

فصل اول

کلیات

پیشگفتار

شیمی تجزیه دانش ابداع و اصلاح روشهای شناسایی و اندازه گیری مواد با بهره گیری از اصول و قوانین شیمیایی و فیزیکی می باشد الکتروشیمی تجزیه ای، شاخه ای از این مجموعه ی وسیع می باشد که راههای تجزیه ای مبتنی بر فرایندهای الکتروشیمیایی را مورد بررسی قرار می دهد. گزینش پذیری واکنش های الکتروشیمیایی و دقت بالایی که با آن می توان پارامترهای مرتبط با این واکنشها را اندازه گرفت، روش های الکتروشیمیایی تجزیه را در ردیف حساس ترین و انتخابی ترین روش های تجزیه ای تشخیص و تعیین مقدار قرار می دهد. یکی از ویژگیهای کم نظیر روش های الکتروشیمیایی تجزیه، گستردگی دامنه آنهاست، بطوریکه علاوه بر کاربرد آنها بصورت روشهای مستقل، می توان از آنها برای آشکارسازی نتایج بسیاری از پدیده های فیزیکی و شیمیایی استفاده کرد.

در حال حاضر محدوده الکتروشیمی تجزیه از محدوده روش های کلاسیک فراتر رفته و روشهای جدیدتری که حاصل تلفیق اطلاعات الکتروشیمیایی با تکنولوژی مدرن الکترونیک است به میان آمده اند.

۱-۱- مواد هومیکی

مواد هومیکی یکی از بزرگترین ذخایر کربن در زمین هستند که مخلوطی پیچیده از مواد کلوئیدی به شکل قهوه ای یا قهوه ای تیره مقاوم در برابر تجزیه میکروبی می باشند [۱] که با تأثیر دراز مدت خود باعث بهبود ساختار خاک، افزایش تبادل کاتیونی، افزایش ظرفیت نگهداری آب و بهبود قدرت تامپونی می شوند [۲].

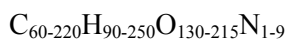
مواد هومیکی معیاری از حاصلخیزی خاک هستند زیرا علاوه بر تأمین ازت مورد نیاز گیاه، به لحاظ فیزیکی بهترین ساختمان را برای رشد گیاه در خاک فراهم می کند. خاک بدون مواد آلی و در رأس آنها مواد هومیکی یک محیط مرده بیش نیست. گیاهان معمولاً از مواد هومیکی برای دستیابی به عناصر مورد نیاز خود در فرم قابل استفاده که در کانی ها وجود دارد استفاده می کنند [۳،۴].

پایداری و دوام مواد هومیکی وابسته به ماده اصلی اولیه آن یعنی اسید هومیک و هیومین می باشد. اهمیت مواد هومیکی تنها به خاطر افزایش مواد آلی خاک نیست، بلکه به علت ایجاد شرایطی است که باعث

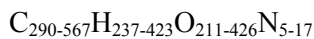
انجام کامل واکنش هومیفیکاسیون و به عبارتی تبدیل آن به اسید هومیک یا هیومین می‌شود. در فرایند هومیکی شدن مواد آلی، لیگنین می‌تواند تغییر شکل یافته و گروه‌های کربوکسیلی و فنلی را در ساختمان مواد هومیکی افزایش دهد.

وزن مولکولی اسید هومیک نواحی معتدل ۲۶۳۰۰-۷۷۶۰ می‌باشد. وزن مولکولی اسید فولویک نواحی معتدل ۱۵۲۰۰-۶۶۰ می‌باشد.

فرمول مولکولی بدست آمده برای مواد هومیکی منطقه ساراواک بصورت زیر است:



یک مثال از فرمول مولکولی برای مواد هومیکی نواحی معتدل نیز همانند زیر است [۵]:



۱-۱-۱- منشاء پیدایش مواد هومیکی

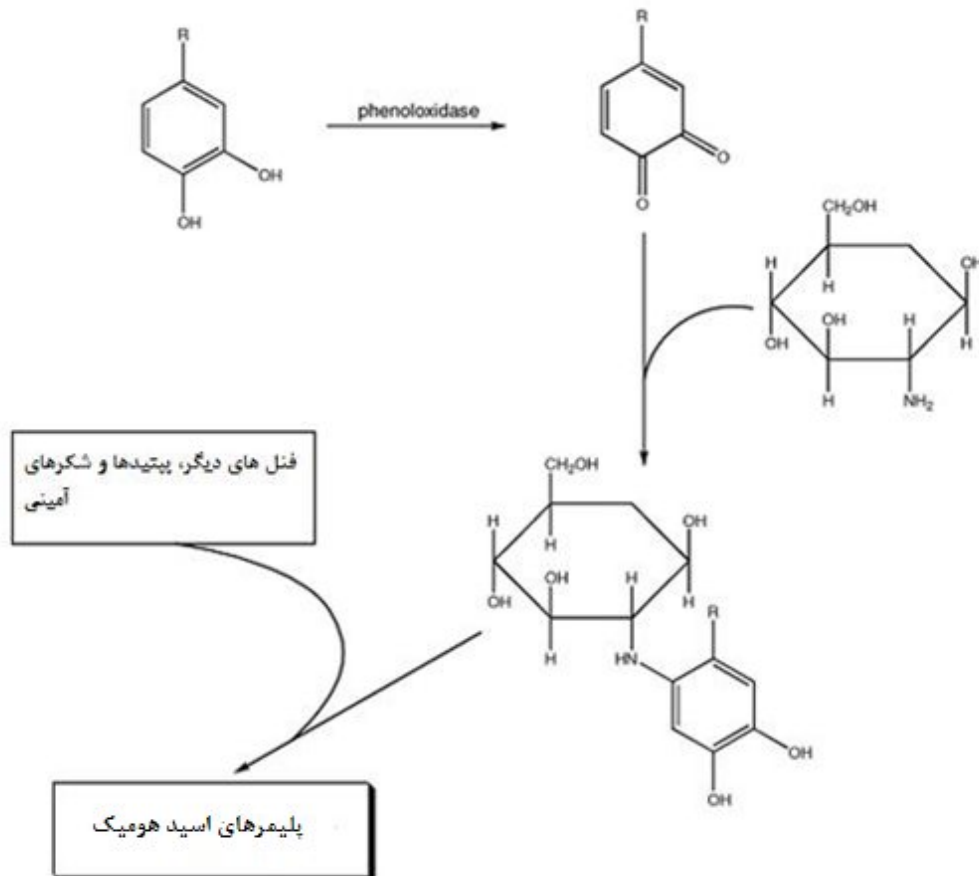
شکل‌گیری بیولوژیکی اسید هومیک احتمالاً نتیجه تأثیر باکتری‌ها و تأثیر شیمیایی آنها در بافت گیاهی و به دنبال آن واکنش پیچیده‌ای چون پلیمریزاسیون پلی‌فنل‌ها موجود در بافت گیاهان می‌باشد. تراکم آنها را با آمینو اسیدها، متابولیسم بوسیله میکروارگانیسم‌های موجود در خاک منجر به کمپلکس شدن با سزکوئی اکسیدها و سیلیکات‌ها می‌شود [۶، ۷]. برای سال‌های متمادی فلايگ^۱ از این فرضیه دفاع کرد که لیگنین گیاهان منبع اصلی اسید هومیک موجود در خاک می‌باشد. بر اساس طرح او که داده‌های آزمایشگاهی زیادی برای اثبات آن وجود دارد، لیگنین از حالت پلیمر در آمده، متیل زدایی شده، اکسید شد و با یک آمینو اسید برای شکل‌گیری یک پلیمر غیر همگن ادغام شد. نظریه‌های متفاوتی درباره شکل‌گیری مواد هومیکی مطرح شده است که مهمترین آنها را تئوری پکتین، تئوری پلی‌فنل، تئوری کربوهیدرات، تراکم قند - آمین و تئوری لیگنین [۸، ۹] هستند. نمایی از تئوری پلی‌فنل در شکل (۱-۱) آمده است.

