

УДК 543.420

Чмиленко Ф.О., д.х.н., проф.; Смітюк Н.М., к.х.н., доц.

## ВИЗНАЧЕННЯ РУХЛИВИХ ФОРМ МАНГАНУ В ҐРУНТОВИХ ВИТЯЖКАХ З ВИКОРИСТАННЯМ УЛЬТРАЗВУКУ НА СТАДІЇ ПРОБОПІДГОТОВКИ

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

Манган та його сполуки активно приймають участь в породоутворювальних, окисно-відновних та міграційних процесах ґрунтів. Він є важливим біогенним елементом, вкрай необхідним для нормальної життєдіяльності майже усіх біосистем. Концентрація різних форм мангану в ґрунті може коливатися в широкому діапазоні. Це пов'язано з перебігом процесів споживання рослинами та мікроорганізмами, вимивання в суміжні середовища та забруднення «техногенними» сполуками мангану.

Сполуки шести- та семивалентного мангану дуже сильні окисники з потенціалом 1,2-1,6 В і в ґрунтових умовах нестійкі. Для ґрунтів характерні сполуки двох- та чотирьохвалентного мангану. Останній легко утворюється шляхом окиснення нестійких сполук  $Mn^{3+}$ . Визначення різних форм мангану важливо для оцінки екологічного навантаження металів на ґрунти і вивчення різноманітних складних фізико-хімічних процесів, що протікають в ґрунтах за участю фульво- та гумінових кислот. Фульво- і гумінові кислоти та їх сполуки з металами достатньо лабільні, схильні як до швидких, так і повільних гомогенних та гетерогенних хімічних реакцій (комплексотворення, іонний обмін, пептизація, коагуляція та інш.), що протікає не тільки в природних умовах, але й в процесах пробопідготовки та при виконанні аналізу [1, 2].

Для фракціонування та визначення різних форм елементів в ґрунтах і донних відкладеннях зазвичай використовують тривалі й трудомісткі методики послідовного екстрагування. Передбачається, що при дії на твердий зразок селективних екстрагентів можна моделювати зміни умов навколишньо-

го середовища, які «вивільняють» елементи, зв'язані з тими чи іншими компонентами ґрунту. Запропоновані десятки різноманітних схем послідовного екстрагування. Найбільш відома схема Тессе'є, яка дозволяє з достатньою вірогідністю оцінити вміст рухливих і, отже, найбільше небезпечних для навколишнього середовища форм знаходження елементів в ґрунтах. Згідно цій схемі виділяють наступні фракції: обмінна і "карбонатна" форми; елементи, зв'язані з оксидами мангану; елементи, зв'язані з оксидами заліза та алюмінію; сульфідна та органічна форма [3, 4].

Методи кількісного визначення різних форм важких металів (ВМ) повинні мати високу чутливість та селективність. Цим вимогам відповідають атомно-абсорбційна спектроскопія (ААС), атомно-емісійна спектроскопія з індуктивно-зв'язаною плазмою (АЕС ІЗП) та спектрофотометрія (СФ).

Для визначення хімічних форм Fe і Mn, що містяться в ґрунтах, була розроблена методика, заснована на вилученні іонів Fe та Mn 1 М розчином  $Mg(NO_3)_2$  з рН 8,5 для вилучення обмінних форм; 0,7 М розчином  $NaClO_4$  з рН 8,5 для зв'язаних з органічними речовинами форм; 0,1 М розчином хінгідрину гідроксиламіну з рН 2 для оксидів Mn, 0,25 М розчином KI в 0,25 М HCl для аморфних оксидів Fe і розчином, що містить по 0,2 М  $H_2C_2O_4$  і  $(NH_4)_2C_2O_4$  з рН 3, для вилучення кристалічних оксидів Fe. Концентрації Fe і Mn в розчинах визначали за допомогою АЕС з ІЗП. Частина що залишилася Fe і Mn, визначали тим же методом у мінералізаті, отриманому методом мокрої мінералізації залишку після вилучення інших форм [5].

При використанні методики 5-східчастої послідовної екстракції для визначення хімічних форм знаходження Cu і Ni в ґрунтах в якості послідовних екстрагуючих розчинів застосовано розчини: 1 М  $\text{AcONH}_4$ , 1 М  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$  в 25%-й  $\text{AcOH}$ , 0,1 М  $\text{HCl}$ , 0,5 М  $\text{NaOH}$  і 8 М  $\text{HNO}_3$ . В отриманих фракціях та в розчині мінералізату після розчинення твердого залишку в суміші  $\text{HF}$  і  $\text{HNO}_3$  визначено вміст іонів Cu і Ni методами полум'яної та електротермічної ААС [6].

