



مطالعه جذب اختصاصی و غیراختصاصی کادمیوم توسط اسید هیومیک کودی با استفاده از مدل NICA-Donnan

سارا ملاعلی عباسیان^۱، حسن توفیقی^۲
^۱استادیار دانشگاه مراغه، ^۲دانشیار دانشگاه تهران

چکیده

در این مطالعه، ترکیب مدل دونن که شامل جذب غیراختصاصی یون‌ها می‌باشد با مدل جذب رقابتی غیرایده‌آل (NICA) که دربرگیرنده جذب اختصاصی یون‌ها است مورد استفاده قرار گرفت. در مدل NICA-Donnan ناهمگنی، غیرایده‌آلی، رقابت چند جزئی و برهمکنش‌های الکتروستاتیکی لحاظ شده است. این مدل به خوبی جذب کادمیوم توسط اسید هیومیک کودی در دامنه وسیعی از pH و قدرت یونی ۰/۰۰۶ و ۰/۰۲۵ مولار $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ پیش‌بینی می‌کند. نتایج نشان داد که بیش از ۸۵ درصد کادمیوم بصورت اختصاصی توسط اسید هیومیک کودی جذب می‌شود. با افزایش قدرت یونی مقدار کادمیوم جذب شده توسط سایت‌های کربوکسیلیک کاهش و مقدار کادمیوم جذب شده توسط سایت‌های فنولیک افزایش یافت. دلیل این امر می‌تواند ناشی از تمایل بیشتر یون‌های کلسیم، حاصل از افزایش قدرت یونی، به سایت‌های کربوکسیلیک در مقایسه با سایت‌های فنولیک باشد.

واژه‌های کلیدی: قدرت یونی، pH، حجم دونن

مقدمه

امروزه فلزات سنگین از جمله مهمترین آلاینده‌های به خاک و آب محسوب می‌شوند. فلزات سنگین در مقایسه با سایر آلاینده‌ها پایدار بوده و این امر منجر به تجمع تدریجی آن‌ها در خاک می‌گردد. یکی از مهمترین عوامل موثر در سرنوشت فلزهای سنگین در خاک توانایی تشکیل کمپلکس با مواد آلی موجود در خاک می‌باشد. مواد هیومیکی بعنوان زیر مجموعه‌ای از مواد آلی خاک شامل اسید هیومیک، اسید فولویک و هیومین می‌باشد. مواد هیومیکی اصولاً بدلیل دارا بودن تعداد زیادی گروه‌های عاملی، تنوع واکنش‌پذیری بالایی دارند. گروه‌های عاملی موجود در مواد هیومیکی عمدتاً شامل گروه‌های کربوکسیل، هیدروکسیل فنولی و الکلی، کربونیل و متوکسیل می‌باشد. اسید هیومیک در محلول‌های قویاً بازی، به صورت کاملاً محلول بوده و حلالیت آن با افزایش pH، افزایش یافته و با افزایش غلظت الکترولیت‌های خنثی کاهش می‌یابد (Kipton et al., 1992). کادمیوم یکی از انواع فلزات سنگین است که هر ساله مقادیر زیادی از آن در اثر فعالیت‌های صنعتی و کشاورزی به خاک و آب‌ها اضافه می‌شود. کادمیوم از جمله فلزات سنگین سمی بوده که در شرایطی می‌تواند باعث سرطان ریه و کلیه گردد. اسیدهای هیومیک می‌توانند بوسیله‌ی لیگاند‌های کربوکسیلات و فنولات با یون‌های فلزات سنگین از جمله کادمیوم، کمپلکس تشکیل دهند (Hiraide, 1992). اغلب یون‌های فلزات سنگین با تشکیل کمپلکس‌های کره درونی با گروه‌های کربوکسیلات و فنولات اسیدهای هیومیک، صرفنظر از نوع یون فلزی و نوع اسید هیومیک در خاک نگهداری می‌شوند (Tipping et al., 2002). مدل‌های تجربی مختلفی برای توصیف جذب فلزات سنگین از جمله کادمیوم توسط جاذب‌های مختلف مورد استفاده قرار گرفته است. وو و همکاران (۲۰۱۱) جذب کادمیوم توسط مونتموریلونایت اشباع از کلسیم در حضور و عدم حضور اسید هیومیک را مورد بررسی قرار داده و مدل فرن‌دلیچ را بعنوان بهترین معادله برای توصیف داده‌های جذبی گزارش نمودند (Wu et al., 2011). به منظور توصیف داده‌های جذب کادمیوم توسط دو نوع اسید هیومیک خاکی و کودی از معادله‌های فرن‌دلیچ، لنگموئیر یک مکانی و دو مکانی استفاده شد و نتایج نشان داد که معادله فرن‌دلیچ در هر دو نوع اسید هیومیک خاکی و کودی بخوبی بر داده‌ها برازش می‌یابد (ملاعلی عباسیان و توفیقی، ۱۳۹۳). از آنجاییکه در مدل‌های تجربی عموماً اثرات الکتروستاتیکی لحاظ شده و اثرات ناهمگنی شیمیایی بر جذب در نظر گرفته نمی‌شود، لذا انتظار می‌رود در این مدل‌ها جذب