بر اساس تئوری تراکم قند - آمین، مواد هومیکی از مواد غیر لیگنین مانند گیاهان فاقد لیگنین ساخته شد و لیگنین چندان نقشی در شکل‌گیری آنها ندارد. واکنش‌های تراکمی باعث تسریع این فرایند می‌شود. از طرفی مکانیسم شکل‌گیری مواد هومیکی، بخصوص اسید هومیک قویاً تحت تأثیر نیروهای بین مولکولی (آب دوست، آب‌گریز، یونی و دهنده - گیرنده) و شرایط جغرافیایی - اقلیمی - بیولوژیکی است.

1 . flyg

پرطرفدارترین تئوری، تئوری لگنین است که بیان می‌کند، فنلها نقش کلیدی فرایند را دارند، اما این

لیگنین است که در این میان نقش اصلی را بازی می‌کند [۱۰].



شکل ۱-۱. پلیمریزاسیون اکسایشی مشتقات فنلی دارای واحدهای قندی آمین دار [۱۱].

استونسون^۱ در کتابی تحت عنوان "شیمی هوموس" راه‌های تشکیل مواد هوموسی را بطور مفصل تری توضیح داده است [۱۲]. کریمیان^۲ نیز در کتاب "مبانی شیمی خاک" فرایندی برای تشکیل هوموس ارائه داده است [۱۳]. در واقع هومیفیکاسیون یک پروسه تاریخی و پیوسته است و فرایندی پیچیده است که ایده آن اولین بار در سال ۱۹۵۵ توسط میلر^۳ داده شد. این فرایند می‌تواند توسط مواد قلیایی تشدید شود [۱۴]. هوموس خاک یک سیستم دینامیکی از فعالیت شیمیائی ترکیبات بجا مانده از قبل است [۱۵]. در واقع هومیفیکاسیون یک تحول فیزیکی - شیمیایی - میکروبیولوژیکی است که روی بیو مولکولهای خاک صورت می‌پذیرد [۱۶].

- 1 . Stenvenson
- 2 . Karimian
- 3 . Marley

۱-۱-۲- استخراج مواد هومیکی

۱-۱-۲-۱- استخراج اسید فولویک

- ابتدا آب مورد نظر را با یک فیلتر غشایی پلیمری یا نقره ای ۰/۴۵ میکرو متری صاف می‌کنیم.
- pH را به وسیله HCl به ۲ می‌رسانیم.
- نمونه را برای بدست آوردن اسید هومیک و اسید فولویک از ستون رزین XAD-8 عبور داده.
- FA^۱ و HA^۲ را با سود ۰/۱ مولار در جهت برگشت می‌شوئیم. برای جلوگیری از اکسیداسیون HS محلول را سریعاً با HCl اسیدی می‌کنیم.
- محلول را روی یک ستون XAD-8 کوچکتر دوباره تغلیظ می‌کنیم. با سود شسته و اسیدی می‌کنیم. محلول شستشو باید شامل بیش از ۵۰۰ میلی گرم بر لیتر کربن باشد.
- pH را با HCl به ۱ می‌رسانیم. برای جدا کردن HA از اجزای FA محلول را سانتریفوژ کرده. HA را تا جایی که به تست AgNO₃ برای کلر جواب منفی دهد با آب می‌شوئیم. برای حل کردن HA آنرا با مقدار کافی از سود ۰/۱ مولار قلیایی می‌کنیم. سپس محلول را از یک ستون اسیدی قوی عبور می‌دهیم.
- اجزای FA را با سود به pH=۲ می‌رسانیم و اجزای FA را روی رزین XAD-8 باز جذب می‌کنیم سپس با حجم معینی از آب مقطر برای برطرف کردن نمک آنرا می‌شوئیم.
- سپس در جهت عکس ستون را با سود ۱/۱ مولار می‌شوئیم.
- سریعاً اسید فولویک شسته شده را از رزین مبادله کننده کاتیون و اشباع از هیدروژن می‌گذرانیم. محلول سود را از رزین بالا گذرانده و تکرار می‌کنیم تا جایی که نیتروژن به کمتر از ۱ میلی گرم بر لیتر برسد.
- نمونه ها را جهت نگهداری منجمد می‌کنیم [۱۷].