Для визначення хімічних форм елементів As, Al, Hg, Cd, Cr, Pb і Sb було використано послідовну екстракцію в п'ять етапів (деіонзованою водою, оцтовою кислотою, солянокислим гідроксиламіном,  $\text{H}_2\text{O}_2$  і ацетатом амонію,  $\text{HF}$  та  $\text{HNO}_3$ ) з наступним визначенням Cd і Hg методом електротермічної ААС, Pb, Cu, Cr і Al – АЕМС з ІЗП, As і Sb – ААС з генерацією гідридів [7, 8].

При встановленні кількості алкілгідраргірису та розчинних неорганічних форм гідраргірису екстракцію з ґрунту проводили кислим етанольним розчином (2%  $\text{HCl}$ +10% етанольний розчин). Системи ВЕЖХ і МС з ІЗП детектували хімічні форми гідраргірису, даючи інформацію про  $\text{Hg}^{2+}$ , метил- та етил гідраргірум (2+). Поєднання прямого аналізатора (ДМА-80) з твердофазною екстракцією дозволило провести скринінг-процес [9-11].

Для визначення в ґрунтах кількості двох- та чотиривалентного мангану і якості об'єктів аналізу було проби, які відібрано з глибини 10 см на різних ділянках поверхні ґрунту біля акумуляторного заводу «Іста» (зразок 1) та умовно чисті з с. Котовка Магдалінівського району (зразок 2). В зразках визначали валовий вміст мангану після повної мінералізації в розчині «царської водки», який склав 998,3 та 568,4 мг/кг відповідно в 1 та 2 зразках. Кількість його водорозчинних форм встановлювали в водній витяжці, кількість рухомих форм – в ацетатно-амонійній ґрунтовій витяжці (рН 4,5), концентрацію обмінних форм – в 1,0 М розчині хлориду калію та кількість потенційних рухомих форм мангану – в 1,0 М розчинах нітратної або хлоридної кислот. Приготування витяжок за агрохімічними методиками полягало в струшуванні наважки

ґрунту з екстрагентом в співвідношенні 1:10 протягом 1 години. Визначення вмісту Mn (II) та Mn (IV) проводили спектрофотометрично за методиками [2]. Загальний вміст різних форм мангану контролювали атомно-абсорбційним методом в полум'ї ацетилен-повітря за атомним поглинанням при довжині хвилі 279,6 нм.

З метою прискорення стадії отримання ґрунтових витяжок було застосовано ультразвукову дію при оптимальних умовах – частота 22 кГц, інтенсивність 3,88 Вт/см<sup>2</sup>, час 1-20 хв. [2]. Для виділення різних форм мангану проби ґрунту масою 3 г заливали 30 мл екстрагентів та піддавали ультразвуковій обробці допомогою ультразвукового диспергатора УЗДН-1. В отриманих після фільтрування ґрунтових витяжках вміст Mn (II) та Mn (IV) контролювали спектрофотометрично і методом атомної абсорбції.

Для дослідження природи зразків попередньо визначено гігроскопічну вологість, суму поглинених основ, обміну кислотність, гідролітичну кислотність та рН (табл. 1). Згідно з отриманими даними відібрані проби можна віднести до чорноземів звичайних.

**Таблиця 1.** Характеристики ґрунтових зразків

Характеристика	Зразок	
	1	2
Гігроскопічна вологість, %	6,59	7,93
Сума поглинених основ, ммоль/г	9,00	8,25
Обміна кислотність, ммоль/г	6,25	1,31
Гідролітична кислотність	0,20	0,25
рН	7,30	7,05

За стандартною методикою проведено визначення вмісту рухомих форм мангану, що засноване на вилученні двохвалентного мангану ацетатно-амонійним буфером з рН 4,5 та чотирьохвалентного 1,0 М хлоридом калію, струшуванням протягом 60 та 1 хв. на ротаторі відповідно, з подальшим спектрофотометричним чи атомно-абсорбційним аналізом витяжки (табл. 2.).

Для прискорення методики отримання ґрунтових витяжок запропоновано використання ультразвукової дії при застосуванні екстрагентів різної сили. В отриманих розчинах спектрофотометрично та атомно-абсорбційно визначали вміст

водорозчинних, обмінних та потенційно рухливих форм мангану. На основі цих даних побудовано графіки залежності вмісту різних рухомих форм від природи розчинника та часу ультразвукової обробки (рис. 1).

