

NGHIÊN CỨU TƯƠNG TÁC CỦA AXIT HUMIC VỚI MỘT SỐ CATION KIM LOẠI BẰNG CÁC PHƯƠNG PHÁP CỰC PHỒ

GS. NGUYỄN ĐỨC HUỆ, PTS. NGUYỄN VIỆT HUYẾN,
GS. TỬ VỌNG NGHI, PHẠM NGỌC ĐÁN, ĐÀO THANH HÙNG

Axit humic và các humat kim loại là những hoạt chất có tác dụng tích cực đối với sự sinh trưởng phát triển của cây trồng và vật nuôi. Việc nghiên cứu hóa học của các hợp chất này nói chung và bản chất tương tác của axit humic với các cation kim loại nói riêng là vấn đề đang được các nhà nghiên cứu quan tâm, vì hiểu được bản chất của tương tác đó sẽ giúp cho việc giải thích hoạt tính sinh học của các humat và những vấn đề lý thuyết có liên quan.

Để nghiên cứu bản chất của tương tác này, nhiều tác giả sử dụng phương pháp cực phồ một chiều /1-3/. Tuy nhiên chỉ bằng phương pháp cực phồ một chiều các tác giả đó chưa khẳng định được những dự đoán của họ về sự tạo phức của axit humic với các cation kim loại. Để đóng góp vào việc nghiên cứu tương tác của axit humic với các cation kim loại, chúng tôi đã sử dụng cả phương pháp cực phồ xoay chiều hình sin là phương pháp cho khả năng nghiên cứu các chất không có hoạt tính điện hóa trên cực giọt thủy ngân, nghiên cứu khả năng bị hấp phụ của các chất. Sự kết hợp phương pháp cực phồ một chiều và xoay chiều giúp tìm hiểu sự tương tác của các cation kim loại và các tác nhân tạo phức với chúng dễ dàng hơn. Bằng phương pháp cực phồ xoay chiều đã nghiên cứu tính chất cực phồ của các cation kẽm, coban, niken, đồng (II) và (I) trong nền dung dịch amoniac có mặt axit humic để xét đoán về bản chất của tương tác của nó với các cation kể trên.

THỰC NGHIỆM

Dụng cụ và hóa chất

Máy cực phồ một chiều tự ghi OH-102 của hãng Raddeleki Hungari. Máy cực phồ xoay chiều hình sin GWP - 563 của CHDC Đức. Máy điều nhiệt U-3 của CHDC Đức. Cực giọt thủy ngân, cực calomen bão hòa, cực phụ trợ Pt, cực đáy thủy ngân

Dung dịch đệm (1): $\text{NH}_3 1\text{M} + \text{NH}_4\text{Cl} 1\text{M}$. Dung dịch đệm (2): $\text{NH}_3 1\text{M} + \text{NH}_4\text{Cl} 3\text{M}$. Dung dịch các cation kim loại nồng độ 10^{-3}M được điều chế từ các muối sunphat loại tinh khiết phân tích, pha trong dung dịch đệm (1) và dung dịch cation đồng (I) nồng độ $5 \cdot 10^{-4}\text{M}$ (dùng muối clorua) pha trong dung dịch đệm (2).

Dung dịch axit humic nồng độ 1 mg/ml pha trong dung dịch đệm (1) và 0,2 mg/ml pha trong dung dịch đệm (2), dùng cho trường hợp của đồng (I).

Đo cực phổ

Chuẩn bị dung dịch các cation kim loại: lấy 2ml dung dịch muối kim loại vào bình định mức dung tích 25ml (dung dịch đồng (I) chỉ lấy 1ml), thêm vào lượng nhỏ Na_2SO_3 khô để khử oxi, thêm dung dịch đệm amoniac (1) đến vạch mức

Ghi cực phổ dung dịch trên máy OH-102 trong khoảng thế từ 0 – 1,8V, độ nhạy $6.10^{-8}\text{A}/\text{độ chia}$, tốc độ phân cực 8 phút/400mm. Sau khi ghi cực phổ, xác định thế nửa sóng $E_{1/2}$ và đo dòng giới hạn.

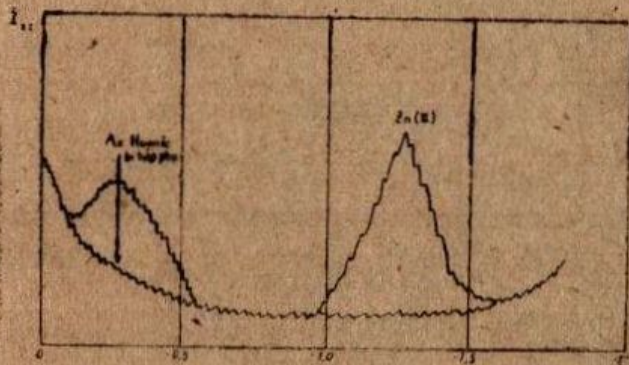
Ghi cực phổ dung dịch muối trong nền dung dịch đệm như trên nhưng có mặt axit humic. Axit humic được thêm vào 0,1 – 0,2ml dung dịch nồng độ 1mg/ml. Với ion Cu(I) thêm 1-2 ml axit humic nồng độ 0,2 mg/ml. Trường hợp thêm dần dung dịch axit humic vào, mỗi lần tăng 0,04mg/ml so với lần trước. Sau mỗi lần thêm axit lại ghi cực phổ trong các điều tương tự nhau

