

تعیین ظرفیت تبادل کاتیونی هیومیک اسید استخراج شده از خاک جنگلی نهار خوران گرگان، نسبت به یون‌های Pb^{2+} ، Cd^{2+} و Ni^{2+} به روش ناپیوسته ظرفی در محیط آبی

علیرضا سرداشتی*، سعید محمدیان مقدم

زاهدان، دانشگاه سیستان و بلوچستان، دانشکده علوم، گروه شیمی، صندوق پستی ۹۸۱۶۷

چکیده: هیومیک اسید، یک پلیمر طبیعی است که دارای موضع‌های H^+ مربوط به عامل‌های اسیدی کربوکسیل - بنزوئیک و فنلی (مکان‌های تبادل کاتیونی) است. این اسید به روش IHSS (انجمن بین‌المللی مواد هیومیکی) و به وسیله سود $0.5 M$ و هیدروکلریک اسید $6 M$ از خاک جنگلی استخراج و به وسیله فلوتوریدریک اسید $0.3 M$ و هیدروکلریک اسید $0.1 M$ خالص سازی شد. ظرفیت‌های تبادل کاتیونی کل و عوامل آن به طور مجزا به وسیله روش تیتراسیون پتانسیومتری به کمک سود 0.2 مولار در محیط آبی تعیین شدند. تثبیت یون‌های فلزی سرب، کادمیم و نیکل روی هیومیک اسید با روش ناپیوسته ظرفی با تثبیت قدرت یونی در pH ‌های متفاوت انجام شدند. مقدار یون فلزی تثبیت شده به وسیله فن جذب اتمی شعله‌ای اندازه‌گیری شد. نتیجه‌های حاصل در $pH=6.75$ با توجه به پایین بودن حدود تشخیص روش نسبت به یون‌های فلزی به ترتیب عبارت‌اند از:

$$Ce(Pb^{2+}) = 1.2748 \text{ mol/kg M.D} > Ce(Cd^{2+}) = 1.0989 \text{ mol/kg M.D} > Ce(Ni^{2+}) = 0.967 \text{ mol/kg M.D}$$

در بررسی دیگری با روش تیتراسیون پتانسیومتری با سود 0.2 مولار ظرفیت تبادل کاتیونی هیومیک اسید نسبت به یون‌های فلزی سرب و کادمیم و نیکل به دست آمد. این نتیجه‌ها با نتیجه‌های به دست آمده از روش ناپیوسته ظرفی به طور کامل هم‌خوانی دارد. نتیجه‌های حاصل از نظریه‌ی تبادل یونی پیروی کرده و روند تثبیت یون فلزی روی هیومیک اسید به pH و قدرت یونی محیط، شعاع هیدراته و غلظت یون فلزی بستگی دارد. ضریب‌های توزیع بالا در $pH=6.75$ نشان دهنده بازده خوب روش برای حذف آلاینده‌های فلزی از محیط زیست است.

واژه‌های کلیدی: خاک جنگلی، استخراج هیومیک اسید، تثبیت یون‌های سرب نیکل و کادمیم، ظرفیت تبادل کاتیونی، تیتراسیون پتانسیومتری.

KEY WORDS: Forest soil, Extration of humic acid, Fixation of ions of lead, Cadmium and nickel, Cationic exchange capacity, Potentiometry titration.

مقدمه

تا حدودی مبهم به نظر می‌رسد [۱]. برای تشکیل هوموس انجام فعل و انفعال بین فنل‌ها، پلی‌اورونیرها و کینون‌ها و

مواد هیومیکی یا هوموس در قرن هیجدهم میلادی شناخته شده است، ولی ویژگی‌های شیمیایی و ساختاری آنها هنوز هم

*E-mail: Sardasht@hamoon.usb.ac.ir

*عده دار مکاتبات

سبک و سنگین بودن مبادله کننده‌ی یونی در زمان به تعادل رسیدن با یون‌های فلزی تاثیر دارد. افزایش دما در سرعت تبادل یونی تاثیری ندارد ولی در میزان تبادل یون تاثیر دارد، زیرا جدا شدن مولکول‌های آب هیدراته اطراف کاتیون باعث بالا رفتن انرژی داخلی فاز جامد می‌شود که انبساط بیشتر حفره‌ها را در بر دارد [۱۴].

هرچه میزان پل‌داری هیومیک اسید بیشتر باشد، دارای ساختمانی فشرده‌تر خواهد بود. پس آب بیشتری را جذب می‌کند، در نتیجه بهتر یونیزه می‌شود. میزان پل‌داری در سرعت انتشار یون‌های فلزی روی هیومیک اسید تاثیر چشم‌گیری دارد.

ظرفیت تبادل کاتیونی مشخص کننده توانایی آن در جذب کاتیون‌هاست. البته ظرفیت تبادل کاتیونی خاک‌های مختلف متفاوت است ولی به طور معمول در مورد خاک‌های قهوه‌ای مایل به سیاه که از مقدار بیشتری هوموس برخوردار است، زیادتر است [۱۵].

جذب DDT در خاک به وسیله‌ی هیومیک اسید گزارش شده است. جذب مواد آلی به وسیله‌ی هیومیک اسید باعث کاهش این مواد در طبیعت شده و از ورود آنها به آب‌های آشامیدنی جلوگیری می‌کند. در ضمن پروتئین‌ها، حشره‌کش‌ها، نایلون‌ها واکلان‌ها را در خود جذب می‌کند. جذب آفت‌کش‌ها سبب می‌شود تا از هدر رفتن آنها در اثر فراریت کاهش یابد. هیومیک اسید از راه آب وارد بدن جانوران می‌شود و در مورد وجود آن در معده و روده گزارش‌هایی شده است که با خون منتشر می‌شود و در کبد سوخت و ساز می‌کند، زیرا ویژگی‌های جذبی هیومیک اسید می‌تواند از عبور مواد سمی و هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای جلوگیری کند [۱۶].