З наведених графіків видно значне зростання ступеню вилучення рухомих форм мангану при збільшенні часу ультразвукової обробки. При обробці суспензій протягом 15-20 хв. концентрація мангану у витяжках суттєво не змінюється, що свідчить про досягнення максимально можливого вилучення при даному способі пробопідготовки. Найбільш ефективними розчинниками виступають 0,1 М HCl, 0,1 М HNO<sub>3</sub> та ацетатно-амонійний буфер з pH 4,5. У випадку мангану вилучення рухомих форм сильними екстрагентами також залежить від

природи ґрунту, про що свідчить те, що у випадку зразка 1 кращим екстрагентом є нітратна кислота, а для зразка 2 – хлоридна. Інші розчинники ймовірно всього приймають участь у процесах комплексоутворення з компонентами ґрунту, що має негативний вплив на вилучення та визначення мангану.

Кількість рухливих форм Mn(II) та Mn(IV) в ґрунтових витяжках, отриманих за агрохімічною методикою (струшування на ротаторі протягом 1 години) та від впливом ультразвуку порівняно в табл. 3. Для досягнення кількості рухливих форм мангану на рівні агрохімічної методики досить 2-3 хв. ультразвукового впливу. Таким чином можливо прискорити процес отримання витяжок в 20 разів..

**Таблиця 2.** Вміст рухомих форм мангану в ґрунті за стандартною методикою

Метод аналізу	Вміст рухомих форм, мг/кг/S <sub>r</sub>					
	Зразок 1			Зразок 2		
	Mn(II)	Mn(IV)	Сумарний вміст	Mn(II)	Mn(IV)	Сумарний вміст
СФ	$91,4 \pm 6,8$ 0,06	$35,2 \pm 3,1$ 0,07	$126,6 \pm 9,8$ 0,06	$57,1 \pm 5,0$ 0,07	$19,6 \pm 1,9$ 0,08	$76,7 \pm 5,7$ 0,06
ААС (pH 4,5)	$91,6 \pm 2,3$ 0,02			$58,3 \pm 2,2$ 0,03		
ААС (KCl)	$36,6 \pm 1,4$ 0,03			$20,4 \pm 1,0$ 0,04		

**Таблиця 3.** Порівняльна характеристика впливу різних схем отримання ґрунтових витяжок на вміст рухомих форм мангану

Розчинник	Спосіб обробки	1			2		
		Вміст рухомих форм, мг/кг					
		Mn(II)	Mn(IV)	Сумарний вміст	Mn(II)	Mn(IV)	Сумарний вміст
H <sub>2</sub> O	АГМ	3,51	1,32	4,83	2,23	1,04	3,27
	УЗМ	51,5	44,0	95,5	19,4	12,6	32,0
1,0 М HCl	АГМ	110,1	55,0	165,1	55,6	29,2	84,8
	УЗМ	341,1	170,6	511,6	178,7	141,6	320,3
1,0 М HNO <sub>3</sub>	АГМ	126,7	63,3	190,0	67,1	33,6	100,7
	УЗМ	358,6	179,4	538,3	152,5	122,3	247,8
1,0 М HAc	АГМ	23,0	9,9	32,9	14,4	6,6	21,0
	УЗМ	98,6	73,6	171,0	56,1	64,7	120,8
pH 4,5	АГМ	80,9	40,5	121,4	67,1	33,6	100,7
	УЗМ	358,8	119,6	478,4	139,1	132,7	271,8
1,0 М KCl	АГМ	4,21	1,65	5,86	3,43	1,52	4,95
	УЗМ	86,0	65,8	151,8	86,0	27,6	113,5

