, общую плотность почвы, общую пористость, аэрацию и гранулометрический состав, которые определялись после получения из чернозема обычного почвенных вытяжек растворителями разной природы. Установлено, что под действием ультразвука происходят значительные изменения величин всех показателей, что связано с измельчением почвенных агрегатов и увеличением поверхности соприкосновения с растворителем. Подтверждением этого служит повышение степени извлечения тяжелых металлов в почвенные вытяжки.

Ключевые слова: ультразвук, почвы, подвижные формы, физико-химические показатели, тяжелые металлы.

F. A. Chmilenko, N. M. Smityuk, E. G. Kovjireva

O. Gonchar Dnipropetrovsk national university

INFLUENCE OF ULTRASONICS ON THE PHYSICAL-CHEMICAL CHARACTERISTICS OF COMMON BLACKSOIL WHILE THE SOIL EXTRACTION

An influence of parameters of ultrasonic treatment (frequency, intensity and duration) on the physical-chemical indexes of soil (specific surface, hygroscopic humidity, capillary capacity of moisture, general closeness, general porosity, airing and granulometrical composition) was investigated. It was found that the ultrasound provoke considerable changes of sizes of all soil characteristics, by reason of a reduction of the ground agglomerates and increase of the soil's and solvent's contact surface.

Keywords: ultrasonics, soils, dynamics, physical-chemical characteristics, heavy metals.

В останній час велика увага приділяється пошуку засобів інтенсифікації процесів, що мають місце на стадії підготування об'єкта до аналізу. Для цієї цілі широко застосовують фізичні методи впливу на аналізовану речовину – ультразвук, опромі-

нення фотонами, дію магнітного й електричного полів, плазми, СВЧ-випромінювання (Кузьмин, 1990).

Використання ультразвуку (УЗ) для прискорення гетерогенних реакцій при прободготовці є предметом багатьох досліджень (Карякин, 1989; Чмиленко, 2001, 2002). Процеси, що протікають при впливі УЗ на систему «тверда речовина-розчинник», дозволяють підвищити експресність аналізу, посилити аналітичний сигнал, знизити витрати розчинників.

Визначення хімічних елементів у ґрунтах пов'язане з певними труднощами, що виникають головним чином через надзвичайно складний та неоднорідний склад цих об'єктів (Фомин, 2001). Для руйнування органічної речовини і переведення хімічних елементів у розчин необхідно мокре або сухе озолення, що завжди ускладнює аналіз (Аринушкіна, 1970).

Одним з методів оцінки вмісту хімічних елементів є отримання ґрунтових витяжок. Таким чином у розчин вилучаються розчинні форми біогенних та важких металів, які є мінеральним живленням для рослин. Для прискорення стадії отримання витяжок застосовують ультразвукову обробку проб ґрунту в присутності розчинника (Чмиленко, 2002, 2004, 2009). При такому способі отримання ґрунтових витяжок відбувається підвищення ступеня вилучення елементів у порівнянні з агрохімічною методикою. Під дією УЗ відбуваються зміни фізико-хімічних характеристик ґрунтових агрегатів. Тому метою даної роботи було дослідження механізмів впливу ультразвуку на ґрунт, а саме на фізико-хімічні показники з метою пояснення підвищення ступеня вилучення хімічних елементів у розчин.

У ході дослідження було отримано витяжки з чорнозему звичайного за агрохімічними методиками (АХМ) (Аринушкіна, 1970) та із застосуванням ультразвукової методики (УЗМ) (Чмиленко, 2002, 2009). Обробку УЗ проводили на ультразвуковому диспергаторі УЗДН-1 з набором магнітострикційних випромінювачів, що забезпечують випромінювання в широкому діапазоні частот. Ультразвукова методика полягала в обробці зразка ґрунту в присутності розчинників при частоті 22 кГц та інтенсивності 3,88 Вт/см² протягом 1–15 хв. Як розчинники були використані розчини 1,0 М HNO₃, 1,0 М HCl, амонійно-ацетатний буферний розчин з рН 4,5 та дистильована вода (Практикум по агрохімії, 1989; Аринушкіна, 1970). Визначення вмісту важких металів у ґрунтових витяжках проводили методом атомної абсорбції на спектрофотометрі С-115 ПКС. Оцінку змін фізико-хімічних показників чорнозему звичайного проводили за агрохімічними методиками (Вадюніна, 1986). Після отримання ґрунтових витяжок досліджували зміни питомої поверхні, гігроскопічної вологості, капілярної вологості, загальної щільності ґрунту, загальної пористості, газообміну та гранулометричного складу.