از هیومیک اسید (HA) در صنعت با توجه به خصلت کی لیت شدن و تبادل کاتیونی با یون‌های فلزی می‌توان استفاده شایانی کرد. برای جدا سازی و استخراج فلزهای بسیار مناسب است. مکانیسم واکنش آن با طلا به صورت زیر است [۱۶]:



در سال‌های اخیر، هیومیک اسید به عنوان یک ماده نامطلوب در آب محسوب شده و سعی در حذف آن از آب با استفاده از

اسیدهای آمینه ضرورت دارد. بدین ترتیب در اثر اعمال پلیمریزه شدن و سنتز مواد ذکر شده توام با آب‌کافت آنزیمی آنها و تجزیه زنجیرهای کناری اسیدهای آمینه امکان تشکیل هوموس فراهم می‌شود [۲].

در فرایند هومیفیکاسیون که عبارت‌اند از تاثیر آنزیم‌های اکسید کننده و یون‌های فلزی مانند آهن و منگنز که وظایف کاتالستی را به عهده دارند نیز ضروری است. راه‌های تشکیل مواد هیومیکی به طور وسیعی به وسیله‌ی استون‌سون توضیح داده شده است [۳].

هیومیک اسید، ماکرومولکول و یکی از انواع مواد هیومیکی است. مخلوط متفرقی از کمپلکس‌های این ماکرومولکول با پوشش دانه‌ای معدنی درخاک و رسوب‌ها وجود دارد [۴ و ۵].

این ماکرومولکول، پلی‌الکترولیتی است که وزن مولکولی بالایی دارد و گستره‌ای تا ده هزار دالتون را در بر می‌گیرد. از یک اسکلت کربنی با درجه بالایی از ویژگی آروماتیکی برخوردار است که درصد قابل توجهی از آن را گروه‌های عاملی اکسیژن دار تشکیل می‌دهد [۶ و ۷].

از طرفی ممکن است دارای مواد شبه پروتئینی و یک جزء کربوهیدرات نیز باشد. آب‌کافت این اجزا از هسته آروماتیکی در مقابل حملات شیمیایی و بیوشیمیایی پایدار هستند.

پیوند هیدروژنی بین گروه‌های عاملی در بهم پیوستن اجزای آروماتیکی مولکول‌های هیومیک اسید دخیل است [۸ و ۹]. برخی از گروه‌های موجود در هیومیک اسید به وسیله‌ی NMR دوبعدی شناسایی شده است [۱۰].

تاکنون مدل‌هایی توسط گیسمی، دراگونوی، استون‌سون، کریستامن و مورتوید^(۱) در مورد ساختار هیومیک اسید پیشنهاد شده است [۱۱]. دو نوع هیومیک اسید F و T در نتیجه تفاوت در ساختارشان به وسیله‌ی اسپکتروسکوپی ^{۱۳}CNMR مشخص شده است. هیومیک اسید نوع T در خاک فرانسه پیدا شده است که طبق استاندارد بین‌المللی است و دارای ساختار آروماتیکی بیشتری از نوع F دارد [۱۲].

هیومیک اسید با توجه به این‌که جامد و در آب و اسید و الکل نامحلول است ولی اثر نیرومندی بر آب دارد. زیرا برای انجام واکنش تبادل با یون‌های فلزی می‌باید pH و قدرت یونی تنظیم شود. پژوهش‌ها نشان می‌دهد که در pH‌های بالاتر ظرفیت تبادل کاتیونی هیومیک اسید افزایش می‌یابد [۱۳].

(۱) Mortvedt

کرده و به مدت ۵ ساعت در اتمسفر نیتروژن به طور متناوب با سرعت کم به هم می‌زنیم. مخلوط را به مدت ۱۲ ساعت به حال خود رها کرده تا فازهای جامد و مایع کاملاً از هم جدا شوند. پس از جداسازی به فاز مایع ۱۷۸ میلی‌لیتر هیدروکلریک اسید شش مولار اضافه می‌کنیم تا pH آن به یک برسد. رسوب قهوه ای به دست آمده هیومیک اسید است که آن را دوباره در KOH (۰/۱ M) حل کرده و آنقدر KCl اضافه می‌کنیم تا غلظت محلول نسبت به یون پتاسیم، ۰/۳ مولار شود. مخلوط را دوباره به مدت ۵ ساعت دیگر زیر اتمسفر نیتروژن به طور متناوب به هم می‌زنیم و سپس آن را به حال خود رها می‌کنیم و همان عملیات را دوباره انجام می‌دهیم.

بدین ترتیب هیومیک اسید از رسوب‌گیری مجدد به دست می‌آید. برای سیلیس‌زدایی، هیومیک اسید از ۵۰۰ میلی‌لیتر محلول HCl (۰/۱ M) + HF (۰/۳ M) که به نسبت ۱:۱ تهیه شده است استفاده می‌کنیم. هیومیک اسید به دست آمده از رسوب‌گیری مجدد را با این محلول در یک ظرف پلاستیکی به مدت یک شب در دمای اتاق به هم زده می‌شود. سپس فاز جامد که هیومیک اسید است جدا کرده و آنقدر آن را با آب دوبار تقطیر می‌شویم تا به تست کلرید پاسخ منفی دهد [۱۳ و ۱۴].

آزمایش سینتیکی

چندین ارلن پلی اتیلنی درب‌دار را با نیتریک اسید ۶ مولار و آب دوبار تقطیر شستشو داده و خشک می‌کنیم. سپس به هر کدام از آنها ۰/۵ گرم هیومیک اسید استخراج شده و ۳۵ میلی‌لیتر محلول بافری (استیک اسید/سدیم استات با pH=۶/۷۵) ۰/۰۱۵ مولار کاتیون سرب اضافه می‌کنیم. قدرت یونی مخلوط‌ها را به وسیله‌ی سدیم نترات در ۰/۰۲ مولار تثبیت می‌کنیم. حجم مخلوط‌ها را با محلول بافری (استیک اسید/سدیم استات pH=۶/۷۵) به ۵۰ میلی‌لیتر می‌رسانیم. مخلوط را به مدت زمان‌های ۰/۵، ۱، ۲، ۳، ۶، ۱۲، ۲۴ ساعت به هم زده و غلظت فاز مایع را پس از جداسازی به وسیله‌ی جذب اتمی شعله‌ای اندازه می‌گیریم. بدین ترتیب زمان واکنش هیومیک اسید با Pb^{2+} تعیین می‌شود که در مورد سایر یون‌های فلزی دوظرفیتی نیز صدق می‌کند [۱۸].

