

---

# МЕТОДИЧНІ РОЗРОБКИ

---

---

УДК 543.420

Ф. О. Чмиленко, Н. М. Смітюк

## МІКРОХВИЛЬОВЕ ПОЛЕ В ПРОЦЕСІ ПРОБОПІДГОТОВКИ ЧЕРНОЗЕМІВ ПРИ ВИЗНАЧЕННІ МЕТАЛІВ

*Дніпропетровський національний університет імені О.Гончара*

Мікрохвильовий вплив використано на стадії пробопідготовки чорнозему звичайного перед атомно-абсорбційним визначенням вмісту різних важких металів. Експериментально визначені оптимальні діапазони параметрів мікрохвильової обробки, що сприяють максимальному вилученню елементів у розчині. Розроблено експресні методики розкладання ґрунтів з використанням мікрохвильового впливу на стадії пробопідготовки.

*Ключові слова:* мікрохвильовий вплив, пробопідготовка ґрунту, валовий вміст елементів, чорнозем.

Ф. А. Чмиленко, Н. М. Смітюк

*Днепропетровский национальный университет им. О. Гончара*

## МИКРОВОЛНОВОЕ ПОЛЕ В ПРОЦЕССЕ ПРОБОПОДГОТОВКИ ЧЕРНОЗЕМОВ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ МЕТАЛЛОВ

Микроволновое воздействие использовано на стадии пробоподготовки чернозема обыкновенного перед атомно-абсорбционным определением содержания различных тяжелых металлов. Экспериментально определены оптимальные диапазоны параметров микроволновой обработки, способствующие максимальному извлечению элементов в растворы. Разработаны экспресные методики разложения почв с использованием микроволнового воздействия на стадии пробоподготовки.

*Ключевые слова:* микроволновое воздействие, пробоподготовка почвы, валовое содержание элементов, чернозем.

F. A. Chmilenko, N. M. Smityuk

*O. Gonchar Dniepropetrovsk National University*

## MICROWAVE FIELD IN PROCESS OF CHERNOZEM SAMPLE PREPARATION IN DETERMINATION OF METAL

Microwave action has been used at the sample preparation stage of ordinary chernozem before atomic-absorptive heavy metal content test. The optimum ranges of microwave process parameters promoting the maximal extraction of elements in the solutions have been found experimentally. Express methods of soil decomposition using microwave action at the sample preparation stage have been developed.

*Key words:* microwave action, sample preparation of soil, total content of elements, chernozem.

Розкладання проб в процесі підготовки їх до аналізу можна розглядати як процес, що підсумовує значне число різних хімічних і фізико-хімічних взаємодій за участю речовин, що складають зразок, який аналізують. Закономірності, встановлені для окремих процесів (розчинення, окислення, комплексоутворення, гідролізу), справедливі і для пробопідготовки в цілому.

Тривалість аналітичного циклу може бути скорочена і за рахунок можливого в умовах надвисокочастотного випромінювання виключення окремих операцій або їх поєднання. Доцільне використання на стадії пробопідготовки мікрохвильових (МХВ)

закритих систем і виконання аналітичних процедур при підвищеній температурі і тиску. В цьому випадку спрощується склад використовуваної для хімічної обробки суміші, зменшується витрата реактивів, знижується вірогідність забруднення проб і втрат елементів у вигляді летких сполук. Привабливою є також можливість зміни механізму протікання хімічних реакцій в системі під впливом поля та використання МХВ систем при якісному та кількісному дослідженні хімічних взаємодій.

Скорочення часу є найбільш характерною перевагою МХВ пробопідготовки. Ця та інші особливості, що відмічені вище, значно впливають на метрологічні характеристики отримуваних результатів. Унікальна відтворюваність умов пробопідготовчої стадії (часу, потужності випромінювання, а також тиску в системі і температури) і, отже, повнота протікання реакцій дозволяє отримувати в результаті розкладання ідентичних проб розчини практично однакового складу, що позитивно позначається на відтворюваності подальшого визначення (Кубракова, 1992, 2000).

У багатьох роботах (Куцева, 2000; Никонов, 1997; Кубракова, 1999) розглядається механізм дії мікрохвильового поля на речовину. Основним чинником дії поля при розкладанні проб мінеральними кислотами вважають швидкий підйом температури суміші за рахунок активізації обертання диполів розчинника під дією високочастотного (звичайно 2450 МГц) електромагнітного поля, а також за рахунок іонної провідності. Вклад кожного з цих механізмів залежить від температури розчину, його в'язкості, вмісту солей і ряду інших чинників.