Визначення гранулометричного складу ґрунтів після ультразвукової обробки проводили за методом розподілу часток у стоячій воді, який заснований на залежності швидкості падіння часток у воді від їхнього розміру. За допомогою приладу Сабаніна відбиралися проби ґрунтової суспензії на певній глибині через точно встановлений час. За результатами дослідів розраховували процентний уміст фракцій різного розміру.

Для встановлення питомої поверхні ґрунту скористалися методом Брунауера, Емметта й Теллера, який базується на насиченні проби ґрунту парами насиченого розчину CaCl₂·6H₂O. Сутність визначення загальної щільності ґрунту полягала у визначенні об'єму рідини, витиснутої зануреним у неї зразком ґрунту. Пористість ґрунту розраховували, виходячи із загальної щільності зразків та щільності їх твердої фази. Оцінку вмісту гігроскопічної вологи в зразках проводили після їх висушування при температурі 105 °С за різницею мас. Визначення газообміну ґрунту з атмосферою проводили непрямим титриметричним методом за кількістю CO₂, що виділявся із ґрунту та поглинався розчином NaOH.

Вивчення змін гранулометричного складу чорнозему показало, що на кількість часток ґрунту різного діаметру впливає природа розчинника та тривалість обробки. У ході дослідження 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 великих часток на більш малі (рис. 1, а–е).