۱-۱-۲-۱- استخراج اسید هومیک از خاک

- خواص اسید هومیک ممکن است با نوع خاک و شیوه استخراج تغییر کند [۱۸].
- جوهانی^۳ و همکارانش موفق شدند تا حدودی اسید هومیک را در محیط آبی توسط نوعی روش الکتروفورز با موفقیت استخراج نمایند [۱۹].

1 . Fuluvic Acid
2 . Humic Acid
3. Lead Johani

از قدیم علت تفاوت اسید هومیک های استخراج شده را روش های مختلف استخراج می دانستند و به همین دلیل روش های استخراج اسید هومیک توسعه یافتند.

به اعتقاد استون^۱ یک استخراج ایده آل باید فاکتورهای زیر را دارا باشد [۲۰].

- در سطح بین المللی قابل اجرا برای همه خاک ها باشد.
- منجر به جداسازی مواد پایدار و غیر قابل تغییر شود.
- مقدار کم ماده جدا استخراج شده نماینده وزن مولکولی میانگین کل توده باشد.

امروزه روش های متعددی برای استخراج توسط محققین بکار گرفته می شود که به طور فهرست وار پاره ای از آن ها در زیر آمده است:

۱- استخراج با مواد قلیائی

۲- استخراج کننده های ضعیف

۳- فرمیک اسید

۴- حلال های آلی

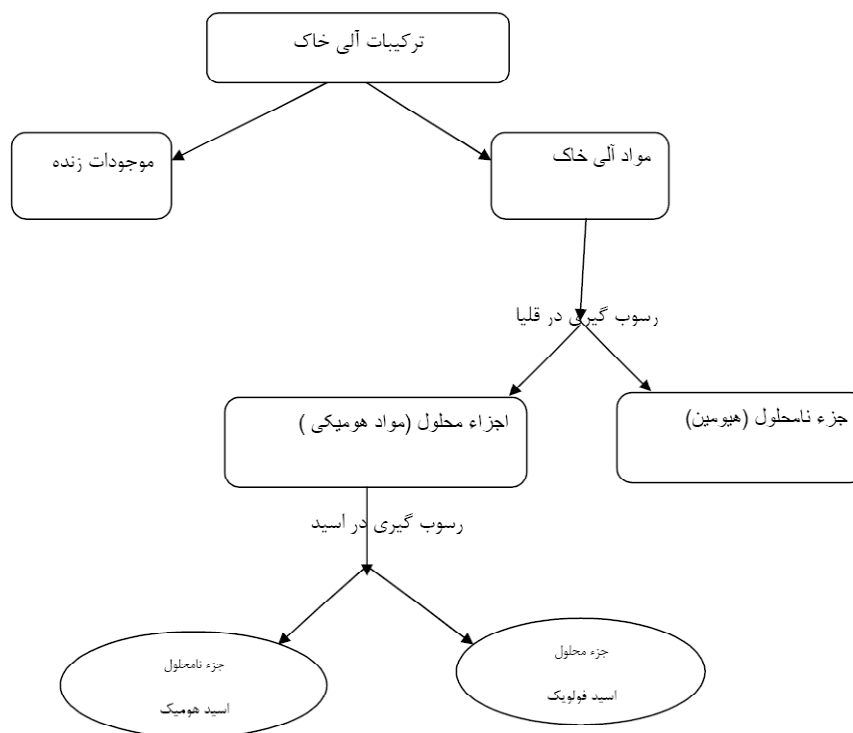
۱-۱-۳- انواع مواد هومیکی

دسته بندی مواد هومیکی خاک بر اساس چندین ویژگی ممکن است صورت پذیرد. بهترین و گسترده ترین روش دسته بندی بر اساس حلالیت مواد در قلیاهای قوی و سپس اسیدی کردن محیط می باشد. که در شکل (۱-۲) نمای کلی این تقسیم بندی آورده شده است.

در این شرایط ترکیبات زیر ممکن است قابل جدا سازی باشند [۲۳]:

- ۱- هیومین: باقیمانده گیاهی غیر قابل استخراج.
- ۲- اسید هومیک: ماده محلول در مواد قلیائی که با اسیدی کردن محیط رسوب می کند.
- ۳- اسید فولویک: ماده محلول در قلیائی که با اسیدی کردن محیط رسوب نمی کند.
- ۴- اسید هماتومالونیک: که در الکل حل می شود.

1. Stevenson



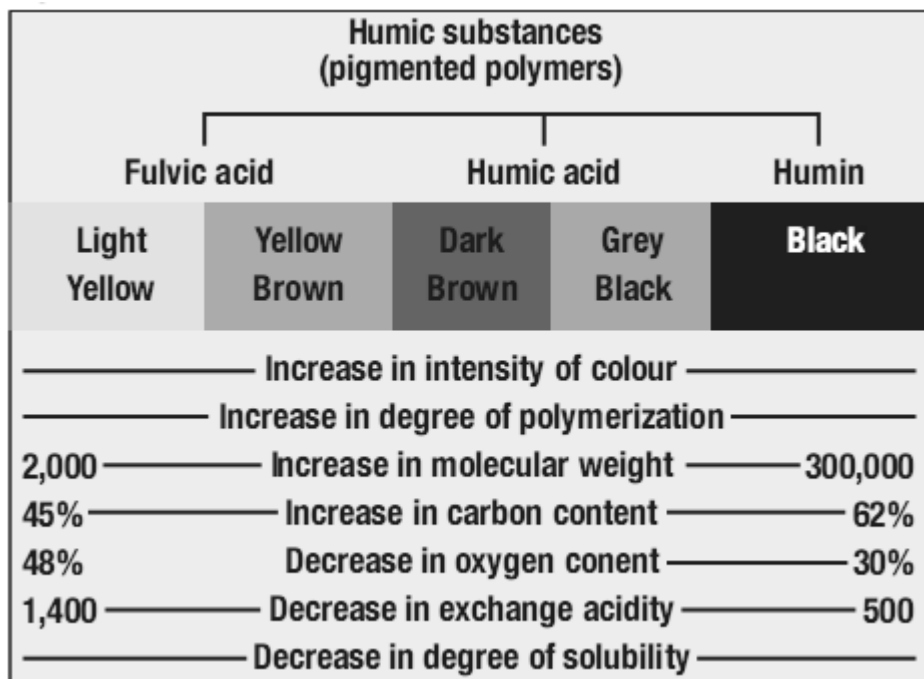
شکل ۱-۲. تقسیم بندی مواد آلی خاک بر اساس حالیت آنها در حلالهای مختلف [۲۱].