Вважають (Кузьмін, 1999), що мікрохвильовий нагрів сприяє руйнуванню приповерхневих шарів твердої речовини, що забезпечує істотне збільшення поверхні взаємодії з кислотами. Крім того, в розчині активізуються процеси дифузії і масопереносу. У роботі відмічено, що такий підхід до проблеми практично повністю ігнорує існування нетеплових ефектів, до яких слід віднести поляризацію і іонізацію молекул, порушення структури рідини, послаблення сольватаційних і гідратаційних ефектів, чинники можуть чинити істотний вплив на швидкість протікання хімічних реакцій і навіть на їх механізм (Седых, 1991). Мікрохвильове випромінювання впливає і на подвійний електричний шар, продукує вільні радикали, впливає на структуру полімерних речовин і викликає механічну напругу (деформації) в твердій матриці. Під дією мікрохвильового випромінювання мінімізуються дифузійні обмеження, покращується масоперенос (Кубракова, 1992).

Теоретичне вивчення механізму такого дослідженого процесу як окислення органічних сполук кислотами представляє великий інтерес. Збіг складу продуктів окислення в умовах звичайного і мікрохвильового нагріву є одним зі свідок того, що шляхи протікання реакцій однакові; кінетика ж окислення істотно різна. Зокрема, швидкість розкладання об'єктів з органічною матрицею при одній і тій же температурі в умовах мікрохвильового нагріву значно вище, ніж при традиційному нагріві як у відкритих, так і закритих системах (Куцева, 2000; Седых, 1991; Кубракова, 1992). Для з'ясування причин цих відмінностей запропоновано було зіставити кількісні характеристики процесу окислення, що протікає в різних умовах, наприклад, величину енергії активації. Основним результатом є висновок про те, що дія випромінювання на гідроліз, комплексоутворення, окислення і полімеризацію не приводить до зміни шляху протікання реакції, складу речовин, що утворюються, а також  $E_A$  (Кубракова, 2000).

Значна кількість опублікованих робіт (Куцева, 2000; Кубракова, 1992, 1999) присвячена емпіричному вибору умов кислотного розкладання в умовах дії мікрохвильового випромінювання, у тому числі і підбору сумішей для розкладання.

Розглядаються також концентраційні співвідношення використовуваних окислювачів і повнота окислення реагуючих речовин, склад продуктів, що залишаються в розчині після мікрохвильової обробки, вплив складу отриманого розчину на результати інструментального визначення елементів. При проведенні аналізу методом спектрофотометрії, чутливим до присутності в розчині органічних речовин, ситуація істотно може бути покращена використанням на стадії пробопідготовки ефективного окислення при обробці сумішшю  $\text{HNO}_3$  і  $\text{H}_2\text{O}_2$  (1:10). Показано, що суміш  $\text{HNO}_3$  і  $\text{H}_2\text{O}_2$  (1:10) при мікрохвильовому розкладанні в замкнутих судинах повністю мінералізує біологічні об'єкти масою не більше 0,25 г (Кубракова, 1999). Розглянуті різні суміші

для розкладання органічних речовин:  $H_2O+HF+HNO_3$ ,  $HNO_3+H_2O$ ,  $HNO_3+ H_2O_2$  та ін. Показано, що у присутності пероксиду водню відбувається значне зростання тиску в закритій системі, особливо при дії мікрохвильового випромінювання. Тому, при використанні закритих мікрохвильових систем для проведення розкладання найчастіше використовують суміш  $HNO_3+ H_2O$  (4:1) (Кубракова, 1997).

Температура розкладання часто зумовлює вибір використовуваних кислот; її підвищення за допомогою варіацій матеріалів використовуваних судин (стекло, кварц, фторопласт) і видів систем (відкриті і закриті) дає можливість виключити з процесу мінералізації висококиплячу і вибухонебезпечну хлорну, сірчану і фосфорну кислоти, замінюючи їх зручнішими для розчинення хлоридною або нітратною кислотами.

Відомі роботи по використанню МХВ для розкладання біологічних матеріалів. Зазвичай процес обробки проби біологічного об'єкту кислотами в мікрохвильовій печі вельми ефективний і продовжується декілька хвилин, причому розкладання проводять як у відкритих, так і в закритих системах. Розроблена методика визначення широкого спектру елементів в біологічних пробах шляхом раціонального поєднання мікрохвильового розкладання з подальшим інструментальним аналізом розчинів (Кубракова, 1997).