تیراسیون پتانسیومتری اسید و باز

برای این کار از یک الکتروود مرکب شیشه/کالومل استفاده می‌شود. ابتدا آن را با آب دوبار تقطیر شسته و خشک می‌کنیم.

روش‌های متفاوت شده است. زیرا در اثر موادی مانند گاز کلر (به عنوان ضد عفونی کننده به آب اضافه می‌شود) تولید ترکیب‌های خطرناکی مانند تری کلرومتان در محیط آبی می‌کند که این مواد سرطان‌زا هستند [۱۷].

هدف از انجام این پژوهش، استخراج هیومیک خالص از خاک جنگلی نهارخوران گرگان و بررسی خصلت کی‌لیت‌کنندگی و تعیین ظرفیت تبادل کاتیونی آن است که می‌تواند در استخراج یون‌های فلزی از نمونه‌های حقیقی و حذف آلاینده‌های فلزی از محیط زیست موثر باشد.

مواد و روش‌ها

مواد

سرب نترات، کادمیم کلرید، نیکل نترات، سدیم استات، سود جامد، نیتریک اسید، هیدروکلریک اسید، سدیم نترات، پتاسیم کلرید، نقره نترات، پتاس جامد، فلوروریدیک اسید، استیک اسید همه از شرکت مرک آلمان تهیه شده است.

دستگاه‌ها

دستگاه جذب اتمی شعله ای Philips X ۹۱۰۰ pu ساخت انگلستان، pH متر مدل ۶۲۰ CD، الکتروود مرکب شیشه/کالومل ساخت زاگ شیمی، هم‌زن مکانیکی E.L.M، شیکر GFL مدل ۳۰۱۷ ساخت آلمان.

آماده سازی نمونه

نمونه خاک انتخاب شده برای این پروژه از جنگل نهار خوران گرگان واقع در ۱۳ کیلومتری جنوب شهر گرگان در استان گلستان به روش خط عرضی تهیه شد. ابتدا ناخالصی‌هایی از قبیل برگ، ساقه و سنگ ریزه‌های موجود در آن را به وسیله‌ی غربال جدا کرده و سپس آن را خشک کرده تا رطوبت آن به ۱۰ الی ۲۰ درصد برسد. در ادامه به وسیله آسیاب چکشی نمونه خاک را به ذره‌ها در حدود ۲ mm تبدیل می‌کنیم.

استخراج هیومیک اسید

۲۰۰ گرم خاک پاک‌سازی شده را به وسیله‌ی یک لیتر هیدروکلریک اسید ۰/۵ مولار کاتیون زدایی می‌کنیم و سپس چندین بار آن را با ۲۰۰ میلی‌لیتر آب دوبار تقطیر شسته و خشک می‌کنیم. خاک آماده شده را با دو لیتر سود ۰/۵ مولار مخلوط

می‌شود. غلظت کاتیون سرب در فاز جامد از رابطه زیر به دست می‌آید [۲۱ و ۱۳]:

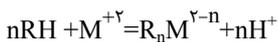
$$C_s = \frac{0.015V - 5.0C_L}{0.5} \text{ (mmol/g)}$$

این آزمایش‌ها برای هر یون فلزی در pHهای ۵٫۷۵ و ۶٫۷۵ و ۴٫۷۵ و ۳٫۷۵ انجام شده است.

بازیابی

برای بازیابی کاتیون‌های تثبیت شده روی هیومیک اسید از یک ستون شیشه ای به طول ۱۰ سانتی‌متر و سطح قاعده ۰٫۵۲ سانتی‌متر مربع استفاده شده است. این ستون را از ۰٫۵ گرم هیومیک اسیدی که یون فلزی در pH=۶٫۷۵ روی آن تثبیت شده است پر می‌کنیم. حالا حجم‌های یک میلی‌لیتری از نیتریک اسید ۳ مولار را از ستون به طور آهسته و با سرعت یکنواخت عبور می‌دهیم. حجم‌های یک میلی‌لیتری جمع‌آوری شده از قسمت خروجی ستون به ترتیب در یک بالن ژوژه ۲۵ میلی‌لیتری ریخته و با آب دوبار تقطیر به حجم می‌رسانیم و سپس با جذب اتمی شعله‌ای مقدار کاتیون بازیابی شده را اندازه می‌گیریم.

مکانیسم تبادل یونی



n نسبت استوکیومتری $|H^+|/|M^{2+}|$ بین هیومیک اسید و یون فلزی یعنی شیب خط $\log p=f(pH)$ می‌باشد [۲۲].

$$K_{ex} = \frac{|R_nM^{2-n}| |H^+|^n}{|RH|^n |M^{2+}|} \quad (1)$$

$$P = \frac{|R_nM^{2-n}|}{|M^{2+}|} \quad \text{ضریب توزیع} \quad (2)$$

بنابراین رابطه (۱) به صورت زیر در می‌آید:

$$K_{ex} = P \frac{|H^+|^n}{|RH|^n} \quad (3)$$

$$C_e = |R_nM^{2-n}| + |RH| \quad \text{ظرفیت تبادل کاتیونی} \quad (4)$$

$$Y = \frac{|R_nM^{2-n}|}{C_e} = \frac{C_s}{C_e} \quad \text{ضریب یونی در فاز جامد} \quad (5)$$

(Cs غلظت یون فلزی در فاز جامد است)

الکتروود را با محلول بافری pH=۷ به وسیله‌ی پیچ کالیبره کرده و سپس با محلول بافری pH=۴ و به وسیله‌ی پیچ slope به‌طور غلظتی کالیبره می‌کنیم. حالا ۰٫۵ گرم هیومیک اسید با ۱۰۰ میلی‌لیتر آب دوبار تقطیر را در یک بشر درب دار مخلوط کرده و قدرت یونی مخلوط را به وسیله‌ی سدیم نیترات در ۰٫۰۲ مولار تثبیت می‌کنیم و با سرعت کم، زیر جو نیتروژن به مدت نیم ساعت به هم می‌زنیم. سپس به وسیله‌ی سود ۰٫۲ مولار آنرا تیتیر می‌کنیم و پس از هر بار افزایش سود، صبر می‌کنیم تا pH تثبیت شود. ظرفیت تبادل کاتیونی با توجه به میلی‌لیترهای سود مصرف شده در نقطه تعادل محاسبه می‌شود. pKa عامل‌های فعال از تفسیر لگاریتمی منحنی تیتراسیون به دست می‌آید.