وزن مولکولی مواد هومیکی از چند صد گرم بر مول برای اسید فولویک تا ده هزار گرم بر مول برای اسید هومیک و هیومین متغیر است. درصد قابل توجهی از وزن مولکولی آن را گروه‌های عاملی که اغلب اکسیژن دارند تشکیل داده‌اند. عناصر اصلی مواد هومیکی شامل ۴۵ تا ۵۵ درصد کربن، ۳۰ تا ۳۵ درصد اکسیژن، ۳ تا ۶ درصد هیدروژن، ۱ تا ۵ درصد نیتروژن و حدود ۱ درصد گوگرد هستند [۲۲].

ترتیب مواد هومیکی از لحاظ تیرگی و رنگ، درجه پلیمریزاسیون، جرم مولکولی، مقدار کربن و مقدار اکسیژن به شکل زیر است:

هیومین (سیاه) < اسید هومیک (خاکستری) < اسید هومیک (قهوه ای) < اسید فولویک (زرد قهوه ای) < اسید فولویک (زرد روشن)

و این توالی در شکل (۱-۳) به صورت شماتیکی آمده است.



شکل ۱-۳. رابطه بین مواد هومیکی مختلف [۲۳].

لازم به ذکر است خصوصیات چگونگی حلالیت و قدرت اسیدی آنها عکس این روال است. اسید هومیک از مهم ترین مواد هومیکی قابل حل در قلیاها و نامحلول در اسیدها می باشد. طبق نظریه کونونوا^۱ هرچه ساختمان حلقوی آروماتیک در مولکول اسید بزرگ تر باشد مقاومت آن در برابر الکترولیت های خاک کاهش می یابد. دو نوع اسید هومیک وجود دارد:

اسید هومیک قهوه ای: در تورب مشاهده شده و میل ترکیبی آن با الکترولیت فوق العاده کم است. این نوع در مقایسه با اسید هومیک خاکستری دارای ازت کمتری است.

اسید هومیک خاکستری: در خاک وجود دارد و میل ترکیبی زیادی به الکترولیت ها دارد [۲۴، ۲۵].

اختلاف ساختمانی مواد هومیکی باعث اختلاف در خواص فیزیکی و شیمیایی آنها می شود. تعیین خواص مخلوط پیچیده ای چون اسید هومیک یکی از مسائل بغرنج مواد هومیکی است. با ابداع و توسعه روش های تجزیه، روز به روز به ساختمان واقعی این مواد نزدیک تر می شویم. از مدل های پیشنهادی بافال^۲ [۲۵] و استونسون [۲۳] گرفته تا مدل های جدیدی که اخیراً توسط شولت^۳ [۲۶]، کوچاوینسکی^۴ [۲۷] و

1. Kononova
2. Buffle
3. Schulten
4. Kujawinski

استنسون^۱ [۲۸] ارائه شده همگی اسید هومیک را یک ماکرو مولکول و پلیمری با وزن مولکولی زیاد فرض می-کردند. ظرفیت تبادل کاتیونی مواد آلی خاک محلول وجود اسید هومیک و اسید فولویک است. هر چه محیط قلیایی تر باشد این دو اسید فعالیت تبدالی بیشتری خواهند داشت. و همین سبب ظرفیت تبدالی اسید هومیک در خاک ها می باشد [۲۹].

۱-۱-۴- خواص ردوکس مواد هومیکی

مواد هومیکی ماکرومولکولهای پیچیده چند عاملی هستند که شامل گروه های عاملی مختلف اسیدی اساسا، کربوکسیل بنزوئیک و فنولی می باشند، از آنجا که گروه های عاملی دیگر (گروه های ایمیدی، آمین های نوع دوم و سوم و یا حتی گروه های اسیدسولفونیک) کمتر هستند از اهمیت کمتری برخوردارند [۳۰، ۳۱]. مواد هومیکی در واکنشهای متنوعی از انتقال الکترون شرکت می کنند اما خواص ردوکس اساسی آنها، مثل پتانسیل الکترودی فرمال و ظرفیت اکسیداسیون، به روشنی مشخص نشده اند [۳۲]. مواد هومیکی فعال ردوکس می باشند [۳۳]. مطالعات پلاروگرافی، دیدگاههای متفاوتی را با توجه به حضور یا عدم حضور موج کاهش مربوط به اسید فولویک یا اسید هومیک ایجاد کرده است. مواد هومیکی به عنوان ترکیبات فعال ردوکس در محیط اطراف وجود دارند.