Для підвищення експресності аналізу і поліпшення правильності отримуваних результатів вельми перспективне розкладання твердих проб і зв'язаних форм мікроелементів у фторопластових судинах, що нагріваються в результаті дії мікрохвильового випромінювання. Описано вибір умов експресного розкладання ґрунтів і пилу для подальшого визначення хрому і інших важких металів методами атомно-емісійної спектроскопії з індуктивно зв'язаною плазмою і атомно-абсорбційної спектроскопії (Кубракова, 1992, 1997).

Таким чином, використання МХВ розкладання на стадії пробопідготовки при проведенні валового аналізу таких складних об'єктів, як ґрунти, є перспективним. Тому у даній роботі досліджено вплив параметрів МХВ випромінювання при використанні розбавлених розчинників на ступінь вилучення важких металів у розчини.

В якості об'єкта аналізу був обраний чорнозем звичайний. Зразки для аналізу були відібрані з промислової зони м. Дніпропетровська (зразок № 1) та з умовно чистої зони Дніпропетровської області (зразок № 2). За агрохімічною методикою (Воробьева, 1998) було встановлено валовий вміст важких металів в зразках ґрунту (табл. 1) методом атомної абсорбції. 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.

Таблиця 1

**Результати атомно-абсорбційного визначення валового вмісту металів в зразках ґрунту**

Зразок \ Елемент	Вміст, мг/кг							
	Cu	Fe	Mn	Pb	Zn	Ni	Cd	Cr
№ 1	26,9	8897	998	129	366	14,6	1,10	19,6
№ 2	23,9	13619	568	111	341	17,9	0,90	64,8

Для підвищення експресності аналізу, зменшення витрат реактивів і поліпшення метрологічних характеристик методик аналізу проводили мікрохвильову обробку аналізованих зразків.

При отриманні ґрунтових розчинів із зразків подрібненого та просіяного ґрунту відбирали наважку 0,75 г, розмір якої було підібрано експериментально, додавали

розчинник (1 М розчини хлоридної або нітратної кислот) в масовому співвідношенні 1 частина ґрунту на 10 частин розчинника та проводили розкладання зразків в мікрохвильовій печі Alaska 600 М з баластом (500 мл дистильованої води). Потужність МХВ обробки варіювалася від 150 до 600 Вт, тривалість не перевищувала 5 хвилин. Визначення вмісту важких металів в розчинах після фільтрування отриманих ґрунтових сумішей проводили на атомно-абсорбційному спектрофотометрі С-115 ПКС в полум'ї ацетилен-повітря методами градувального графіка та добавок.

Досліджено дію різної потужності МХ випромінювання на ступінь вилучення металів в ґрунтові розчини. Для цього була проведена мікрохвильова обробка ґрунтових розчинів при різних значеннях потужності протягом 90 секунд. Встановлено, що для найповнішого розчинення аналізованих зразків мікрохвильове розкладання доцільно проводити при максимальній вихідній потужності МХВ-печі, що становить 600 Вт (табл. 2, рис. 1)

Таблиця 2

**Залежність зміни вмісту (%) важких металів в ґрунті від тривалості мікрохвильової обробки (зразок 1, Р=600 Вт, 1,0 М НСІ)**

Елемент	Потужність мікрохвильового випромінювання, Вт			
	150	300	450	600
Cu	30,12	75,66	81,15	92,13
Fe	5,01	9,98	57,82	85,73
Mn	10,24	15,05	44,29	82,14
Pb	9,41	24,49	37,07	44,20
Zn	7,32	21,38	42,16	48,76
Ni	4,08	9,15	22,74	32,62
Cd	29,10	38,59	48,18	76,97
Cr	–	14,83	49,05	71,86

З рис. 2 видно, що максимального ступеня вилучення елементів у розчини за 90 с досягти неможливо.