تیتراسیون پتانسیومتری تشکیل کمپلکس

در این‌جا نیز از موردهای بالا برای کالیبره کردن الکتروود مرکب شیشه‌ای/کالومل استفاده می‌کنیم. حالا ۰٫۵ گرم هیومیک اسید با ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول ۰٫۰۱۵ مولار یون‌ها فلزی سرب، کادمیم و نیکل را در یک بشر درب دار مخلوط کرده و قدرت یونی مخلوط را به وسیله‌ی سدیم نیترات در ۰٫۰۲ مولار تثبیت می‌کنیم و با سرعت کم زیر جو نیتروژن به مدت ۲ ساعت به هم می‌زنیم. سپس به وسیله‌ی سود ۰٫۲ مولار آنرا تیتیر کرده و پس از هر بار افزایش سود صبر می‌کنیم تا pH تثبیت شود. ظرفیت تبادل کاتیونی با توجه به میلی‌لیترهای سود مصرف شده در نقطه تعادل محاسبه می‌شود و نسبت استوکیومتری از تفسیر لگاریتمی منحنی تیتراسیون به دست می‌آید [۱۹ و ۲۰].

روش ناپیوسته ظرفی (Discontinuity or in pot)

برای تثبیت یون فلزی روی هیومیک اسید از این روش استفاده شده است. ۷ ارلن پلی اتیلنی درب دار که در پیش خوب شسته ایم را در نظر می‌گیریم و در هر کدام از آنها، ۰٫۵ گرم هیومیک اسید قرار داده سپس به ترتیب به هر کدام ۳۵، ۳۰، ۲۵، ۲۰، ۱۵، ۱۰، ۵ میلی‌لیتر از محلول بافری ۰٫۰۱۵ مولار یون فلزی مورد بررسی اضافه می‌کنیم. قدرت یونی محلول‌ها را با سدیم نیترات در ۰٫۰۲ مولار تثبیت می‌کنیم. حجم مخلوط را با محلول بافر استیک اسید / سدیم استات به ۵۰ میلی‌لیتر می‌رسانیم. مخلوط‌ها با سرعت یکنواخت ۱۲۰ دور بر دقیقه به مدت ۲۴ ساعت به هم زده می‌شود. پس از جدا سازی فازها، غلظت کاتیون سرب در فاز مایع به وسیله‌ی جذب اتمی شعله ای اندازه گرفته

جدول ۱- تفسیر لگاریتمی شکل ۱ برای تعیین pK_a اسیدی عوامل فعال.

گروه عاملی	شیب	عرض از مبدا	pK_a	ظرفیت تبادل کاتیونی نسبت به مواد خشک
-COOH	۰٫۹۱۲۵	۴٫۷۲۲۳	۴٫۷۲۲۰	۳٫۱۰
-OH	۰٫۹۰۰۱	۹٫۲۳۹۱	۹٫۲۳۹۰	۲٫۱۰

جدول ۲- تفسیر لگاریتمی شکل های ۳ و ۴ و ۵.

ردیف	کاتیون	شیب	عرض از مبدا
۱	Pb^{2+}	۰٫۹۰۲۰	۳٫۲۸۱۲
۲	Cd^{2+}	۰٫۹۳۷۲	۳٫۶۳۶۶
۳	Ni^{2+}	۱٫۰۶۱۱	۳٫۹۵۹

تیتراسیون پتانسیومتری این اسید در مجاورت کاتیون های Pb^{2+} و Cd^{2+} و Ni^{2+} با سود ۰٫۲ مولار نیز انجام شد. از تفسیر لگاریتمی شکل های ۳ تا ۵، شکل ۶ به دست آمد که نسبت استوکیومتری کمپلکس ها را طبق جدول ۲ مشخص می کند.

ظرفیت تبادل کاتیونی هیومیک اسید نسبت به کاتیون های مورد بررسی که در جدول ۳ گزارش شده، مشخص می کند که هیومیک اسید تمایل بیشتری به Pb^{2+} نسبت به Cd^{2+} و Ni^{2+} دارد. بنابراین، فرم شماره ۱ شکل ۷ با توجه به K_{sp} هیدروکسید کاتیون ها و غلظت نمک کاتیون به کار رفته در آزمایش، متناسب با ساختار کمپلکس های تشکیل شده است.

بنابراین، فرم های شماره ۲ و ۳ شکل ۷ نمی توانند صدق کنند زیرا نسبت استوکیومتری یک است. از طرفی کاتیون های سرب، کادمیم و نیکل قبل از $pH=7$ رسوب می کنند، پس نمی توانند به وسیله هر دو گروه کربوکسیل بنزوئیک و فنلی کی لیت شوند. پس برای اینکه فرم های ۲ و ۳ شکل ساختاری کمپلکس تشکیل شده باشد می باید نسبت استوکیومتری ۲ باشد.

بررسی سینتیکی با Pb^{2+} با روش ناپیوسته ظرفی نشان می دهد که مکانیسم تبادل کاتیونی هیومیک اسید از یک سینتیک آهسته برخوردار است. مدت زمان واکنش ۲۴ ساعت است که از شکل ۸ به دست آمده و در جدول ۴ ارایه شده است. این نتیجه برای سایر کاتیون های دو والانسی نیز یکسان است [۱۹ و ۱۸].

