

## بررسی تثبیت $Zn^{+2}$ توسط هیومیک اسید استخراج شده از خاک جنگلی آمل در pH های مختلف

علیرضا سردشتی و محسن علیدوست

زاهدان - دانشگاه سیستان و بلوچستان - گروه شیمی صندوق پستی ۹۸۱۲۵ - ۷۴ - Sardasht@hamoon.usb.ac.ir

### مقدمه

هیومیک اسید فاکتور مهم حاصلخیز کننده خاک محسوب می شود. این ماکرومولکول، جامد و نامحلول در آب والکل است. به موجب تحقیقاتی که در جهت شناسائی ساختمان آن صورت گرفته است دارای عوامل فعال اسیدی ضعیف کربوکسیل بنزوئیک و فنلی می باشد. وجود این عوامل باعث می شوند که هیومیک اسید به عنوان یک مبادله کننده کاتیونی عمل کند. این اسید از خاک جنگلی آمل پس از آماده سازی نمونه آزمایشگاهی به روش IHSS توسط  $M$   $NaOH$  و  $0.5$   $HCl$   $6$  زیر جو  $N_2$  استخراج و توسط  $HF$   $0.1$   $M$   $HCl$  و  $0.1$   $M$   $HCl$  خالص سازی شد.

انتخاب  $Zn$  بیشتر به این خاطر بوده که یک عنصر لازم جهت رشد طبیعی اغلب گیاهان می باشد. در این بررسی برای تثبیت  $Zn$  روی هیومیک اسید از روش تبادل یونی ناپیوسته ظرفی استفاده شد. و میزان روی جذب سطحی شده در  $pH = 7$  (یافتار استات/اسید استیک)  $1/148$   $mol/kg$  به دست آمد. ثابت تبادل کاتیونی برای غلظت اولیه  $4/8 \times 10^{-3}$   $mol/L$  از کاتیون روی با توسط جذب اتمی شعله ای معادل (۰/۱۱۹) محاسبه شد.

هیومیک اسید مانند یک غشاء بین خاک و گیاه برای رسانیدن کاتیون های مورد نیاز گیاهان طبق فرمول زیر عمل می کند. همچنین این اسید با داشتن عناصر حاصلخیز کننده مانند ازت در رشد گیاهان نیز مؤثر است. بنابراین خاک هایی که از هیومیک اسید بیشتری برخوردارند، حاصلخیز ترند.

خاک های جنگلی شمال ایران با رنگ قهوه ای تیره محتوی هوموس فراوانی می باشند. نوع هوموس خاک را از روی درجه انحلال آن در حلال های مختلف به خصوص قلیاهای قوی مانند  $NaOH$  می توان شناسایی کرد. اگر به محلولی که هوموس در آن حل شده است، اسید قوی اضافه کنیم قسمتی از آن مجدداً رسوب می کند. رسوب به دست آمده را هیومیک اسید می نامند که دارای گروه های کربوکسیل - بنزوئیک و فنلی می باشند [۱ و ۲]. قرار گرفتن این دو عامل در وضعیت اورتو روی حلقه بنزنی باعث می شود که هیومیک اسید علاوه بر انجام تبادل کاتیونی با ظرفیت بالا، کی لیت کننده خوبی نیز برای یون های فلزات سنگین محسوب شود.

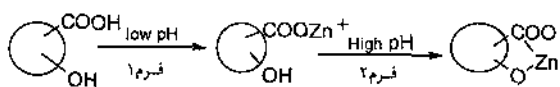
### مواد و روش ها

یک گرم هیومیک اسید خالص سازی شده از خاک های جنگلی آمل را با حجم های متفاوتی از محلول بافری  $Zn^{+2}$  (۵۰۰ ppm) در ارلن های درب دار ۲۰۰ میلی لیتری از جنس پلی اتیلن مخلوط کرده و با آب دوبار تقطیر به حجم رسانیده و جهت کامل شدن تبادل کاتیونی بین  $Zn^{+2}$  و سایت های هیومیک اسید، مخلوط را یک هفته توسط

همزن مغناطیسی با سرعت کم هم زده شدند. سپس فازهای جامد و مایع را توسط کاغذ صافی از هم جدا کرده و فاز جامد را با ۵ ml پرسولفات آمونیم اشباع و ۵ ml سولفوریک اسید ۱۸M در یک کپسول چینی مخلوط کرده و بمدت ۴ ساعت در دمای  $30.0^{\circ}C$  حرارت داده تا کلیه مواد آلی آن بخار شد. ماده یاقیمانده در کپسول، خاکستر  $ZnO$  می باشد. سپس محتویات کپسول چینی را با اسید کلریدریک غلیظ شسته و در یک بالن حجمی صد میلی لیتری با آب دوبار تقطیر به حجم رسانده شد. و به کمک روش جذب اتمی  $C_L$  (غلظت  $Zn^{+2}$  در فاز آبی) و سپس  $C_S$  (غلظت  $Zn^{+2}$  در فاز جامد اندازه گیری گردید [۶].

### نتایج و بحث

با توجه به محدودیتی که تشکیل رسوب هیدروکسید روی در  $pH$  بالاتر از ۷ ایجاد می کند، گروه فنلی نمی تواند با  $Zn^{+2}$  وارد واکنش شود و اگر وارد واکنش می شد شیب منحنی می بایست مساوی ۲ می شد، پس فرم کمپلکس ما در مراحل مختلف به صورت زیر است:



شکل ۱- مکانیسم تثبیت  $Zn^{+2}$  روی هیومیک اسید

ولی نتایج حاکی از شیب مساوی یک می باشد یعنی به ازای هر  $[Zn^{+2}]$  یک  $[H^+]$  مبادله می گردد (شکل ۱ فرم ۱).