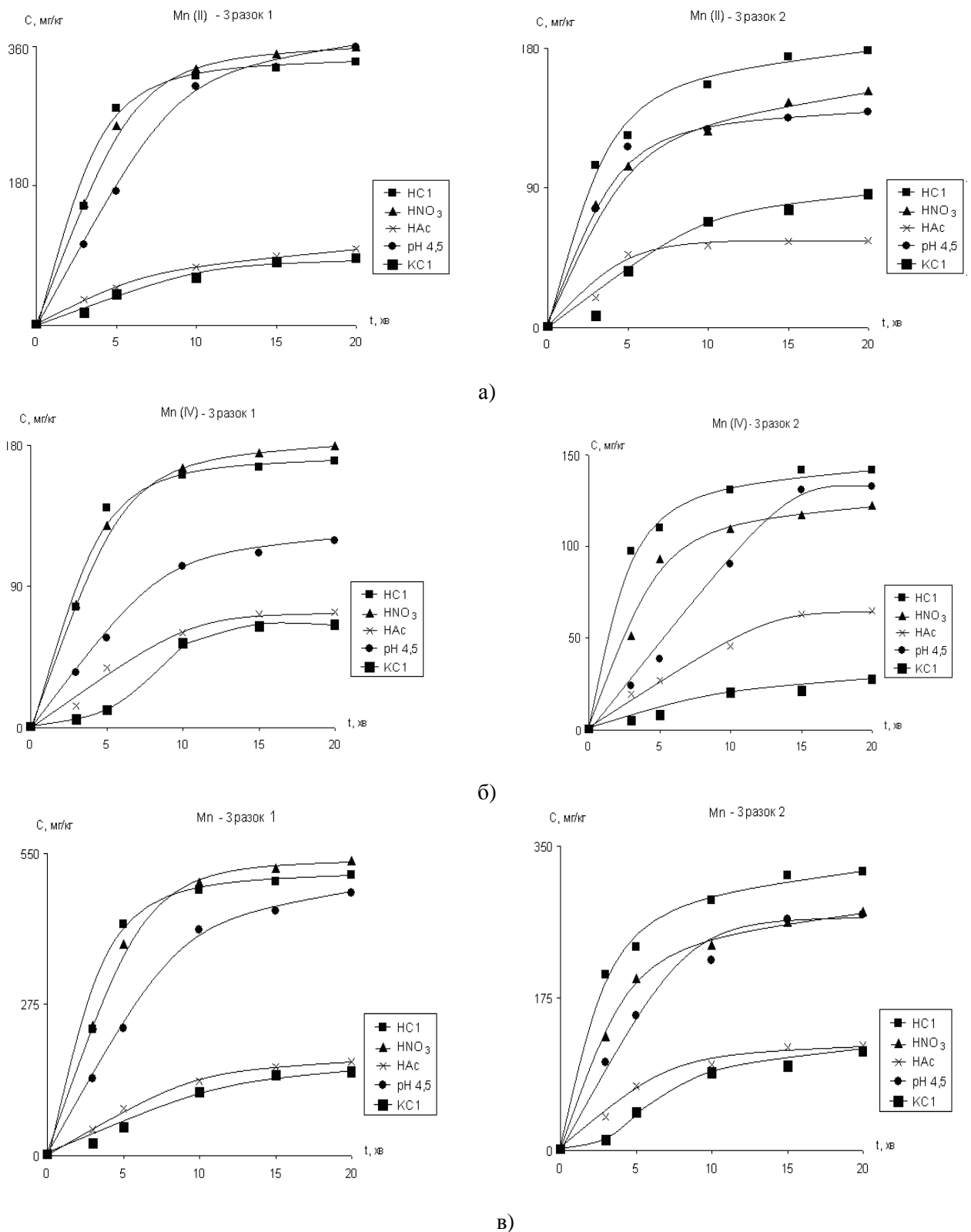


Рис. 1 – Залежність вилучення різних форм заліза від природи розчинників та часу ультразвукової обробки: а) мангану (II); б) мангану (IV); в) загального вмісту мангану.

Порівняння результатів визначення різних форм мангану, отриманих спектрофотометричним та атомно-абсорбційним методами, показало добру

співставність результатів, що є підтвердженням відсутності серйозних похибок при виконанні експерименту (табл. 4).

**Таблиця 4.** Порівняльна характеристика впливу різних схем отримання ґрунтових витяжок на масовий вміст рухомих форм мангану (%)

Розчинник	Спосіб обробки					Стандартна методика			
		1		2		1		2	
		СФ	ААС	СФ	ААС	СФ	ААС	СФ	ААС
H <sub>2</sub> O	АГМ	0,48	0,50	0,56	0,61	12,68	12,83	13,49	13,85
	УЗМ	9,57	9,62	5,63	6,68				
1,0 М HCl	АГМ	16,54	16,79	14,92	15,17				
	УЗМ	51,26	51,43	56,35	57,60				
1,0 М HNO <sub>3</sub>	АГМ	19,04	19,31	17,71	18,04				
	УЗМ	53,93	54,46	48,34	49,05				
1,0 М HAc	АГМ	3,29	3,45	3,68	3,74				
	УЗМ	17,13	17,60	21,23	21,57				
рН 4,5	АГМ	12,16	12,25	12,93	13,04				
	УЗМ	47,94	48,29	47,81	48,73				
1,0 М KCl	АГМ	0,58	0,64	0,87	1,01				
	УЗМ	15,21	15,34	19,97	20,57				

Дані таблиці також показують співставність результатів СФ та АА визначення загального вмісту мангану як для ультразвукової, так і для агрохімічної методик. Дані за стандартною методикою більш близькі до результатів, отриманих за агрохімічною методикою, при використанні якої не відбувається руйнування зразка, вивільняються лише легкорозчинні сполуки. Застосування ультразвуку, навпаки, веде до подрібнення часток, що покращує вилучення металів.