Sau khi nghiên cứu các đường cực phổ một chiều, tiến hành đo cực phổ xoay chiều hình sin cùng các dung dịch trên. Sau đó xác định thế pic và chiều cao của pic

KẾT QUẢ THỰC NGHIỆM

1. Sự phân tích logarit các sóng cực phổ một chiều của các cation kim loại Co(II), Ni(II), Zn(II), Cu(II), và Cu (I) trong môi trường dung dịch đệm amoniac có mặt axit humic cho thấy các sóng đó là các sóng bất thuận nghịch. Tuy nhiên các sóng đó là các sóng khuếch tán: chiều cao của sóng phụ thuộc tuyến tính với nồng độ ion kim loại trong dung dịch, phụ thuộc tuyến tính vào căn bậc hai bầu chứa thủy ngân, hệ số nhiệt độ của dòng giới hạn trong các trường hợp đều khoảng 1,7%/1 độ C.

2. Trên các phổ cực phổ xoay chiều thấy xuất hiện sự giảm dung tích lớp kép và pic của các ion kim loại. Axit humic không bị khử điện hóa, sự giảm dung tích lớp kép của nó chứng tỏ nó bị hấp phụ trên cực giọt thủy ngân. Hình 1 là đường cực phổ xoay chiều của trường hợp ion kẽm trong dung dịch đệm có chứa axit humic.



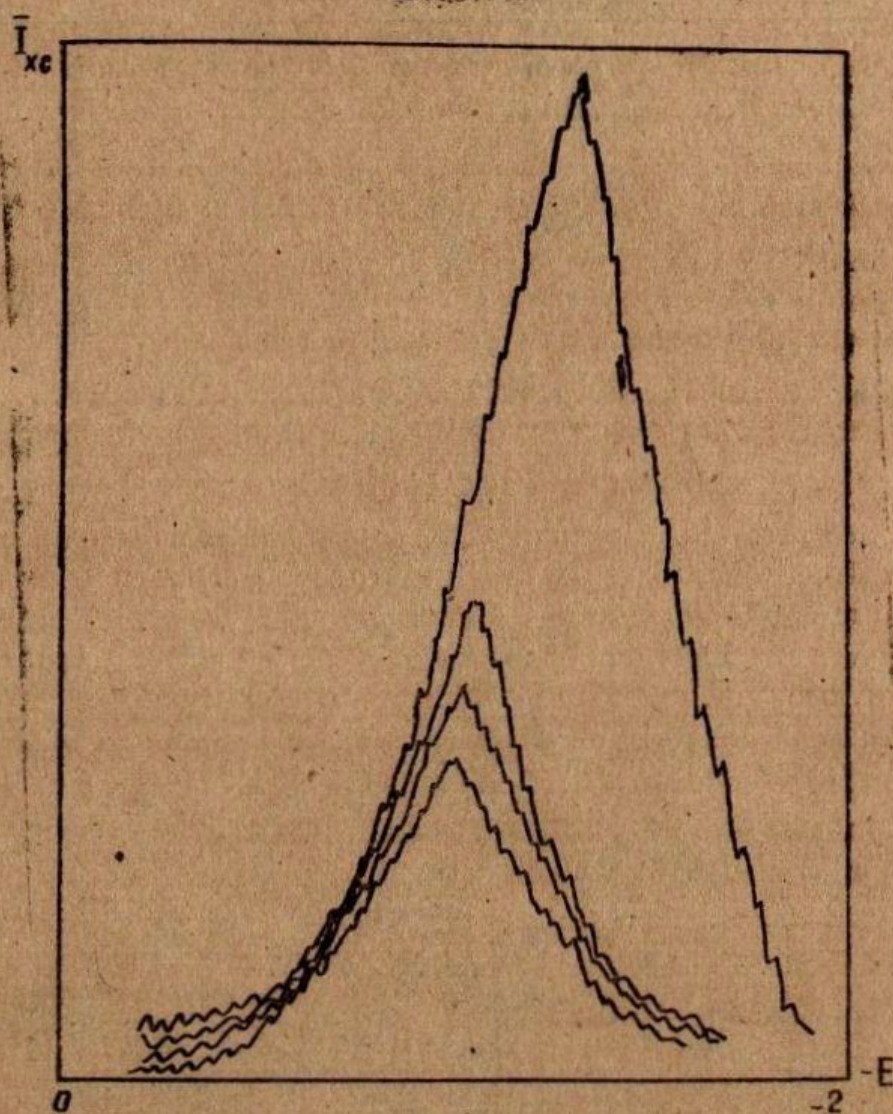
Hình 1 — Pic cực phổ xoay chiều của dung dịch chứa Zn(II) trong dung dịch đệm (1) chứa axit humic.