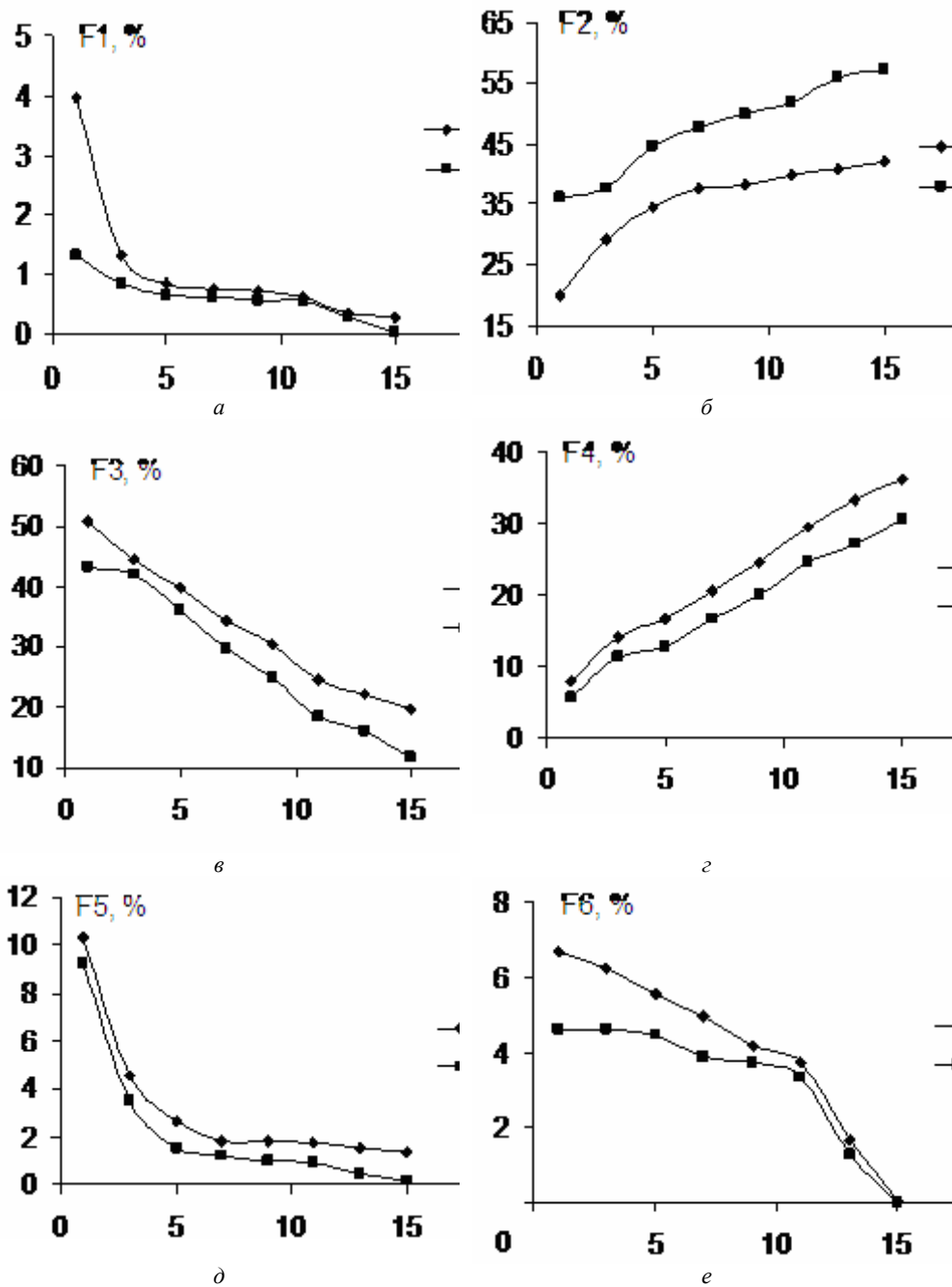


Рис. 1. Залежність умісту фракцій різного розміру від природи розчинника та часу ультразвукової обробки ($f=22$ кГц, $I=3,88$ Вт/см²):
 а – 0,25–1,00 мм; б – 0,05–0,25 мм; в – 0,01–0,05 мм; г – 0,005–0,010 мм;
 д – 0,001–0,005 мм; е – <0,001 мм

Зменшення кількості часток розміром 0,001–0,005, <0,001 мм імовірно за все пов'язане з подрібненням до розмірів, що не входять до інтервалу чутливості методики аналізу. При обробці ультразвуком хлоридної 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 встановлено, що дія ультразвуку при отриманні хлоридної витяжки призводить до більшого подрібнення часток, ніж при обробці іншими розчинниками (табл. 1).

Таблиця 1

Порівняльна характеристика впливу різних схем отримання ґрунтових витяжок на вміст фракцій різного розміру

Спосіб обробки		Вміст фракцій, %					
		0,25–1,00 мм	0,05–0,25 мм	0,01–0,05 мм	0,005–0,010 мм	0,001–0,005 мм	<0,001 мм
H ₂ O	УЗМ	0,28	42,16	19,86	36,25	1,40	0,05
	АХМ	6,42	8,21	54,09	18,17	6,78	6,33
1,0 М НСІ	УЗМ	0,04	57,22	11,93	30,64	0,15	0,02
	АХМ	3,28	14,08	44,36	27,08	5,19	4,92
1,0 М HNO ₃	УЗМ	0,12	53,22	15,13	31,07	0,29	0,17
	АХМ	4,17	4,29	46,84	27,51	6,01	5,12
Ацетатно-амонійний буфер (рН 4,5)	УЗМ	0,22	49,03	17,19	33,18	0,12	0,26
	АХМ	5,43	5,58	47,15	29,32	6,58	5,94

Установлено, що при ультразвуковій обробці ґрунту в присутності розчинника відбуваються значні зміни фізико-хімічних показників в порівнянні з необробленим зразком та зразком, що струшували на ротаторі (табл. 2). Ці зміни пов'язані зі зменшенням розміру частинок і відповідно збільшенням загальної поверхні на одиницю

Таблиця 2

Зміна фізико-хімічних показників чорнозему звичайного в присутності 1,0 М НСІ залежно від способу отримання витяжки

Фізико-хімічні показники		Загальна щільність ґрунту, г/см ³	Загальна пористість, %	Питома поверхня, м ² /г	Газообмін, г/(см ² ·хв)	Капілярна вологоємність, %	Гігроскопічна вологість, %	
Зміна величини показника	Необроблений зразок	1,30	53,70	59,27	6,12	7,31	24,97	
	АХМ	60,00	1,31	54,11	76,15	7,34	13,25	20,79
	УЗМ	1,00	1,30	54,53	77,70	14,69	18,18	15,21
		3,00	1,30	56,92	81,95	19,62	20,13	8,25
		5,00	1,30	58,91	97,60	23,34	22,45	7,42
		7,00	1,31	59,64	108,00	26,88	24,18	5,83
		9,00	1,32	61,40	118,20	28,98	24,95	3,43
		11,00	1,34	61,94	148,50	30,53	25,43	2,11
		13,00	1,38	63,13	181,00	33,01	26,32	1,51
	15,00	1,40	64,60	203,40	35,56	26,32	1,11	

Примітка. АХМ – струшування на ротаторі; УЗМ – обробка УЗ з частотою 22 кГц та інтенсивністю 3,88 Вт/см².