شکل ۹ ایزوترم تبادل کاتیون های مورد بررسی را با هیومیک اسید نشان می دهد که Pb^{2+} بیشتر از Cd^{2+} و Ni^{2+} روی هیومیک اسید جذب می شود.

ظرفیت تبادل کاتیونی هیومیک اسید نسبت به کاتیون های مورد بررسی در بافر استیک اسید/ سدیم استات با pH های متفاوت (جدول ۵) به وسیله روش ناپیوسته ظرفی محاسبه و مشخص شده که هر چه pH افزایش یابد، تمایل هیومیک اسید به جذب کاتیون ها بیشتر می شود.

$$C_o = |M^{2+}| + |H^+| \quad (6)$$

$$|H^+| = (1-x) \cdot C_o \quad (7)$$

$$K_{ex} = P \frac{|H^+|^n}{(1-y)^n \cdot C_e^n} \quad (8)$$

$$\log P = npH + \log k_{ex} + n \log C_e + n \log(1-y) \quad (9)$$

$$\log P_o = npH + \log k_{ex} + n \log C_e \quad (10)$$

$$\log P = \log P_o + n \log(1-y) \quad (11)$$

نتیجه می گیریم که $\log P_o = f(pH)$ یک خط می باشد با شیب n که نسبت استوکیومتری است. از روی عرض از مبدا آن k_{ex} (ثابت تبادل کاتیونی) محاسبه می شود [۲۲].

$$b = \log K_{ex} + n \log C_e$$

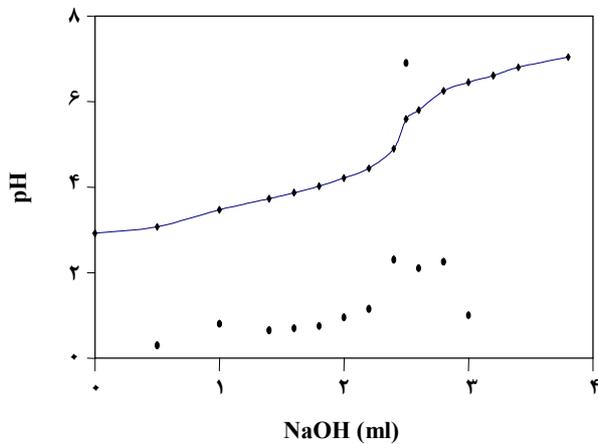
سپس با قرار دادن X و Y در معادله (۳) هنگامی که $n=1$ خواهیم داشت:

$$Y = \frac{X \cdot K_{ex}}{X \cdot (K_{ex} - 1) + 1}$$

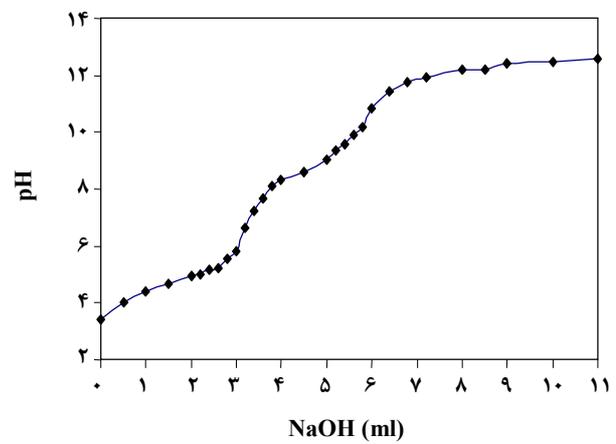
نتیجه ها و بحث

تیتراسیون پتانسیومتری هیومیک اسید به وسیله سود ۰٫۲ مولار مطابق شکل ۱ دو عامل اسیدی ضعیف کربوکسیل بنزوئیک و فنلی را مشخص می کند. ظرفیت تبادل کاتیونی این عامل ها با توجه به میلی لیترهای سود مصرف شده در نقطه تعادل تعیین می شود.

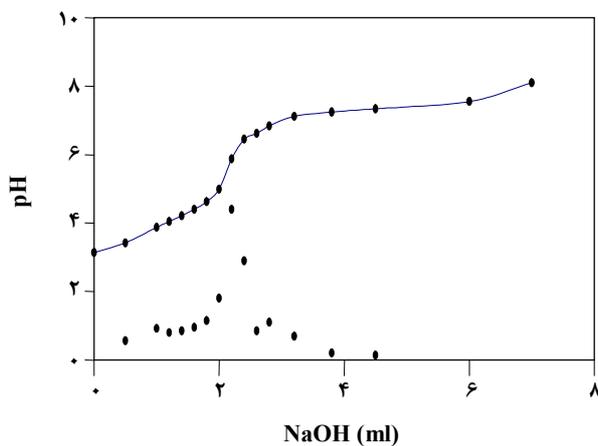
با نتیجه به دست آمده از شکل ۲ که تفسیر لگاریتمی شکل ۱ است و در جدول ۱ نیز منعکس شده است، می توان pK_a و نسبت استوکیومتری آن را تعیین کرد. ظرفیت تبادل کاتیونی کل هیومیک اسید از جمع ظرفیت های تبادل کاتیونی عامل های اسیدی ۵٫۲ مول بر کیلوگرم نسبت به مواد خشک به دست می آید.



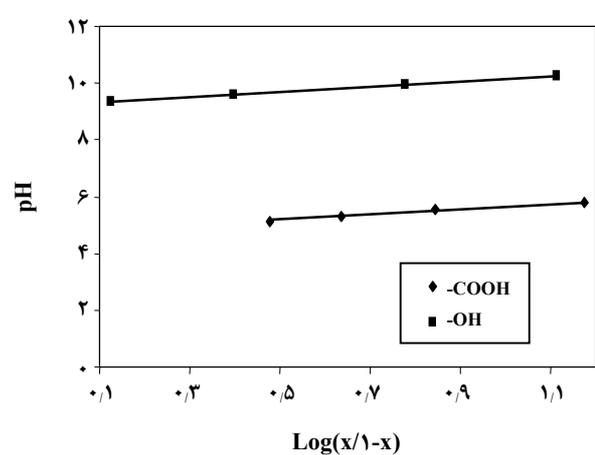
شکل ۴ - پله مربوط به گروه اسیدی کربوکسیل - بنزوئیک (■) و مشتق اول (●) در مورد کاتیون کادمیم.