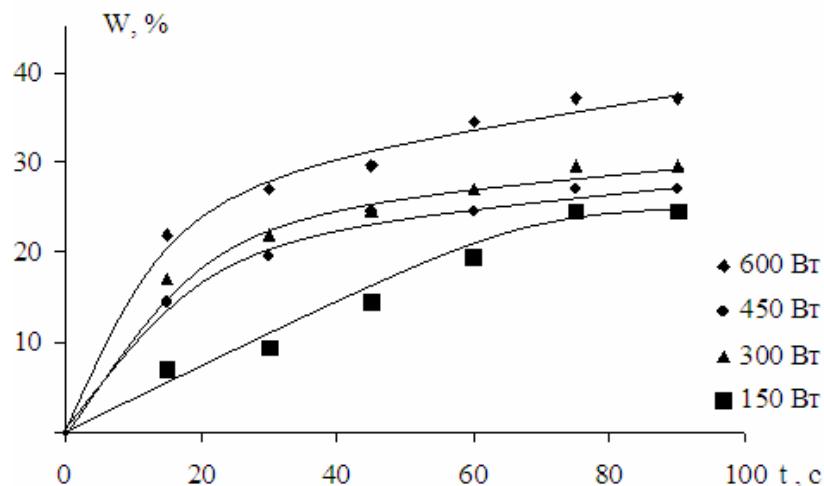


Рис. 2. Залежність зміни вмісту свинцю (%) в ґрунтових розчинах від тривалості мікрохвильової обробки (1,0 М НСІ)

Вивчення залежності концентрації важких металів, що вилучаються з ґрунтових зразків, від тривалості мікрохвильового впливу МХВ-поля проводили при максимальній потужності МХВ-печі (600 Вт) з використанням в якості розчинника розчину 1,0 М НСІ. Максимальний ступінь вилучення елементів з аналізованих проб спостерігається при проведенні мінералізації протягом 5 хв (рис. 2). При цьому лише для Ni

та Mn спостерігається ступінь вилучення на рівні їх валового вмісту в зразках. Тобто ступінь вилучення елементів в ґрунтові розчини залежить від природи елемента, що визначається.