об'єму ґрунту, пористості ті інших показників. За час ультразвукової обробки значно збільшується питома поверхня, загальна щільність, загальна пористість та газообмін ґрунту, а показники гігроскопічної вологи, навпаки, зменшуються. Доведено, що природа розчинника, які використовують для отримання ґрунтової витяжки, також суттєво впливає на всі показники, що визначали (табл. 3). Так, найбільших змін ґрунт отримує при обробці розчином хлоридної кислоти, навіть при застосуванні агрохімічного способу отримання витяжки. При отриманні хлоридної витяжки за допомогою УЗМ фізико-хімічні показники збільшуються в порівнянні з відповідними показниками для водної витяжки. При зіставленні різних схем обробки ґрунту було зроблено висновок, що дія ультразвуку при отриманні хлоридної витяжки призводить до підвищення значень фізико-хімічних показників у порівнянні з іншими витяжками.

Таблиця 3

Порівняльна характеристика впливу різних схем отримання ґрунтових витяжок на фізичні властивості зразків ґрунту

Спосіб обробки		Загальна щільність ґрунту, г/см ³	Загальна пористість, %	Питома поверхня, м ² /г	Газообмін, г/(см ² ·хв)	Гігроскопічна вологість, %	Капілярна вологоємність, %
H ₂ O	УЗМ	1,40	64,71	189,30	22,03	1,67	24,41
	АХМ	1,30	54,52	70,02	4,89	13,19	13,25
1,0 М НСl	УЗМ	1,40	64,60	203,40	35,56	26,32	1,11
	АХМ	1,36	68,60	76,15	21,21	9,19	19,24
1,0 М HNO ₃	УЗМ	1,46	66,11	193,02	22,77	3,48	26,02
	АХМ	1,34	66,30	75,56	9,93	10,72	16,27
Ацетатно-амонійний буфер (рН 4,5)	УЗМ	1,41	65,19	190,36	22,01	2,37	25,73
	АХМ	1,32	56,17	72,18	6,50	12,57	15,07

Примітка. АХМ – струшування на ротаторі протягом 60 хв.; УЗМ – обробка УЗ з частотою 22 кГц та інтенсивністю 3,88 Вт/см² протягом 15 хв.

Відомо, що при застосуванні ультразвуку на стадії пробопідготовки в ґрунтові витяжки переходить більша кількість рухливих форм металів (Чмиленко, 2002, 2009). Доцільно було дослідити, чи може цей факт бути пов'язаний зі зміною фізико-хімічних показників. Методом кореляційного аналізу оцінено взаємозв'язок між величинами фізико-хімічних показників та концентрацією рухливих форм деяких важких металів у ґрунтових витяжках, отриманих агрохімічним та ультразвуковим методами.

Рівняння залежності між концентрацією рухливих форм та фізико-хімічними показниками для водної та хлоридної витяжок, отриманих протягом 1–15 хв. УЗ обробки, та відповідні коефіцієнти кореляції наведені в табл. 4. У присутності 1,0 М розчину хлоридної кислоти у системі «розчинник-ґрунт» спостерігалися найбільші зміни фізико-хімічних показників та найвища ступінь вилучення важких металів у ґрунтові витяжки. Між цими фактами є певний зв'язок, що підтверджується відповідними коефіцієнтами кореляції, які значно вищі в порівнянні з результатами для водної витяжки.

На рис. 3 наведено графіки кореляційних залежностей між умістом рухливих форм Ni у хлоридній витяжці та величинами фізико-хімічних показників. Установлено, що для водної витяжки між концентрацією рухливих форм Cu, Ni, Zn та гігроскопічною вологістю, капілярною вологоємністю, загальною пористістю й газообміном спостерігається лінійна позитивна кореляція (табл. 4). Між питомою поверхнею, за-

гальною щільністю та вмістом важких металів у ґрунтових витяжках лінійної кореляції не виявлено. Представлено відповідні рівняння та коефіцієнти кореляції для випадку отримання водної та хлоридної витяжок. Коефіцієнти кореляцій майже для всіх показників нижчі, ніж для хлоридної витяжки.