مدارک بدست آمده در سالهای اخیر، نشان می دهند که HS^2 و نیمه های کینونی می توانند یک نقش مهم به عنوان حامل های الکترون در واکنش های ردوکس میکروبی آلوده کننده های زیستی بازی کنند [۳۴]. پتانسیلهای احیای اسید فولویک و اسید هومیک به عوامل زیر بستگی دارد:

۱- pH

۲- قدرت یونی

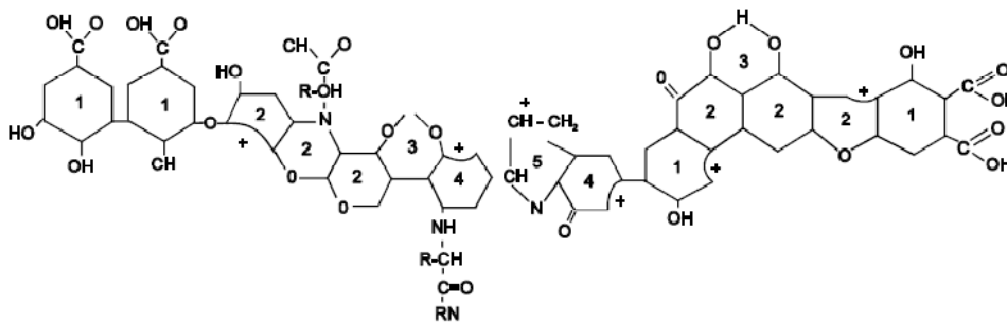
۳- نوع هومات استفاده شده

رنج تغییرات پتانسیل احیای اسید هومیک از ۱۴۰-۶۰ میلی ولت در ضمن افزایش کاتیونهای دو ظرفیتی می-باشد و در ضمن افزایش کاتیونهای یک ظرفیتی تغییری مشاهده نمی شود. اسید فولویک و اسید هومیک می توانند به عنوان عاملهای کاهنده برای بسیاری از ترکیبات فلزی بکار روند [۳۵].

-
1. Stevenson
 - 2 . Humic Substances

۱-۴-۱-۱- اکسایش اسید هومیک

اکسیداسیون با عوامل مختلف مشخص می‌کند که حضور محصولاتی چون اسیدهای فنلی، اسیدهای بنزین پلی کربوکسیلیک، آنتراکینون و تعداد دیگری از ترکیبات آلیفاتیک (به جز اسیدهای کربوکسیلیک) موجود در ساختمان اسید هومیک کمتر از ۵ درصد است [۳۶،۳۷]. در شکل (۱-۴) نمایی از مولکول اسید هومیک اکسید شده را نشان می‌دهد که نقاط دارای بار مثبت، نقاط اکسید شده هستند و این پیوندهای شکسته شده نقاطی برای جذب ترکیبات موثر، مثل ویتامین‌ها هستند.



شکل ۱-۴. ساختار اسید هومیک اکسید شده [۳۸].

اگرچه مخلوط اسیدی محصولات در بعضی موارد تا ۳۰ درصد کاهش می‌یابد این مواد نشان می‌دهد که اسیدهای کربوکسیلیک و آروماتیک و فنل‌ها برای تشکیل یک پلیمر آروماتیک جمع شده‌اند. مقادیر ناچیز محصولات نهایی تا حدی نشان‌دهنده رفتار آروماتیکی در پلیمر اصلی می‌باشد.

۱-۴-۲- کاهش اسید هومیک

برای یک پلی فنلی طبیعی، احیاء بهترین روش برای حفظ گروه عاملی فنلی می‌باشد. براگ^۱ در سال ۱۹۶۳ با استفاده از ملغمه سدیم موفق شد که ترکیبات فنلی تشکیل دهنده ۳۰ الی ۳۵ درصد ماده اصلی اسید هومیک را جزء به جزء جدا کند. همچنین تعدادی از مشتقات کاتکول و رزورسینول در مخلوط فنل ها و اسیدهای فنلیک بوسیله کروماتوگرافی کاغذی جدا سازی و شناسایی شده اند. ساختار این فنل ها توسط کافین^۲، دلانگ^۳ و جکاب^۴ ثابت شده است. هر سه اگر چه مستقل از یکدیگرند بر روی پذیرش - ب اسید هومیک خاک کار کرده اند اما به گونه ای مشابه زودتر از استرلینگ^۵ به نتیجه رسیده اند [۳۹]. فلک^۶ در روش جدید موفق شد با هیدروژناسیون کاتولن در دمای ۳۰۰ درجه سانتی گراد روند های قابل حل در اتر را با بهره ۶۵٪ تولید کند [۳۹].

۱-۴-۳- تئوری پتانسیلهای مخلوط

اگر چه اصول مورد استفاده در تئوری پتانسیل مخلوط قبل از ۱۹۰۰ وجود داشته اند، ولی اولین کاربرد رسمی این تئوری به واگنر^۷ و تراود^۸ در سال ۱۹۳۸ نسبت داده شده است [۴۰]. تئوری پتانسیل مخلوط براساس دو اصل ساده قرار دارد:

۱. هر واکنش الکتروشیمیایی را می توان به دو یا چند واکنش جزئی اکسیداسیون و احیا تقسیم نمود.

۲. در مرحله واکنش الکتروشیمیایی نمی توان تجمعی از بارهای الکتریکی را داشت.

اصل اول نشان دهنده آن است که واکنشهای الکتروشیمیایی مستقل بر دو یا چند واکنش جزئی اکسایش و کاهش هستند. اصل دوم صرفاً بیان دیگری از بیان قانون بقای بار الکتریکی است [۴۱].

در اندازه گیری پتانسیل مخلوط چند کوپل ردوکس، پتانسیلهای مختلفی دارند که امکان همراهی در یک سطح الکتروود را دارند. بنابراین پتانسیل مخلوط پتانسیل الکتروودی است که مجموع جریانهای آندی و کاتدی

-
1. Bragg
 2. Kafin
 3. De Lange
 4. Jacob
 5. Stirling
 6. Felbeck
 7. Wagner
 8. Traud

چند جزء حاصل از این سیستم های ردوکس برابر صفر باشد. پتانسیل مخلوط علاوه بر پتانسیل حالت پایا نمایانگر پتانسیل تعادلی نیز می باشد و بوسیله معادله نرنست مشخص نمی شود. در مورد مواد هومیکی پتانسیل مخلوط ممکن است مربوط به بسیاری از پتانسیلهای وابسته باشد. اطلاعات خیلی مفیدتری درباره طبیعت آنالیت تهیه شده که عبارتند از:

- ۱- کم و بیش برهم کنش مستقیم بین آنالیت و الکتروود کمکی وجود دارد.
- ۲- تغییر در این برهم کنش وابسته به مقدار تیتراژ اضافه شده است [۳۴].