فلزها توسط جاذب تحت تاثیر عوامل محیطی مانند قدرت یونی قرار گیرد. در سال‌های اخیر، به منظور توصیف پیوند فلزی توسط مواد هیومیکی از مدل‌های غیر تجربی استفاده شده است. در اکثر مدل‌های غیر تجربی ماهیت پیچیده مواد هیومیکی و تفکیک بین بخش الکتروستاتیکی و شیمیایی مورد توجه قرار گرفته است. در چنین مدل‌هایی ماهیت ناهمگنی از طریق توزیع سایت‌های پیوندی به صورت مجزا (مانند مدل VI و VII تیپینگ) یا پیوسته (جذب رقابتی غیر ایده‌آل NICA-Donnan) در نظر گرفته می‌شود. در این پژوهش، جذب اختصاصی کادمیوم توسط سایت‌های کربوکسیل و هیدروکسیل فنولی و همچنین جذب غیر اختصاصی کادمیوم در فاز دونن یک نوع اسید هیومیک کودی مورد بررسی قرار گرفته است.

مواد و روش‌ها

خالص‌سازی اسید هیومیک کودی به روش پیشنهاد شده توسط انجمن بین‌المللی مواد هیومیکی انجام گرفت (Swift, 1996). جذب سطحی کادمیوم توسط اسید هیومیک کودی در غلظت ثابت ۴ گرم بر لیتر، در غلظت ۰/۰۰۲، ۰/۰۰۴ و ۰/۰۰۸ مولار نیترات کلسیم بعنوان الکترولیت زمینه، و سه pH (۵، ۷ و ۸/۶)، در دامنه‌ای از غلظت کادمیوم (۰-۱۸۰ میکرومولار) تعیین گردید. برای تهیه غلظت‌های مختلف کادمیوم از نمک $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ شرکت مرک با درجه خلوص GR مورد استفاده شد. بر اساس آزمایش مقدماتی، زمان تعادل ۱۰ ساعت انتخاب گردید. آزمایش‌ها در دمای ثابت 20 ± 1 انجام شد. پس از آماده‌سازی هر نمونه، pH آن با استفاده از هیدروکسید کلسیم و اسید نیتریک تنظیم گردید. بعد از اتمام زمان تعادل و به منظور جداسازی فاز محلول، نمونه‌ها به مدت ۲۵ دقیقه با سرعت ۱۷۰۰۰ دور در دقیقه سانتریفیوژ شدند. محلول رویی به دقت جدا گردید. غلظت کادمیوم بوسیله دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری و بر اساس آن و در نظر گرفتن غلظت اولیه، مقدار کادمیوم جذب شده توسط اسید هیومیک محاسبه گردید.