Таблиця 4

Результати кореляційного аналізу

Фізична характеристика	Водна витяжка		Хлоридна витяжка	
	Рівняння прямої	Коефіцієнт кореляції	Рівняння прямої	Коефіцієнт кореляції
C_{Cu} , мг/кг				
Загальна пористість, %	$y=0,21x-14,13$	0,983	$y=0,35x-44,70$	0,904
Гігроскопічна вологість, %	$y=-0,08x+2,49$	-0,824	$y=-0,48x+25,44$	-0,902
Капілярна вологоємність, %	$y=0,22x-2,89$	0,860	$y=0,32x+10,43$	0,976
Газообмін, г/(см ² ·хв)	$y=0,07x+0,86$	0,993	$y=0,72x-3,03$	0,919
C_{Ni} , мг/кг				
Загальна пористість, %	$y=0,38x-25,08$	0,977	$y=1,83x-92,46$	0,982
Гігроскопічна вологість, %	$y=-0,16x+5,71$	-0,859	$y=-0,72x+18,29$	-0,928
Капілярна вологоємність, %	$y=0,41x-4,43$	0,888	$y=2,09x-31,69$	0,991
Газообмін, г/(см ² ·хв)	$y=0,13x+2,05$	0,930	$y=0,88x-5,74$	0,950
C_{Zn} , мг/кг				
Загальна пористість, %	$y=0,18x-12,18$	0,963	$y=0,17x+44,30$	0,779
Гігроскопічна вологість, %	$y=-0,07x+2,62$	-0,714	$y=-0,25x+22,46$	-0,882
Капілярна вологоємність, %	$y=0,18x-1,83$	0,722	$y=0,16x+9,38$	0,933
Газообмін, г/(см ² ·хв)	$y=0,06x+0,86$	0,993	$y=0,364x-4,90$	0,850

На рис. 3 наведено тримірні залежності концентрації рухливих форм Ni від загальної щільності та часу ультразвукової дії для водної та хлоридної витяжок.

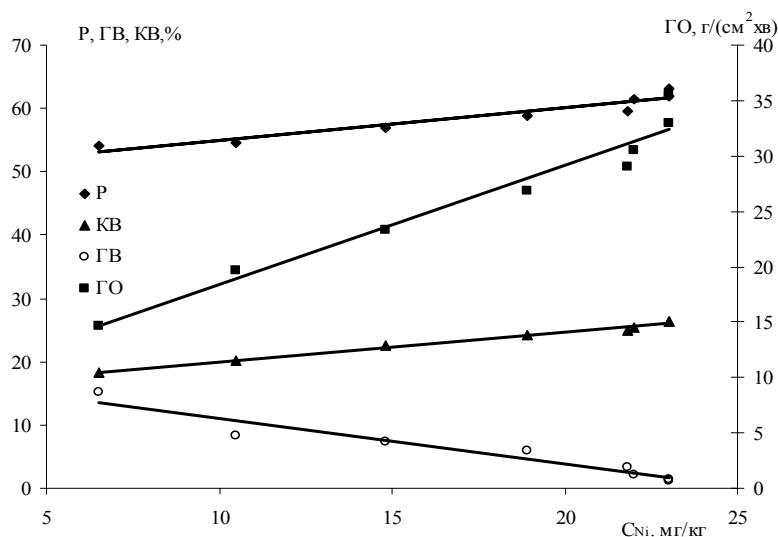


Рис. 2. Кореляційні залежності між вмістом рухливих форм Ni у хлоридній витяжці та фізико-хімічними показниками: загальною пористістю (P); газообміном (ГО); гігроскопічною вологістю (ГВ); капілярною вологістю (КВ)