Khi thêm axit humic vào dung dịch chứa các cation kim loại thế pic của chúng bị chuyển dịch và chiều cao của pic bị giảm một cách đáng kể. Hình 2 thể hiện điều đó đối với ion kẽm.

Sự dịch chuyển thế pic khi thêm axit humic vào dung dịch các cation được ghi trong bảng sau:

Cation	Thế pic (V) trong hai nền		ΔE_{pic} , mV
	Dung dịch đệm (1)	Dung dịch đệm (1) + Axit humic	
Zn (II)	-1,44	-1,35	+90
Co (II)	-1,40	-1,45	-50
Ni (II)	-1,10	-1,00	+100
Cu (II)	-0,25 ; 0,54	-0,24 ; -0,53	-10
Cu (I)	-0,35	-0,375	-25

Sự dịch chuyển thế pic và sự làm giảm chiều cao của các pic của các cation kim loại khi có mặt axit humic có thể giúp ta suy ra rằng: axit humic đã tạo phức bền với các ion kim loại trong môi trường amoniac.



Hình 2 — Sự làm giảm chiều cao pic và sự dịch chuyển thế pic của ion kẽm trong nền dung dịch đậm amoniac khi có mặt axit humic

Hiện tượng tương tự thường thấy ở các ion kim loại khi có mặt các chất tạo phức khác nhau đã được nghiên cứu.

Kết quả cho thấy, khi có mặt axit humic một số ion (Zn , Ni , Cu^{2+}) bị khử ở thế dương hơn khi không có axit humic, các cation còn lại bị khử ở thế âm hơn. Điều này có thể được giải thích như sau: sự khử các cation kim loại khi có mặt axit humic xảy ra phức tạp không phải là sự khử thuận nghịch các ion phức. Phức kim loại có thể bị khử trực tiếp dưới dạng phức chưa phân li (trường hợp phức kẽm, niken và đồng hóa trị hai) và bị khử sau khi đã phân li (trường hợp của các ion coban và đồng hóa trị một).

Bản thân axit humic có bản chất và thành phần phức tạp, các quá trình cực phổ của các ion kim loại trong nền đã nghiên cứu khi có mặt axit humic lại là các quá trình điện hóa bất thuận nghịch và chắc chắn khá phức tạp, do đó chưa

thể dùng được các phương pháp này để xác định được thành phần và hằng số bền của các phức kim loại như vẫn thường có thể làm ở các phức kim loại đơn giản và tham gia các quá trình thuận nghịch khác. Vấn đề cần được nghiên cứu tiếp tục kết hợp với các phương pháp thích hợp khác.

KẾT LUẬN

Đã nghiên cứu tính chất cực phổ một chiều và xoay chiều hình sin của các cation kim loại đồng, kẽm, coban và niken trong nền amoniac có mặt axit humic. Các sóng cực phổ của các cation trên trong nền khảo sát tuy là các sóng bất thuận nghịch nhưng mang đầy đủ các đặc tính của các sóng khuếch tán. Sự chuyển dịch thế pic và sự giảm đáng kể chiều cao của pic các ion kim loại khi thêm axit humic vào dung dịch chứng tỏ rằng đã xảy ra sự tạo phức giữa axit humic với các ion kim loại đó.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Орлов Д.С., Ерошинева Н.Л. «Вестник моск. ун-та», сер. биол., №1, 98—104, (1967).
2. Орлов Д.С., «Гумусовые кислоты почв». Москва. МГУ, 1974.
3. Орлов Д.С., Воробьева Л.А., «Почвоведение», №7, 1969.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАЙМОДЕЙСТВИЯ ГУМИНОВОЙ КИСЛОТЫ С КАТИОНАМИ МЕТАЛЛОВ ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

Нгуен Дык Хое, Нгуен Вьет Хуен
Ты Вонг Нги, Фам Нгок Дан, Дао Тхан Тунг
РЕЗЮМЕ

Была изучена полярографическая характеристика (постояннотокковая и переменнотокковая) катионов Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} и Cu^{+1} в присутствии гуминовой кислоты.

На основе уменьшения \bar{I}_{pic} и смещения E_{pic} можно утвердить, что абсорбция гуминовой кислоты на Hg — электроде — хемсорбция, и взаимодействие гуминовой кислоты с этим катионами — комплексообразование.

STUDY OF CHARACTERISTICS OF REACTION BETWEEN HUMIC ACID AND CATIONS OF METALS BY POLAROGRAPHIC METHODS

Nguyễn Đức Huệ, Nguyễn Việt Huyền,
Tư vọng Nghi, Phạm Ngọc Đản, Đào Thanh Hùng

SUMMARY

The characteristics of D.C. and A.C. polarographies of the metal cations Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Cu^{1+} in the presence of humic acid were presented.

On the basis of diminution \bar{I}_{pic} and E_{pic} , we can affirm, that the absorption of humic acid on the Hg — electrode is chemisorption and the interaction of humic acid with these cations is complexation.

Bộ môn Hóa hữu cơ

Ngày nhận bài : 7-6-1985