۱-۱-۴-۴-رفتار ردوکس مخلوطهای ترکیبی

قابلیت مدلسازی تیتراسیون فری سیانید اسید هومیک با همان در مخلوط ترکیبی فنلی اهمیت دارد. با این حال ذکر می کنیم که ترکیب بندی مخلوط نقش بازی می کند. که مخلوطهای ۴ و ۵ جزئی دارای فنلهای هیدروکینونی و غیرکینونی عمده هستند. هیدروکینونها به تنهایی شدیداً واکنش پذیر هستند و تیتراسیون آنها در $pH=9$ یک نتیجه استوکیومتری ارائه نمی دهد. برعکس تک تک فنلهای غیرکینونی، مخلوطهای فنلها و هیدروکینونها می توانند بصورت کمی در $pH=9$ تیتراژ شوند [۳۴].

۱-۱-۴-۵- ظرفیت های کاهش

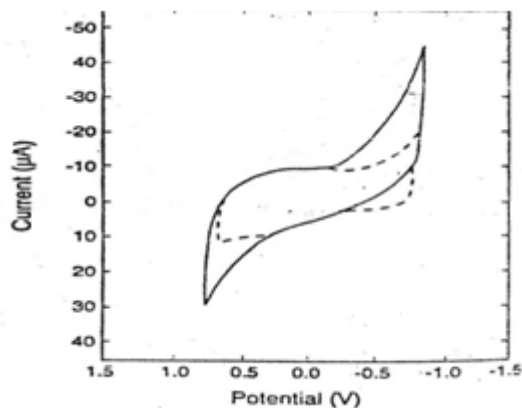
اکسیدانهای معمول استفاده شده برای اندازه گیری ظرفیت های انتقال الکترون سیترات آهن [۴۲]، پتاسیم هگزا سیانو فرات [۴۳] و محلول ید [۳۴] می باشند، که پتانسیلهای استاندارد الکترونی برای کاهش به ترتیب $+0.309$ ، $+0.360$ و $+0.985$ ولت می باشند.

آقای مک کارتی با استفاده از فری سیانید به عنوان عامل اکسنده انجام داد. در اینجا غلظت محلولهای فری سیانید و اسید هومیک به ترتیب 0.5 mM و 100 mg/l بود. مقادیر به دست آمده طبق معادله زیر برای محاسبه ظرفیت کاهش مواد هومیکی استفاده شدند.

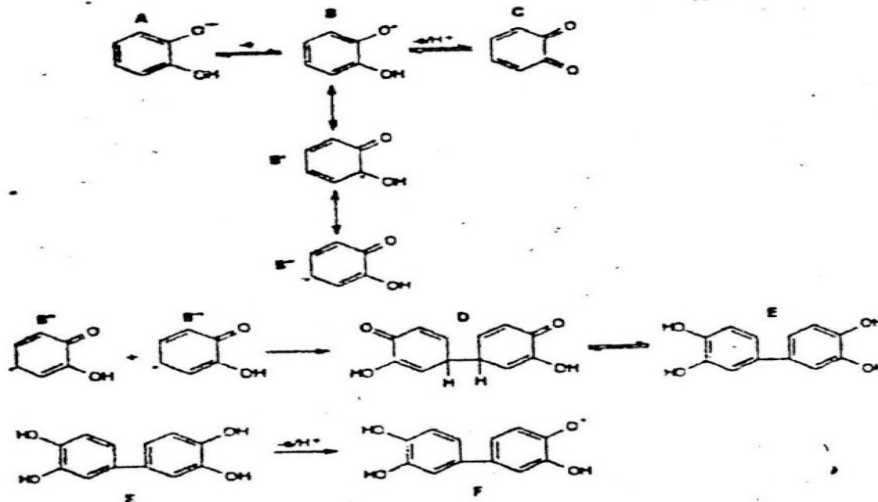
$$\text{reducing capacity (mmol/g)} = \frac{\Delta C(K_3Fe(CN)_6)}{C_{HS}} \quad (1-1)$$

$\Delta C(K_3Fe(CN)_6)$ کاهش غلظت فری سیانید پتاسیم $mmol/l$ و C_{HS} غلظت HS بر حسب g/l می باشند.

آقای مک کارتی^۱ ۱/۷۳ meq/g را در pH=۹ بدست آورد که ولتاموگرام آن در شکل (۵-۱) آمده است. مقادیر تعیین شده از چندین آزمایش در pH=۹ بین ۱/۵۸ meq/g تا ۱/۷۳ گزارش شد. یک مقدار ۵/۵ meq/g از تیتراسیون در pH=۱۱ بدست آمده بود.



شکل ۵-۱. ولتاموگرام چرخه ای اسید هومیک ۳ g/L در pH=۹



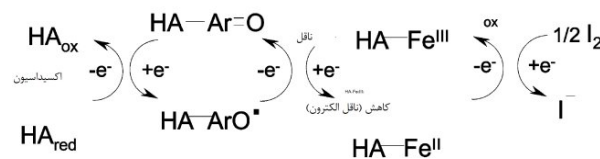
شکل ۶-۱. مکانیسم پیشنهادی برای کوپل شدن اکسایشی فنولها

به این دلیل که اسید هومیک دارای ساختارهای آلیفاتیک و شبه کربوهیدرات است که می توانند بوسیله فری سیانید پتاسیم در pH=۱۱ ولی نه در pH=۹ اکسید شوند و به خاطر واکنشهای پیچیده تر فنلها در مقادیر pH بالاتر، تیتراسیون در pH=۹ تخمین کمی تری از ظرفیت احیای اسید هومیک به دست می دهد [۴۵،۴۴] که مکانیسم آنرا در شکل (۶-۱) مشاهده می کنیم.