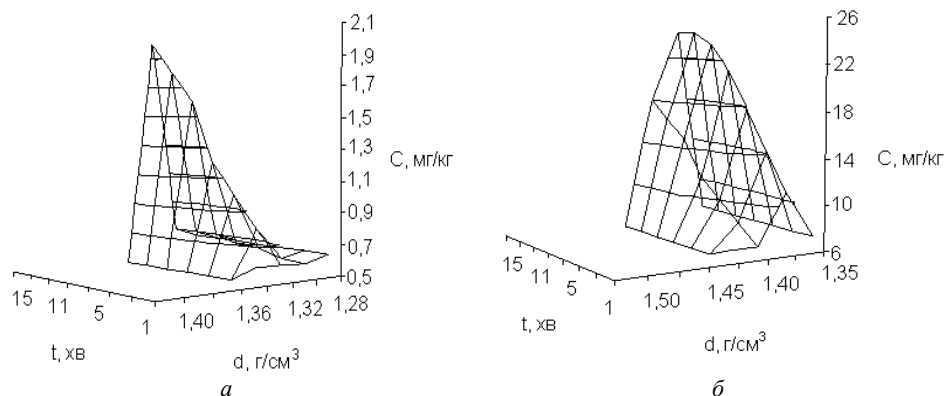


Рис. 3. Залежність вмісту рухливих форм Ni у водній (а) та хлоридній (б) витяжках від загальної щільності ґрунту та часу дії ультразвуку

ВИСНОВКИ

1. Описано вплив ультразвукової обробки на гранулометричний склад, питому поверхню, загальну щільність, загальну пористість, гігроскопічну вологість, капілярну вологоємність та газообмін ґрунту.

2. Установлено, що застосування ультразвукової або агрохімічної методики отримання витяжки та розчинників різної природи призводить до збільшення величини фізико-хімічних показників у порівнянні з необробленим зразком.

3. Використання хлоридної кислоти як розчинника призводить до збільшення питомої поверхні, загальної щільності, загальної пористості, капілярної вологоємності та газообміну ґрунту, і це добре корелюється з вмістом рухливих форм Cu, Ni, Zn у цій витяжці.

4. Знайдено залежності вмісту рухливих форм важких металів від фізико-хімічних характеристик, часу ультразвукового впливу та природи розчинника.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

Аринушкина Е. В. Руководство по химическому анализу почв / Е. В. Аринушкина. – М.: Изд-во МГУ, 1970. – 488 с.

Атомно-эмиссионное определение микроэлементов в кубинских почвах с применением ультразвуковой обработки проб / А. В. Карякин, М. С. Помарес Альфонсо, Д. М. Кумина и др. // Журн. аналит. химии. – 1989. – Т. 44, № 8. – С. 1480-1484.

Вадюнина А. Ф. Методы исследования физических свойств почв / А. Ф. Вадюнина, З. А. Корчагина. – М.: Агропромиздат, 1986. – 415 с.

Маргулис М. А. Основы звукохимии / М. А. Маргулис. – М.: Высш. шк., 1984. – 272 с.

Ультразвуковое извлечение микроэлементов из почв и растений для последующего их определения атомно-абсорбционной и атомно-эмиссионной спектроскопией / Д. М. Кумина, Е. Н. Савинова, Т. В. Шумская и др. // Журн. аналит. химии. – 1989. – Т. 44, № 3. – С. 567-569.

Фомин Г. С. Почва. Контроль качества и экологической безопасности по международным стандартам: Справочник / Г. С. Фомин, А. Г. Фомин. – М.: Протектор, 2001. – 304 с.

Чмиленко Ф. А. Ультразвук в аналитической химии. Теория и практика: Монография / Ф. А. Чмиленко, А. Н. Бакланов. – Д.: Изд-во ДНУ, 2001. – 264 с.

Чмиленко Ф. А. Атомно-абсорбционное определение металлов в почвах с ультразвуковой интенсификацией пробоподготовки / Ф. А. Чмиленко, А. Н. Бакланов, Н. М. Смитюк // Журн. аналит. химии. – 2002. - № 4. – С. 372-377.

Чмиленко Ф. А. Использование ультразвука при определении валового содержания тяжелых металлов в черноземах / Ф. А. Чмиленко, Н. М. Смитюк // Почвоведение. – 2004. – № 6. – С. 685-690.

Чмиленко Ф. А. Ускоренное определение подвижных форм тяжелых металлов в почвах различных типов / Ф. А. Чмиленко, Н. М. Смитюк, Т. С. Чмиленко и др. // Вопросы химии и химической технологии. – 2009. – № 3. – С. 131-136.

Надійшла до редколегії 10.12.09