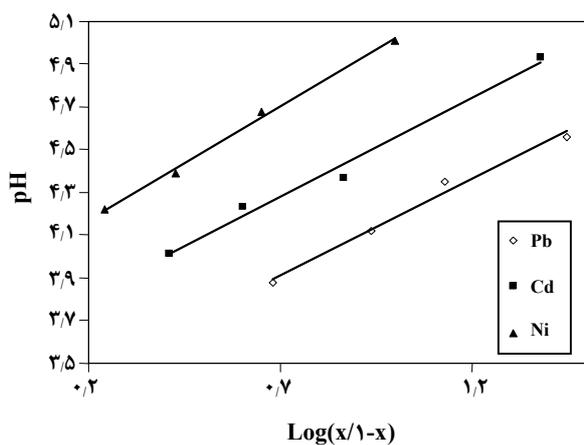
شکل ۱- تیتراسیون پتانسیومتری ۰/۵ گرم هیومیک اسید در ۱۰۰ میلی لیتر آب دوبار تقطیر به وسیله سود ۰/۲ مولار.



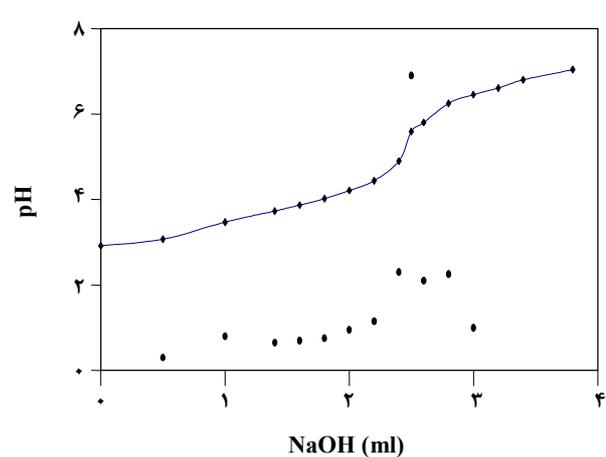
شکل ۵ - پله مربوط به گروه اسیدی کربوکسیل - بنزوئیک (●) و مشتق اول (▲) در مورد کاتیون نیکل.



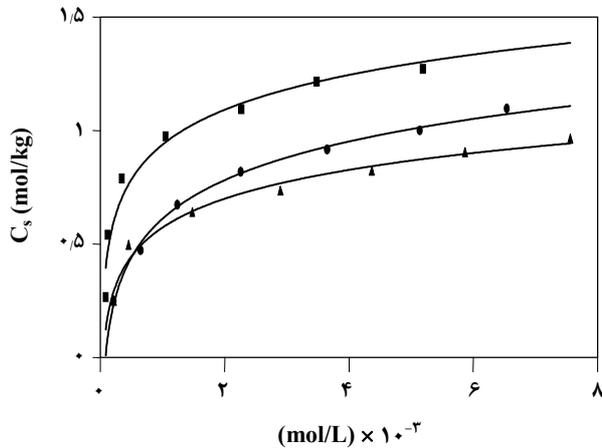
شکل ۲- تفسیر لگاریتمی منحنی تیتراسیون پتانسیومتری شماره ۱ برای تعیین ثابت اسیدی.



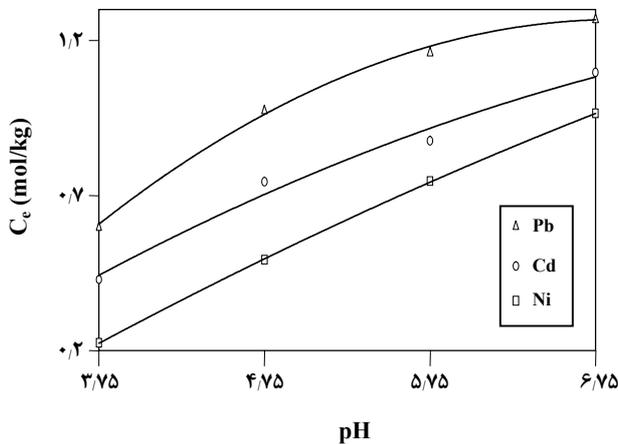
شکل ۶- تفسیر لگاریتمی منحنی های تیتراسیون پتانسیومتری تشکیل کمپلکس با هیومیک اسید.



شکل ۳- پله مربوط به گروه اسیدی کربوکسیل - بنزوئیک (■) و مشتق اول (●) در مورد کاتیون سرب.



شکل ۹- ایزوترم تبادل یونی بین هیومیک اسید و محلول آبی ۰/۰۱۵ مولار کاتیون سرب در pH های متفاوت (I=۰/۰۲). a. pH=۳/۷۵ (●) b. pH=۴/۷۵ (■) c. pH=۵/۷۵ (▲) d. pH=۶/۷۵ (◆)

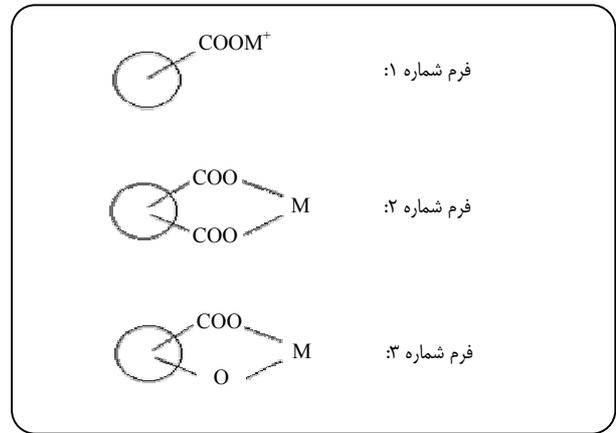


شکل ۱۰- تغییرهای ظرفیت تبادل کاتیونی نسبت به pH برای کاتیون‌های سرب، کادمیم و نیکل.