به منظور تفسیر نتایج از مدل NICA-Donnan استفاده شد. این مدل از ترکیب مدل جذب رقابتی غیر ایده‌آل (NICA) و مدل تعادلی دونن (Donnan) حاصل شده است. مدل NICA جذب اختصاصی و مدل Donnan جذب الکتروستاتیکی را شامل می‌شود. در مدل NICA-Donnan ناهمگنی سایت‌های پیوندی از طریق شناسایی ۲ گروه مختلف سایت‌های پیوندی (گروه‌های عاملی کربوکسیل و فنولی) مورد توجه قرار گرفته است. مقدار پیوندی جزء (i) توسط مواد هیومیکی، Q_i بر حسب (mol/kg) در غلظت محلول (mol/l) ci با استفاده از معادله NICA از رابطه زیر بدست می‌آید:

(۱)

$$Q_i = \frac{n_{i,1}}{n_{H,1}} \cdot Q_{max,1} \frac{(\bar{K}_{i,1} c_i)^{n_{i,1}}}{\sum_i (\bar{K}_{i,1} c_i)^{n_{i,1}}} \cdot \frac{[\sum_i (\bar{K}_{i,1} c_i)^{n_{i,1}}]^{p_1}}{1 + [\sum_i (\bar{K}_{i,1} c_i)^{n_{i,1}}]^{p_1}} + \frac{n_{i,2}}{n_{H,2}} \cdot Q_{max,2} \frac{(\bar{K}_{i,2} c_i)^{n_{i,2}}}{\sum_i (\bar{K}_{i,2} c_i)^{n_{i,2}}} \cdot \frac{[\sum_i (\bar{K}_{i,2} c_i)^{n_{i,2}}]^{p_2}}{1 + [\sum_i (\bar{K}_{i,2} c_i)^{n_{i,2}}]^{p_2}}$$

در این معادله، ۴ پارامتر مشخص کننده خصوصیات ماده هیومیکی است که عبارتند از $Q_{max,1}$ و $Q_{max,2}$ بیانگر دانسیته سایت‌ها برای جذب پروتون (H^+) است که اندیس ۱ و ۲ به ترتیب برای جایگاه گروه کربوکسیل و گروه فنولی است. P_1 و P_2 بیانگر اندازه عرض توزیع تمایل^۲ است و ناهمگنی ذاتی ماده هیومیکی را توصیف می‌کند. ۴ پارامتر دیگر برای هر جز i (مثلاً یک یون فلزی معین) اختصاصی است و عبارتند از $\bar{K}_{i,1}$ ، $\bar{K}_{i,2}$ که بیانگر تمایل متوسط و $n_{i,1}$ و $n_{i,2}$ که غیر ایده‌آلی پیوند یون با هر یک از گروه‌های کربوکسیل و فنولی را توصیف می‌کند.

1- Non- Ideal Competitive Adsorption (NICA)
2- widths of the affinity distribution

تبادل بار مواد هیومیکی از طریق بار حاصل از پیوند اختصاصی (Q) و پیوند غیراختصاصی ناشی از تجمع بارهای غیرهمنام در بخش دونن بدست می‌آید.