1. MacCarthy

۱-۲- مطالعات انجام شده در زمینه خواص ردوکس مواد هومیکی

وایزر^۱ (۱۹۶۴)، هلبرن^۲ و مک کارتی (۱۹۹۴)، و متیسن^۳ (۱۹۹۴) تیتراسیونهای پی در پیوسته را برای اسید هیومیک در محلول آبی انجام دادند، در حالی که زیلاگی^۴ (۱۹۷۳) و استبرگ^۵ و شیرشوا^۶ (۱۹۹۷) تیتراسیونهای غیر پیوسته را برای مطالعه خواص ردوکس اسید هومیک انجام دادند [۵۰، ۴۹، ۴۸، ۴۷، ۴۶].
تنها متیسن در سال ۱۹۹۴ روش تیتراسیون مداوم را استفاده کرد و $E=0.1665$ ولت را برای یک اسید هومیک تهیه شده به وسیله خود اکسیداسیون هیدروکینون گزارش کرد.



شکل ۱-۷. مکانیسم پیشنهادی برای انتقال الکترون در اکسیداسیون اسید هومیک با $I_2(aq)$

زیلاگی (۱۹۷۱) و اسکات^۷ کاهش سریع $Fe(III)$ به وسیله اسید هومیک را کشف کردند و همانگونه که در شکل (۱-۵) آمده است، پیشنهاد کردند که آهن به طور قوی با ساختمان اسید هومیک ترکیب پیچیده ای تشکیل می‌دهد و می‌تواند منبع اصلی ظرفیت اکسیداسیون باشد در واکنش اسید هومیک با HCl 10 mol/m^3 تنها حدود ۱۶٪ از آهن خارج می‌گردد [۴۴].

لاولی^۸ در سال ۱۹۹۶ اذعان داشت که مواد هومیکی می‌توانند به عنوان حاملهای الکترونی بین میکروارگانیسم‌ها و اکسیدهای آهن (III) یا آهن سنگ معدن خاک رس عمل کنند [۵۱].

اسکات براساس مشاهده افزایش غلظت رادیکال آزاد اعلام کرد نیمه های کینون در مواد هومیکی تعدیلگرهای واکنش های انتقال الکترون بین میکرو اورگانیزم ها و $Fe(III)$ هستند [۵۲]. نوین^۹ و لاولی اخیرا اخیرا بیان کردند که این تعدیل کننده های آبی ممکن است در واقع به طور میکروبی یا زیستی تولید شوند [۵۳].

1. Visser
2. Helburn
3. Matthiessen
4. Szilágyi
5. Osterberg
6. Shirshova
7. Scott
8. Lovley
9. Nevin

آقای پینهیرو^۱ در سال ۱۹۹۵ ویژگیهای پلاروگرافی و پتانسیومتری برای سیستمهای کادمیم- اسید هومیک را مقایسه کرد.

در اینجا از سه روش پلاروگرافی پالسی نرمال، تفاضلی و برگشتی استفاده شد. یک روش ایده ال روشی است که در پاسخ به فلز گزینش پذیر است. آزمایش های پلاروگرافی با بکارگیری یک سیستم اتولب انجام می- شود که به یک اهم متر و یک کامپیوتر شخصی با به کار گیری نرم افزار GPES 3.1 مجهز است. الکترودها: الکتروود کار الکتروود قطره جیوه است. الکتروود رفرنس کالومل است و سیم پلاتین نیز الکتروود شمارنده است.

الکتروود ویژه کادمیم (مدل اورپون ۹۴-۹۸) و یک سیم ریز طلا ترکیب شده با الکتروود pH به یک pH متر چند تایی بسته می شود.

الکتروود رفرنس برای اندازه گیری های پلاروگرافی یکسان می باشد.

نتایج، خصوصیات مشابهی برای یک سیستم کادمیم- اسید هومیک برای pH کمتر از ۵ می دهد، در حدود یک خطای ۰/۲ بهترین توافق با نتایج پتانسیومتری برای پلاروگرافی پالسی برگشتی می باشد زیرا این روش حداقل تأثیر را بوسیله جذب سطحی اسید هومیک بر روی الکتروود جیوه دارد و در حضور سیستمهای چند عاملی اثر نا همگنی اندکی افزایش می یابد. برای مقادیر pH بالاتر اسید هومیک از هم گسسته شده منجر به یک اختلاف بزرگتری بین نتایج پلاروگرافی شده [۵۴].

آقای فلاویا^۲ رفتار الکتروشیمیایی پنتا کلرو فنول^۳ را با ولتامتری چرخه ای روی الکتروود کربن اصلاح شده شده با اسید هومیک را بررسی کرد. آقای فلاویا رفتار الکتروشیمیایی پنتا کلروفنول را با استفاده از دو الکتروود مختلف الکتروود کربن^۴ خمیری و الکتروود کربن خمیری اصلاح شده با اسید هومیک^۵ برای تحقیق برهمکنش های بین مواد هومیکی و پنتا کلرو فنول و تأثیر اسید هومیک روی رفتار الکتروشیمیایی آن انجام داد.

در این روش از الکتروود Ag/Ag Cl به عنوان رفرنس و از سیم پلاتین به عنوان الکتروود شمارنده و از CPE یا HACMCPE به عنوان الکتروود کار استفاده شد.

1. Pinheiro

2. Flavia

3. Pentachlorophenol(PCP)

4. Carbon Paste Electrode (CPE)

5. Carbon Paste Electrode Chemically Modified by Humic Acid (HACMCPE)

پنتا کلروفنول یک رفتار الکتروشیمیایی مشخص دارد. زمانیکه یک پتانسیل به کار برده می‌شود تشکیل لایه دایمر PCP روی سطح الکتروود و تشکیل ترکیبات آبی ممکن می‌شود. الکتروود HACMCPE نسبت به PCP حساستر است زیرا PCP یک مولکول کوچک با ۵ اتم کلر است که می‌توانند به محل‌های فعال اسید هومیک پیوند دهند. با الکترودهای اصلاح شده و اصلاح نشده یک مرحله اکسیداسیون و دو مرحله کاهش مشاهده می‌شود [۵۵].