ضریب توزیع در  $pH = 7$ ،  $10^3$  و ضریب توزیع حد هنگامی که  $C_L$  به سمت صفر میل کند  $10^5$  می باشد و میزان روی تثبیت شده در این  $pH$ ،  $1/148$   $mol/kg$  نسبت به مواد خشک است [۶ و ۷ و ۸]. برای یک غلظت اولیه از روی  $(Zn^{+2})$   $4/8 \times 10^{-3}$   $mol/L$  و  $0/119$   $K_{ex}$  = و عرض از مبدأ  $0/6402$  - و شیب خط  $0/7826$  محاسبه گردیده است.

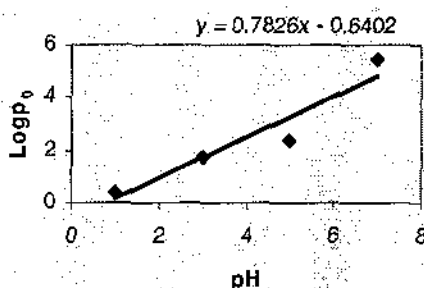
نتایج تفسیر  $K_{ex}$  ایزوترمهای تبادل کاتیونی (شکل ۳) نشان می دهد که مقادیر  $K_{ex}$  در غلظتهای متفاوت، کوچکتر از یک است پس عمل تبادل با گروه کربوکسیل بنزوئیک صورت می گیرد و متناسب با آفینیت یونی (affinity) کمتری نسبت به حالتی که تبادل با گروه فنلی صورت می گیرد زیرا کمپلکسهایی که گروه فنلی تشکیل می دهند به مراتب پایدارتر از کمپلکسهایی است که گروه کربوکسیل بنزوئیک با روی تشکیل می دهد.

از طرفی نتایج تثبیت  $Zn^{+2}$  توسط هیومیک اسید، استخراج شده از خاک های جنگلی گرگان و آمل نشان می دهد که چگالی گروه های

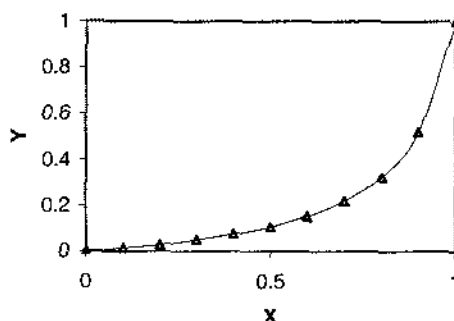
واکنش پذیر از یک خاک به خاک دیگر متفاوت است زیرا ظرفیت تبادل کاتیونی هیومیک اسید این خاکها با دارا بودن درصد کربن‌های متفاوت فرق می‌کند [۹].

جدول (۱) تغییرات لگاریتم ضریب توزیع حد و ضریب توزیع ماکزیم نسبت به pH برای غلظتهای مختلف از محلول آبی  $Zn^{2+}$  (تفسیر منحنی های توزیع محلول آبی  $mol/L \times 10^{-7}$  روی یک گرم هیومیک اسید خشک استخراج شده از خاک جنگلی آمل

$14/4 \times 10^{-7}$		$9/6 \times 10^{-7}$		$4/8 \times 10^{-7}$		غلظت اولیه (mol/L)
Log $p_{max}$	Log $p_0$	Log $p_{max}$	Log $p_0$	Log $p_{max}$	Log $p_0$	pH
-0.615	-0.568	0.114	0.1194	-0.4157	-0.4204	۱
1/1840	1/2763	1/3600	1/4537	1/6612	1/7524	۳
1/5851	1/8705	1/7612	2/0467	2/0623	2/3477	۵
1/9020	4/9627	2/0780	5/1387	2/3791	5/4398	۷
0.7826		0.7826		0.7826		شیب
-1/1173		-0.9412		-0.6402		عرض از صیء
-0.398		-0.596		-0.1193		$K_{ex}$



شکل (۲) تغییرات لگاریتم ضریب توزیع حد نسبت به pH برای تثبیت محلول آبی  $Zn^{2+}$  ( $7/7 \times 10^{-7} mol/L$ ) روی یک گرم هیومیک اسید خشک استخراج شده از خاک جنگلی آمل



شکل (۳) تغییرات ضریب یونی  $Zn^{+2}$  در فاز جامد (هیومیک اسید) نسبت به تغییرات ضریب یونی  $Zn^{+2}$  در فاز آبی برای غلظتهای مختلف اولیه  $Zn^{+2}$

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

(تفسیر ایزوترمهای تبادل یونی با قراردادن مقدار  $K_{ex}$  بدست آمده از شکل ۲ در معادله)

4- Matsuda. K and S. Ito. 1970. Adsorption strength of Zinc for soil humus; III relationship between stability constants of zinc humic and fulvic acid complexes and degree of humification soil Sci. Plant Nutr (Tokyo) 16: 1-10.

5- James F. Sutcliffe- Dennis A. Baker plants and mineral salts 2d ed Edward Arnoel (Ltd) -21-23; 1981.

منابع مورد استفاده

1- From F. and E. Bear. 1964. Ed. chemistry of the soil, ACS monograph series 160, p.216.

2- J.J. Mortvedet, P. M. 1972. Giordano and W. L. Lindsay, Eds, Micronutrients in agriculture, Amer. Soc. Agron, Madison, Wisconsin .

3- Sardashti, A. and M. Alidoost. 2005. 12<sup>th</sup> Seminar's of Crystallography and Mineralogy of Iran 2-3 Feb. Ahwaz, IRAN.