$$Q + V_D (\sum z_j * C_{D,j}) = 0 \quad (2)$$

$$\log V_D = b(1 - \log I) - 1 \quad (3)$$

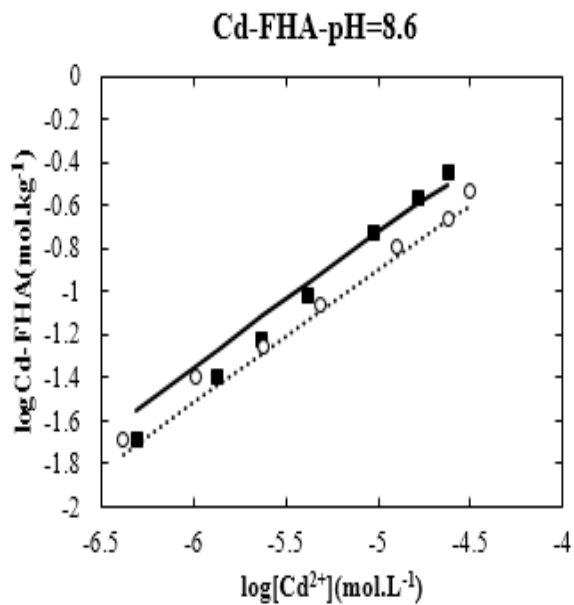
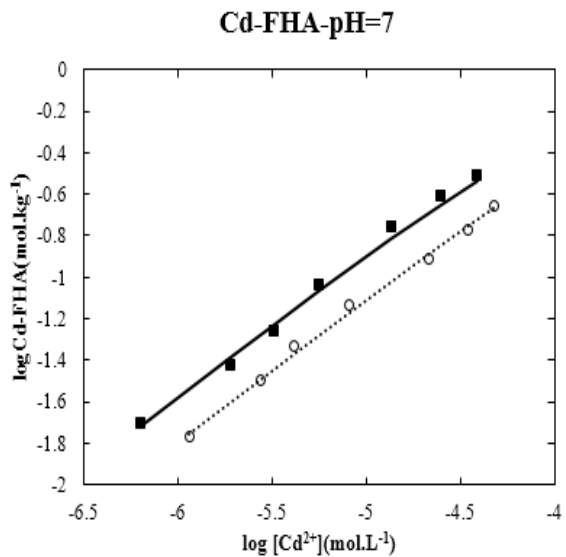
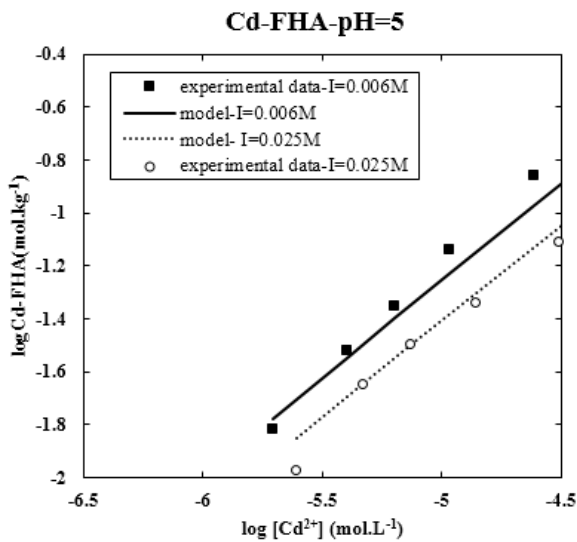
در این معادله، V_D حجم دونن (L/kg)، z_j ظرفیت یون z_j ، $C_{D,j}$ غلظت یون z_j در حجم دونن (mol/l) و b یک ثابت تجربی مثبت می‌باشد. در نهایت به منظور بدست آوردن پارامترهای مدل NICA-Donnan از برنامه ORCHESTRA³ استفاده شد.