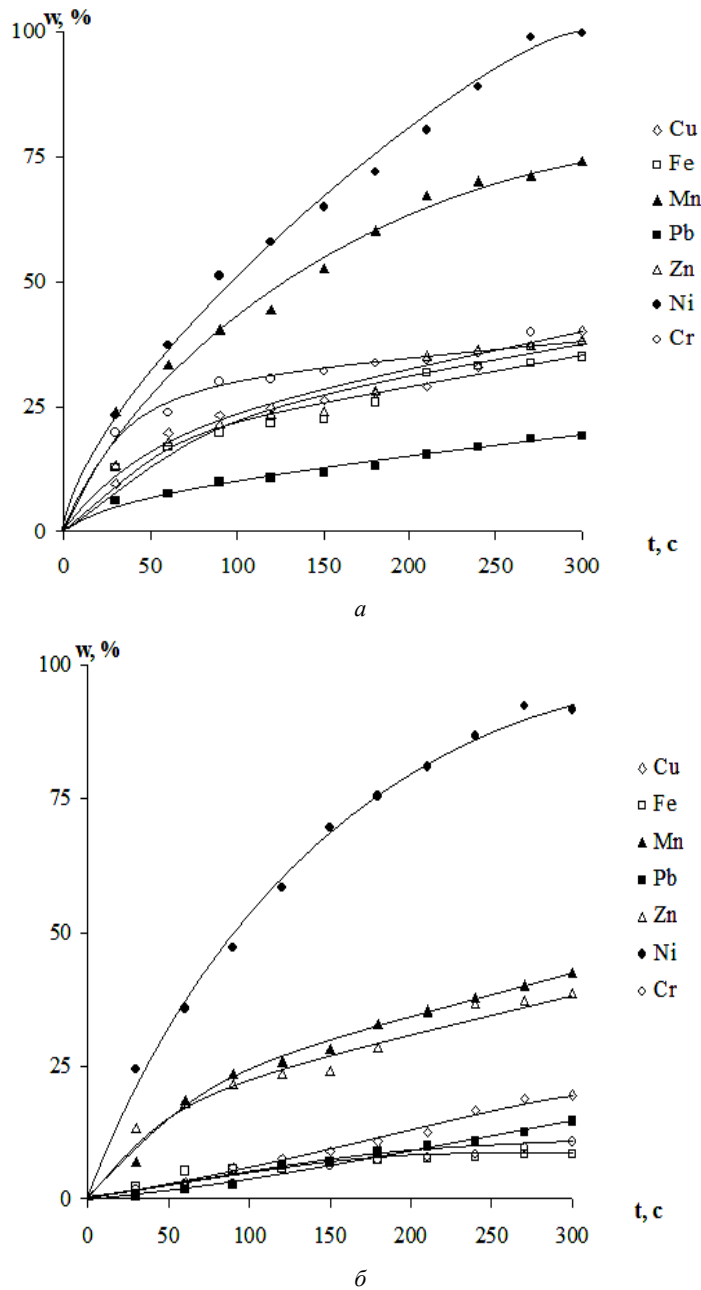


Рис. 2. Залежність зміни вмісту (%) важких металів в ґрунтових розчинах від тривалості мікрохвильової обробки (P=600 Вт, 1,0 М HCl):  
a – зразок 1; б – зразок 2.

Мікрохвильове випромінювання дає можливість спростити склад сумішей для розкладання ґрунтових зразків і замінити концентровані розчинники розбавленими. Для вивчення впливу природи розчинника на вилучення важких металів з ґрунту було приготовано ґрунтові розчини з використанням 1,0 М HCl та 1,0 М HNO<sub>3</sub>. Розкла-

дання проб проводили при потужності 600 Вт протягом 5 хв. Встановлено, що більш повне розкладання ґрунтових зразків спостерігається при використанні 1,0 М НСІ в якості мінералізуючого розчину (рис. 3).

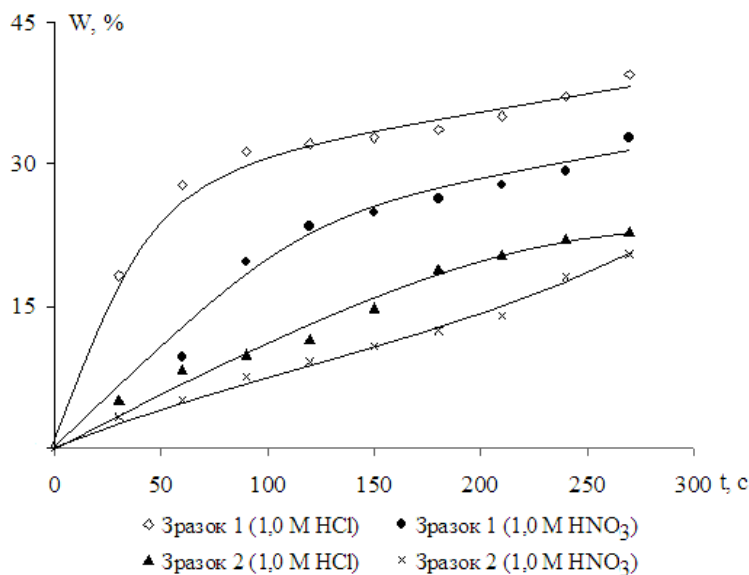


Рис. 3. Залежність зміни вмісту купруму в ґрунтових розчинах від природи розчинника та часу МВХ розкладання (P = 600 Вт)

Зважаючи на те, що використовувались зразки невеликої маси і мікрохвильова обробка протікає досить бурхливо, за короткий час можливі втрати аналізованих елементів у вигляді легких сполук, а також пересушування та обуглювання проб. Для попередження цього використовувався баласт, що дає змогу регулювати швидкість нагріву та потужність випромінювання, що поглинається аналізованою пробою. В ролі баласту виступала дистильована вода. Масу баласту змінювали від 250 до 1000 г.

Для вивчення впливу маси баласту на величину ступеню вилучення аналізованих елементів в ґрунтові витяжки, проби мінералізували з окислювальними сумішами складу 1,0 М НСІ та 1,0 М ННО<sub>3</sub> від 30 до 300 секунд при вихідній потужності печі 600 Вт.

Результати атомно-абсорбційного визначення важких металів в одержаних витяжках представлені на рис. 4.