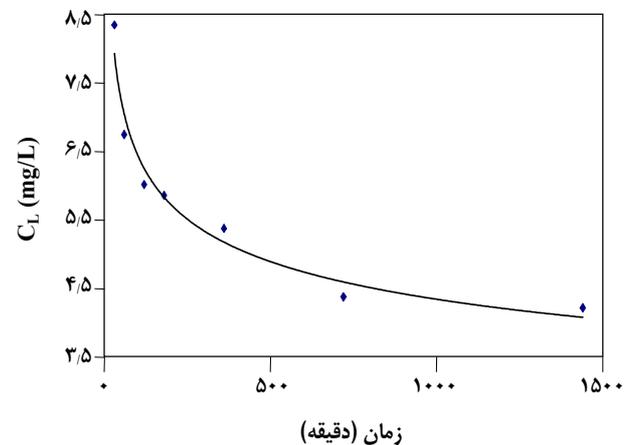
به دست آمده به وسیله روش ناپیوسته ظرفی که در جدول ۷ ارائه شده است با مقدارهای به دست آمده به روش تیتراسیون پتانسیومتری که در جدول ۲ ارائه شده مقایسه و معلوم شد که تفاوت چندانی با هم ندارند.

نتیجه‌های بازیابی کاتیون‌های تثبیت شده روی هیومیک اسید به وسیله اسید نیتریک ۳ مولار که در جدول ۸ آمده است، مشخص می‌کند که کمپلکس‌های هیومیک اسید به راحتی در اسیدهای قوی حل می‌شوند. اندازه‌گیری‌ها به وسیله فن جذب اتمی شعله ای صورت گرفته است.

نتیجه‌های حاصل به طور کامل از نظریه‌ی تبادل یونی پیروی کرده و مشخص می‌شود روند تثبیت یون‌های فلزی روی



شکل ۷- فرم‌های تشکیل کمپلکس هیومیک اسید با یون‌های فلزی دو ظرفیتی.



شکل ۸- بررسی سینتیکی تبادل یونی نیم گرم هیومیک اسید در محلول آبی ۰/۰۱۵ مولار کاتیون سرب در pH=۶/۷۵ (I=۰/۰۲).

در بررسی تبادل یونی هیومیک اسید با Ni^{2+} در محلول بافری (آمونیم کلراید/آمونیاک) با pH=۹/۲۵ مقدار ظرفیت تبادل کاتیونی $1/85 \text{ mol/Kg}$ نسبت به مواد خشک به دست آمد که با توجه به ظرفیت تبادل کاتیونی هیومیک اسید (جدول ۵ و شکل ۱۰) می‌رساند که هر دو گروه عاملی با کاتیون نیکل پیوند برقرار می‌کنند. بنابراین، فرم شماره ۳ (شکل ۷) در این حالت صدق می‌کند و خطای ناشی از یون هیدروکسید ۰/۰۸۴ درصد است.

حد تشخیص هیومیک اسید نسبت به یون‌های فلزی با توجه به نقطه تعادل $3 \times C_L$ در جدول ۶ محاسبه شده است و نشان می‌دهد که هیومیک اسید از حد تشخیص پایین‌تری نسبت به Pb^{2+} برخوردار است. مقدارهای ظرفیت‌های تبادل کاتیونی

هیومیک اسید به pH و قدرت یونی محلول و شعاع هیدراته و غلظت یون فلزی بستگی دارد (شکل ۱۰).

ضریب‌های توزیع بالا در $pH=6.75$ به موجب جدول ۶ نشان دهنده خصلت انتخابی هیومیک اسید در جدا سازی یون‌های فلزی است.

نتیجه‌گیری نهایی

خاک جنگلی نهار خوران گرگان، اسیدی دارای رنگ قهوه‌ای مایل به سیاه است و از هیومیک اسید قابل توجهی به موجب منحنی تیتراسیون پتانسیومتری آن با سود ۰/۲ مولار برخوردار است. وجود دو عامل فعال اسیدی در وضعیت اورتو باعث می‌شود که هیومیک اسید افزون بر این که یک مبادله کننده کاتیونی مناسب است، میتواند یک کی لیت کننده خوب برای کاتیون‌های فلزهای سنگین و واسطه نیز باشد.

هیومیک اسید با توجه به این که در آب نامحلول است ولی آزمایش‌های انجام شده در محیط آبی به روش ناپیوسته ظرفی نشان می‌دهد که آب اثر نیرومندی روی آن دارد. ظرفیت تبادل کاتیونی به نسبت خوب آن در مورد یون‌های فلزی مورد بررسی مشخص می‌کند که کمپلکس‌های هیومیک اسید با یون‌های فلزهای واسطه و سنگین از پایداری خوبی برخوردار است و فقط در اسیدهای قوی و کی لیت کننده‌های قوی مانند پتاسیم پیرو فسفات پتاسیم حل می‌شود.

از آنجایی که بیش از ۹۰ درصد از یون‌های فلزی مورد بررسی را می‌توان به وسیله‌ی هیومیک اسید حذف کرد، پس می‌توان از آن در استخراج یون‌های فلزی از نمونه‌های حقیقی و حذف آلاینده‌های فلزی از محیط زیست استفاده کرد.

نقش مبادله کننده کاتیونی آن باعث می‌شود که به‌عنوان عامل رساندن غذا به گیاهان عمل کند. نتیجه‌های این پژوهش بیان می‌کند که هیومیک اسید یک غشا قادر به تشکیل کمپلکس و تبادل کاتیونی است که برای ساخت یک الکتروود یون گزین برای اندازه‌گیری یون‌های فلزی و جداسازی فلزها از یکدیگر می‌توان از آن استفاده کرد [۲۳ - ۲۵].