نتایج و بحث

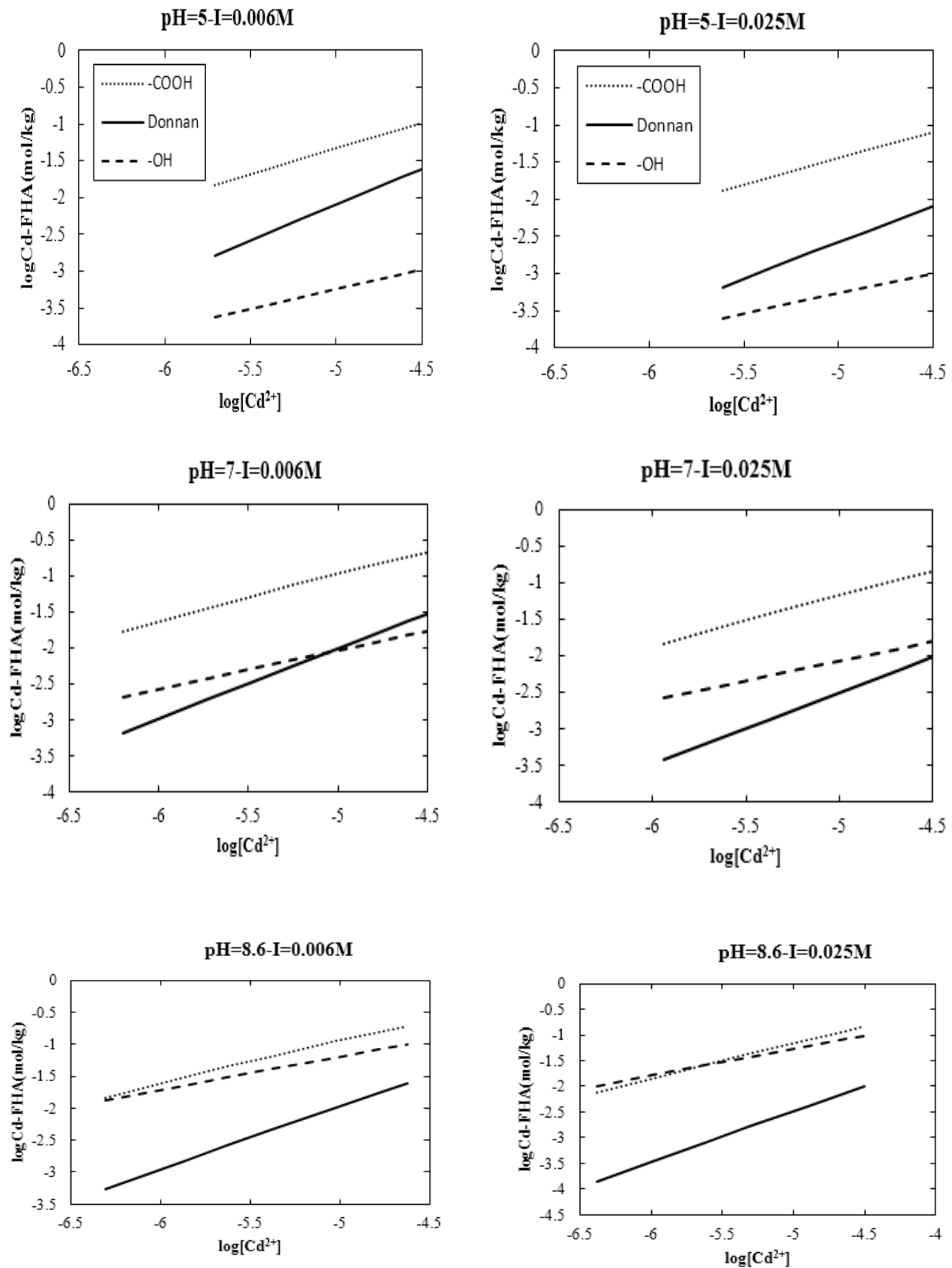
نتایج این پژوهش نشان داد که مدل NICA-Donnan به خوبی قادر به پیش‌بینی مقدار جذب کادمیوم توسط اسید هیومیک مورد مطالعه در شرایط مختلف محیطی مانند pH و قدرت یونی می‌باشد (شکل ۱). کاهش قدرت یونی از ۰/۰۲۵ مولار به ۰/۰۰۶ مولار منجر به افزایش قابل توجهی در کادمیوم جذب شده در هر سه pH مورد مطالعه (۵، ۷ و ۸/۶) گردید. دلیل این امر را می‌توان به کاهش حجم دونن با افزایش قدرت یونی در یک pH معین مرتبط دانست. در واقع، با افزایش قدرت یونی، حجم دونن کوچک می‌شود و در یک قدرت یونی معین با افزایش pH حجم دونن ثابت باقی می‌ماند (معادله ۳). این امر خود به دلیل افزایش غلظت الکتروستاتیکی توسط اسید هیومیک کودی می‌باشد. کینیبیرگ و همکاران جذب کادمیوم و مس را به صورت مجزا در دو قدرت یونی ۰/۰۱ و ۰/۱ مولار KNO₃ و مقادیر pH ۴ و ۶ توسط اسید هیومیک پیتی مورد مطالعه قرار دادند و نتایج مشابهی را گزارش نمودند. (Kinniburgh et al., 1996). این محققین مشاهده نمودند که میزان کادمیوم جذب شده توسط اسید هیومیک پیتی در دو قدرت یونی مورد مطالعه با یکدیگر متفاوت بوده در حالیکه، میزان جذب مس توسط اسید هیومیک پیتی در دو قدرت یونی فوق‌الذکر تفاوت معنی‌داری دیده نشد. این پدیده خود بیانگر عدم وابستگی جذب یون مس توسط اسید هیومیک به قدرت یونی است. در واقع، انتظار می‌رود بخش اعظم یون مس در مقایسه با یون کادمیوم به صورت اختصاصی جذب شود.