### Висновки

Таким чином, досліджено вплив ультразвукової обробки та розчинників різної природи на ступінь вилучення рухомих форм мангану (II та IV валентного). Запропоновано використання ультразвуку при отриманні ґрунтових витяжок для оцінки кількості водорозчинних, обмінних та потенційно рухливих форм Mn(II) та Mn(IV). Встановлено, що вміст Mn(II) значно більший ніж кількість Mn(IV) в кожному зразку ґрунту не залежно від способу отримання витяжок. Кількість рухливих форм мангану на рівні агрохімічної методики можливо отримати за 3-5 хв. ультразвукової обробки, що значно скорочує час пробопідготовки. Показано, що сумарна концентрація різних розчинних форм елементів у обраних зразках ґрунтів наближена до їх валового вмісту.

### Список використаних джерел

1. Чмиленко Ф.А., Смітюк Н.М. Определение в почвах валового содержания тяжелых металлов и их растворимых форм // Вісник Дніпропетровського університету. Серія Хімія. – 2001. – Вип. 6. – С. 16-34.
2. Чмиленко Ф.О., Смітюк Н.М. Аналітична хімія ґрунтів. – Д.: Вид-во Дніпропетровський національний університет, 2005. –156 с.
3. Поляков Е.В., Егоров Ю.В. Определение форм состояния микрокомпонентов и радионуклидов в водных растворах. I. Инструментальные методы // Аналитика и контроль. – 2001. – т. 5., № 3. – С. 219-239.
4. Gauthreaux K., Beck J., Sneddon J., Falgoust T., Dykes C. Metal speciation in sabine national wildlife refuge soils originating from reclaimed sediments // Pittsburgh Conf. Anal. Chem. and Appl. Spectrosc., New Orleans, La, March 1-5, 1998: PITTCON'98: Book Abstr., 1998. – P. 1273.
5. Rendina A., De Iorio A.F., Bargiela M., Garcia A., Barros J., Premuzic Z. Speciation of iron and manganese in halomorphic soils / XXII Congreso Latinoamericano de Quimica - FLAQ and XXI Jornadas Chilenas de Quimica // ICP Inf. Newslett. – 1997. – V. 23, № 2 – P. 105.
6. Zemberyova M., Adbo Al Hakem Zwaik, Farkasovska I. / Sequential extraction for the speciation of some heavy metals in soils // J. Radioanal. Nucl. Chem. – 1998. – V. 229. – P. 67-71.
7. Иваненко Н.Б., Соловьев Н.Д., Иваненко А.А., Москвин Л.Н. Определение химических форм микроэлементов в биологических объектах // Аналитика и контроль. – 2012. – т. 16., № 2. – С. 108-133.

8. Mackovych D., Novakova J., Soltysova H., Lucivjansky P. Determination of some toxic elements specific forms in soils and sediments after sequential extraction // ICP Inf. Newslett. – 2000. – V. 26, № 4. – P. 286.
9. Han Y., Kingston H.M., Boylan H.M., Rahman G.M.M., Shah S., Richter R.C., Link D.D., Bhandari S. Speciation of mercury in soil and sediment by selective solvent and acid extraction // *Analyt. and Bioanalyt. Chem.* – 2003. – V. 375, № 3. – P. 428-436.
10. Justyna Poedniok, Franciszek Buhl. Poedniok Justyna Speciation of vanadium in soil // *Talanta.* – 2003. – V. 59, № 1. – P. 1-8.
11. Самохвалов С.Г., Прижукова В.Г., Чеботарева Н.А. Разработка и усовершенствование методов анализа почв, растений, кормов, вод. – М.: ЦИНАО, 1999. – 13 с.

Стаття надійшла до редакції: 28.03.2013

## **DETERMINATION OF MANGANESE MOBILE FORMS IN THE SOIL EXTRACTS FROM THE USE OF ULTRASOUND AT THE STAGE OF SAMPLE PREPARATION**

**Chmylenko F.A, Smityuk N.M.**

The use of ultrasound in obtaining soil extracts for evaluation of water-soluble, exchange and potentially mobile forms of Mn (II) and Mn (IV) is suggested. The content of Mn (II) is much greater than the amount of Mn (IV) in each sample of soil regardless of method of obtaining extracts is found. The concentration of mobile forms of manganese at agrochemical methods may get 3-5 minutes ultrasonic treatment, which significantly reduces sample preparation time. It is shown that the total concentration of different soluble forms of elements in selected samples of soil is closed to their summary content.