جدول ۳- تعیین ظرفیت تبادل کاتیونی هیومیک اسید نسبت به کاتیون‌های مورد بررسی (با روش تیتراسیون پتانسیومتری).

کاتیون	Pb^{2+}	Cd^{2+}	Ni^{2+}
C_e (mol/kg)	۱/۲۷۴۸	۱/۰۹۸۹	۰/۹۶۷۰

جدول ۴- زمان لازم برای به تعادل رسیدن واکنش بین هیومیک اسید و یون‌های فلزی.

کاتیون	زمان انتخاب شده (دقیقه)
Pb^{2+}	۱۴۰۰

جدول ۵ - ظرفیت تبادل کاتیونی آشکار کاتیون‌های مورد بررسی در pH های متفاوت (روش ناپیوسته ظرفی).

pH	C_e (mol/Kg)		
	Pb^{2+}	Cd^{2+}	Ni^{2+}
۳/۷۵	۰/۶۰۲۴	۰/۴۲۹۰	۰/۲۲۴۴
۴/۷۵	۰/۹۷۷۹	۰/۷۴۴۶	۰/۴۹۳۱
۵/۷۵	۱/۱۶۵۰	۰/۸۷۵۹	۰/۷۴۶۳
۶/۷۵	۱/۲۷۱۶	۱/۰۹۶۶	۰/۹۶۴۴

جدول ۶ - حد تشخیص هیومیک اسید نسبت به یون‌های فلزی مورد بررسی در $pH=6.75$.

ردیف	یون فلزی	حد تشخیص $\times 10^{-3}$ (مولار)	لگاریتم ضریب توزیع ماکسیم (L/Kg)	نسبت n استوکیومتری
۱	Pb^{2+}	۳/۱۵	۲/۶۰۷۱	۰/۸۳۷۹
۲	Cd^{2+}	۳/۷۲	۲/۴۶۹۲	۰/۸۵۰۳
۳	Ni^{2+}	۴/۴۴	۲/۳۳۶۷	۰/۸۹۶۳

جدول ۷- ظرفیت تبادل کاتیونی آشکار کاتیون‌های مورد بررسی در $pH=6.75$ (با روش ناپیوسته ظرفی).

کاتیون	Pb^{2+}	Cd^{2+}	Ni^{2+}
C_e (mol/kg)	۱/۲۷۱۶	۱/۰۹۶۶	۰/۹۶۴۴

جدول ۸ - درصد باز یافت کاتیون‌های تثبیت شده روی هیومیک اسید.

کاتیون	Pb^{2+}	Cd^{2+}	Ni^{2+}
درصد باز یافت	۹۶/۷۸	۹۷/۳۳	۹۵/۶۷

تاریخ دریافت: ۱۴/۸/۱۲ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۵/۳/۲۹

مراجع

- [1] Hayes, M.H.B., Mac Carthy, P., Malcolm, R., L., Swift, R.S., "In Humic Substances II. In Search of Structure", John Willey & Sons, New York, pp. 689-733 (1989).
- [2] Vee Ken, A., et al., *J. Bioreseach Technology*, **27**, p. 33 (2000).
- [3] Stevenson, F. J., "Humus Chemistry", John Wiley, New York, USA (1982).
- [4] Harvey, G.R., et al., *J. Nature*, **309**, p. 244 (1984).
- [5] Buffle, J., *Complexation Reaction in Aquatic Systemes an Analytical Approach* Ellis Horwood Ltd. Ehichester England, p.692 (1988).
- [6] Malcolmetal, R.L, *Am. J. Inc Madison wiseonsim*, **42**, p. 1451 (1990).
- [7] Wightman, P.G. and Fein, J.B., *Chem. Geology*, **180**, p. 55 (2001).
- [8] Shapiro, J., *J. Limnol Oceanogr*, p. 161 (1957).
- [9] Waksman, S.A., *Humus* 2nd Ed. (Bailliere tindall f. Cox London), UK(1938).
- [10] Davies, G., et al., *Sci. Total Environ.*, **201**, p. 79 (1997).
- [11] Frammer, V.C. and Piscaniello, D.L, *J. Nature*, **313**, p. 474 (1985).
- [12] Sarret, G., Manceau, A., Hazeman, J. L, Gomez, A. and Mench, M., *J. Phys. IV France*, **7**, (C2-799)-(C2-803) (1997).
- [13] Davies Geoffrey and Ghabbour Elham, Corneliu Steelink A, *J. Chem. Ed.*, **78** (12), p.1613 (2001).
- [14] Gardea Torresdey, J. L., et al, *J. of Hazardous materials*, **47**, p. 191 (1996).
- [15] Meng, P. J., Hungt/ch., *J. Tox. Envir Chem.*, **64**, No (1-4), p. 61 (1997).
- [16] Steelink, C., *J. Chem. Edu.*, **54** (10), p. 599 (1997).
- [17] Zou Boulis, A. L., et al., *Colloids and Surface A: Physicochem. Eng. Aspects*, **231**, p. 181, (2003).
- [18] Jackman, Alanp and King, T. Ng., *Water Resources Research*, **22** (12), p. 1664 (1986).
- [19] Robertson, A. P. and Lockie, J., *Environ. Sci. Technol.*, **33**, p. 786 (1999).
- [20] Bolton, K. A., Sjoberg, S. and Evans, L.J., *Soil. Sci. Soc. Am. J.*, **60**, p. 1064 (1996).
- [21] Jan Sen, S., et al., *J. Materials Science and Engineering*, **C4**:(1996).
- [22] Hussain, KH., Rumeau, M., *Bulletin et la Societe Chimique de France*, **3-4**, p. 73 (1979).
- [23] Janect G. Herlly, et al., *Environ. Sci. Technol.*, **22**, p. 1234 (1988).
- [24] Arwick, P., Hall, A., Pashley, V., Vander, Le J., *J. Chemosphere*, **36** (10), p. 2283 (1998).
- [25] Glle ber to Abato and Mosini Jotge C., *J. Bars. Chem. Soc.*, **12** (11), p. 109 (2001).