سهم پیوند اختصاصی و غیراختصاصی کادمیوم توسط اسید هیومیک کودی در مقادیر pH و قدرت یونی مختلف در شکل ۲ ارائه شده است. همانطور که ملاحظه می‌شود در یک قدرت یونی معین با افزایش pH سهم کادمیوم پیوندی توسط گروه‌های فنولی افزایش می‌یابد. بعنوان مثال، اگر فعالیت کادمیوم را $10^{-5.5}$ مولار در نظر بگیریم مقدار کادمیوم پیوندی توسط گروه‌های فنولی در قدرت یونی ۰/۰۰۶ مولار در pH برابر ۵، ۷ و ۸.۶ به ترتیب برابر با $10^{-3.4}$ ، $10^{-2.3}$ و $10^{-1.52}$ مول بر کیلوگرم می‌باشد. در همین راستا و با شرایط یکسان مقدار کادمیوم پیوندی توسط گروه کربوکسیل در pH برابر ۵، ۷ و ۸/۶ به ترتیب برابر با $10^{-1.6}$ ، $10^{-1.29}$ و $10^{-1.35}$ مول بر کیلوگرم است. از آنجاییکه pK گروه کربوکسیل و فنولی به ترتیب برابر با ۴/۸ و ۱۰ است، انتظار می‌رود با افزایش pH قابلیت دسترسی سایت‌های فنولی افزایش یابد. همچنین نتایج نشان می‌دهد که کادمیوم پیوندی توسط اسید هیومیک کودی مورد مطالعه، بیشتر به صورت اختصاصی جذب شده است (بیش از ۸۵ درصد) (جدول ۱).

با افزایش قدرت یونی در یک pH معین درصد جذب اختصاصی کادمیوم توسط اسید هیومیک کودی (جذب کادمیوم توسط سایت‌های کربوکسیلیک و فنولی) تقریباً ثابت باقی ماند. در حالیکه جذب غیر اختصاصی کادمیوم توسط اسید هیومیک کودی (جذب الکتروستاتیکی در فاز دونن) کاهش یافت (جدول ۱). این نتایج گویای آن است که با استفاده از مدل‌های غیر تجربی (مدل VI و VII تیپینگ) و یا نیمه تجربی (مدل NICA-Donnan) در مقایسه با مدل‌های تجربی (فرنلیدج و لنگموئیر) پیوند اختصاصی جذب شونده معین توسط جاذب تحت تاثیر عوامل محیطی مانند قدرت یونی قرار نمی‌گیرد.



شکل ۱: جذب کادمیوم توسط اسید هیومیک کودی در مقادیر مختلف pH: علایم مربوط به داده‌های آزمایشگاهی و خطوط بیانگر نتایج حاصل از مدل NICA-Donnan می‌باشد (مربع توپر و خطوط ممتد مربوط به کمترین قدرت یونی و دایره توخالی و خطوط نقطه چین مربوط به بیشترین قدرت یونی است).