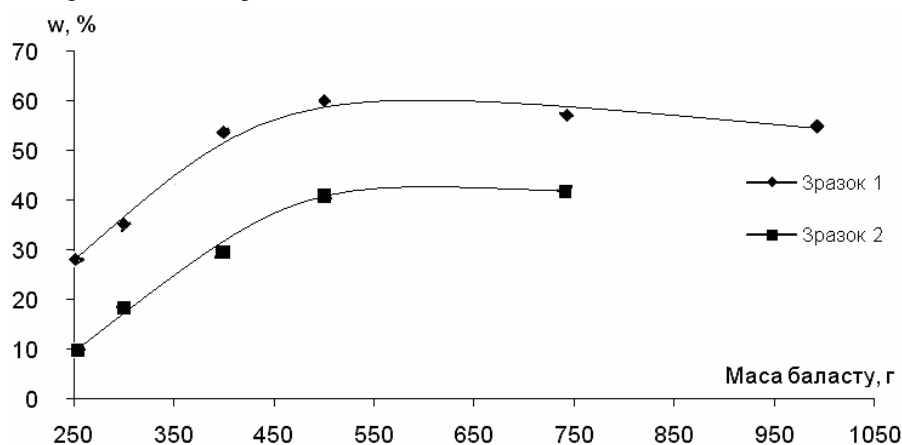


Рис. 4. Залежність зміни вмісту міді в ґрунтових зразках від маси баласту (вода) (1,0 М НСІ, P = 600 Вт, t=5 хв.)

Показано, що мікрохвильове розкладання ґрунтових зразків доцільно проводити з використанням баласту масою 500 г.

### ВИСНОВКИ

1. Досліджено оптимальні умови мікрохвильової (потужність 600 Вт, тривалість випромінювання 5 хв, маса баласту 500 г,) пробопідготовки ґрунтових зразків. Вивчено вплив мікрохвильової обробки проб на ступінь вилучення металів з ґрунту порівняно зі стандартною агрохімічною методикою пробопідготовки.

2. Встановлено, що максимального вилучення елементів зі зразків чорнозему звичайного в розбавлені розчини мінеральних кислот при використанні мікрохвильового випромінювання можна досягти лише для окремих елементів (нікелю та мангану).

### СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

- Воробьева Л. А.** Химический анализ почв / Л. А. Воробьева. – М. : МГУ, 1998. – 272 с.
- Кубракова И. В.** Воздействие микроволнового излучения на физико-химические процессы в растворах и гетерогенных системах: использование в аналитической химии / И. В. Кубракова // Журн. аналит. химии. – 2000. – Т. 55, № 12. – С. 1239-1249.
- Кубракова И. В.** Микроволновое окисление органических веществ азотной кислотой / И. В. Кубракова, А. Л. Формановский, Т. Ф. Кудинова и др. // Журн. аналит. химии. – 1999. – Т. 54, № 5. – С. 524-530.
- Кубракова И. В.** Микроволновая пробоподготовка в неорганическом элементном анализе / И. В. Кубракова, Н. М. Кузьмин // Заводская лаборатория. – 1992. – Т. 58, № 8. – С. 1-5.
- Кубракова И. В.** СВЧ-излучение как фактор интенсификации пробоподготовки. Анализ почв и пылей / И. В. Кубракова, Мун Ян Су, М. Абузвейда и др. // Журн. аналит. химии. – 1992. – Т. 47, № 5. – С. 776-782.
- Кубракова И. В.** СВЧ-излучение как фактор интенсификации пробоподготовки. Анализ объектов с органической матрицей / И. В. Кубракова, Т. Ф. Кудинова, Е. Б. Ставниченко и др. // Журн. аналит. химии. – 1997. – Т. 52, № 6. – С. 587-593.
- Кузьмин Н. М.** СВЧ-излучение как фактор интенсификации пробоподготовки. Анализ железомарганцевых конкреций / Н. М. Кузьмин, И. В. Кубракова, А. В., Дементьев и др. // Журн. аналит. химии. – 1990. – Т. 45, № 10. – С. 1888-1894.
- Куцева Н. К.** Микроволновая пробоподготовка при определении металлов в сточных водах / Н. К. Куцева, С. Л. Крючкова, С. В. Пирогова и др. // Журн. аналит. химии. – 2000. – Т. 55, № 12. – С. 1271-1276.
- Никонов Б. И.** Применение микроволновой пробоподготовки при анализе продуктов питания на содержание токсичных элементов / Б. И. Никонов, В. Б. Гурвич, Г. В. Матюхина и др. // Агрохимический вестник. Химия в сельском хозяйстве. – 1997. – № 5. – С. 24-25.
- Седых Э. М.** Микроволновое разложение биологических объектов для последующего атомно-абсорбционного и атомно-эмиссионного (с индуктивно связанной плазмой) анализа / Э. М. Седых, И. Н. Петровская, Г. А. Матусевич и др. // Журн. аналит. химии. – 1991. – Т. 46, № 2. – С. 292-298.

*Надійшла до редколегії 06.10.10*