شکل ۲: مقایسه جذب کادمیوم توسط سایت‌های کربوکسیلیک، فنولی و فاز دونن اسید هیومیک کودی در pH و قدرت یونی مختلف

جدول ۱: مقادیر متوسط کادمیوم سایت‌های مختلف اسید هیومیک کودی

نوع اسید هیومیک	pH	قدرت یونی (mol/l)	-COOH (%)	-OH (%)	-Donnan (%)
اسید هیومیک کودی	۵	۰/۰۰۶	۸۳/۷	۱	۱۵/۳
اسید هیومیک کودی	۷	۰/۰۰۶	۸۴/۶	۸/۰۵	۷/۳۴
اسید هیومیک کودی	۸/۶	۰/۰۰۶	۵۸/۱۱	۳۷/۲۷	۴/۶۱
اسید هیومیک کودی	۵	۰/۰۲۵	۹۱	۱/۳	۷/۷
اسید هیومیک کودی	۷	۰/۰۲۵	۸۴/۵	۱۱/۳	۴/۲
اسید هیومیک کودی	۸/۶	۰/۰۲۵	۵۱/۳	۴۶/۴	۲/۳

منابع

- ملاعلی عباسیان، س. و توفیقی، ح. ۱۳۹۳. بررسی جذب کادمیوم توسط اسید هیومیک استخراج شده از خاک و کود هیومیکی بخش دوم: اثر قدرت یونی بر جذب کادمیوم و برازش مدل‌های مختلف بر ایزوترم‌های جذبی. مجله‌ی تحقیقات آب و خاک ایران، جلد ۴۵، شماره‌ی ۲، صفحه‌های ۲۳۱ تا ۲۴۱.
- Swift, R.S., 1996. Organic matter characterization. In: Sparks, D.L., et al., (Eds.), *Methods of Soil Analysis: Part 3. Chemical Methods*, SSSA Book Series 5. Soil Science Society of America, Madison, WI, pp. 1018–1020.
- Kinniburgh, David G.; Milne, Christopher J.; Benedetti, Marc F.; Pinheiro, Jose P.; Filius, Jeroen; Koopal, Luuk K.; van Riemsdij, Willem H. 1996. Metal ion binding by humic acid: application of the NICA-Donnan model. *Environmental Science and Technology*, 30 (5). 1687-1698.
- Wu, P.; Zhang Q.; Dai Y.; Zhu N.; Dang Z.; Li P.; Wu J. and Wang X. 2011. Adsorption of Cu(II), Cd(II) and Cr(III) ions from aqueous solutions on humic acid modified Ca-montmorillonite. *Geoderma* 164: 215-219.

Study of specific and nonspecific sorption of cadmium by purified fertilizer humic acid by using NICA-Donnan model

S. Mola ali abasiyan¹ and H. Towfighi²

¹Assistant Professor of University of Maragheh, ²Associate Professor of University of Tehran

Abstract

In this study, a Donnan-type model for nonspecific binding of electrolyte ions has been combined with the non-ideal competitive adsorption (NICA) model for specific binding to humic substances. The model considers site heterogeneity, non-ideality, multicomponent competition, and electrostatic interactions. The NICA-Donnan model predicted reasonably well the increase in Cd binding on changing from 0.025M Ca(NO₃)₂.4H₂O background electrolyte to 0.006M Ca(NO₃)₂.4H₂O and also the increase in Cd binding by rising pH. Results indicate the most of the cadmium binding by fertilizer humic acid is related to specific sorption (more than 85%). Increasing the ionic strength from 0.006M to about 0.025M leads to a significant decrease in Cd binding on carboxylic groups in compare with on phenolic groups. It can be related to prefer of calcium binding by carboxylic groups in comparison with phenolic groups.

Keywords: Ionic strength; pH; Donnan volume