آقای مک کارتی خاصیت‌های ردوکس اسید هومیک را به وسیله ولتامتری چرخه ای مطالعه نمود. ولتاموگرام چرخه ای اسید هومیک از یک محلول ۳ g/L تهیه شده در pH=۹ بدست آمد. ولتاموگرام دوره ای تولید شده از یک محلول اسید هومیک نشان می‌دهد که در pH=۹ اسید هومیک می‌تواند یک جریان تبدالی قابل اندازه گیری تولید نماید. رنج پتانسیل در اینجا محدود است. و هیچ رزولوشنی برای هر موج منفرد وجود ندارد. این بررسی، جریان قابل ملاحظه آندی و کاتدی را نشان می‌دهد که مربوط به الکتروولیت پشتیبان است.

ولتامتری چرخه ای نمی‌تواند به عنوان یک فرایند برگشت پذیر شیمیایی متوقف شود. اکسیداسیون آندی فنلها در شرایط قلیایی یک فرایند انتقال تک الکترونی است که منجر به دایمریزاسیون آنها در سطح الکتروود کار می‌گردد. یک CV خیلی شبیه همان اسید هومیک از مخلوط سنتزی ۵ جزئی در pH=۹ بدست آمد. وجود فنلها در اسید هومیک زغال سنگ نارس مورد استفاده در این کار بوسیله اسپکتروسکوپی جامد CNMR تایید شده است [۳۴].

۱-۳- روشهای تعیین خواص ردوکس:

این روشها به دو دسته تقسیم می‌شوند:

۱- روشهای حالت ایستا

➤ پتانسیومتری

• مستقیم

• تیتراسیون

۲- روشهای دینامیک

➤ پتانسیل کنترل شده

- کروآمپرومتری
- کروکولومتری
- کولومتری در پتانسیل کنترل شده
- ولتامتری

_ با دامنه بزرگ ← پالس ولتامتری

_ با الکتروود ساکن ← ولتامتری چرخه ای

_ ولتامتری هیدرودینامیک

_ ولتامتری با به هم زدن پیوسته

_ ولتامتری صفحه چرخان

➤ جریان کنترل شده

➤ بار کنترل شده

حال از میان روشهای الکتروشیمیایی به بررسی روش هایی می پردازیم که در این بررسی از آنها استفاده شده است.

۱-۳-۱- پتانسیومتری

تیتراسیون پتانسیومتری نیز یکی از روشهای قدیمی در شیمی تجزیه می باشد. که هر دوی این روشها مبتنی بر واکنش شیمیایی می باشند. در این روش حجم محلول استاندارد (تیترانت) مصرفی، جهت واکنش کامل با ماده مجهول (آنالیت) اندازه گیری می شود که این حجم مبین مقدار ماده مجهول می باشد. از آن زمان که لوشمیت و آووگادرو فهمیدند که یک گرم مولکول از ماده حاوی مقدار مشخصی ذره است محلول استاندارد (تیترانت) از حل کردن وزن مشخصی از ماده بدست آمد. این بدان معنی است که اندازه گیری حجم مشخصی از تیترانت در طی تیتراسیون می تواند شمارش تعداد مشخصی ذره از ماده مجهول (آنالیت) باشد. بدین ترتیب تیتراسیون همان شمارش است.

با وجود روشهای فیزیکی و شیمیایی دستگاهی و غیر دستگاهی جدید امروزه هنوز تیتراسیون به عنوان یکی از روشهای تجزیه ای کمی، در استانداردها جای دارد که این حفظ موقعیت را می توان به دلایل زیر دانست:

- سادگی انجام تیتراسیون : دستگاهها و روشها ساده بوده و به راحتی مهیا می گردند. اساس تیتراسیون شناخته شده و به راحتی قابل یادگیری است.
 - تیتراسیون یکی از روشهای قاطع برای اندازه گیری آنالیت است و نتایج آزمایشات به صورت مستقیم می تواند مقدار کمی ماده مجهول مورد اندازه گیری را تعیین کند این روش به مانند روش های اسپکتروسکوپی یا فتومتری نیاز به کالیبراسیون ندارد.
 - تیتراسیون به سرعت انجام می پذیرد: زمانی که نتیجه گیری سریع برای شما مهم باشد این روش می تواند در وقت شما نسبت به روشهای دیگر آنالیز کمی، صرفه جویی قابل ملاحظه ای را انجام دهد.
 - تیتراسیون متضمن نتایج با صحت و دقت بالا می باشد.
 - معمولاً" تکرار پذیری اکثر تیتراسیون ها که با واحد انحراف استاندارد نسبی اندازه گیری می شوند زیر یک درصد می باشند.
 - تیتراسیون قابلیت اتوماسیون نیز دارد:
- تیتراسیون در حد بالایی قابلیت اتوماسیون دارد این بدان معناست که در آنالیز نمونه های روتین بسیار مناسب است
- تیتراسیون خیلی مقرون به صرفه است :
- در مقایسه با سایر روش های آنالیز کمی، این روش، هزینه کم و کارایی بالایی دارد [۵۶].

۱-۳-۲-ولتامتری^۱

ولتامتری شامل گروهی از تکنیک های الکتروتجزیه ای است که در آنها اطلاعات در مورد ماده مورد سنجش از طریق تغییرات جریان به عنوان تابعی از پتانسیل اعمال شده، تحت شرایطی که قطبش الکتروود کار را ترغیب می کنند، به دست می آیند. به طور کلی از مشخصه الکتروودهای کار در ولتامتری سطح کوچک آنهاست (معمولاً چند میلی متر مربع) که به افزایش قطبش منجر می شود. چنین الکتروودهایی را عموماً الکتروودهای میکرو می نامند.

ولتامتری بر مبنای سنجش جریانی که در یک سلول الکتروشیمیایی تحت شرایط قطبش کاملاً غلظتی تولید می شود استوار است. در مقابل، سنجشهای پتانسیل سنجی در جریانهایی انجام می شوند که تقریباً به

1. Voltammetry

صفر می‌رسند. تفاوت ولتامتری با کولن سنجی از این جنبه است که در کولن سنجی اقداماتی صورت می‌گیرد تا اثرات قطبش غلظتی را به حداقل برسانند یا آنرا جبران کنند. از این گذشته، در ولتامتری حداقل مصرف ماده مورد تجزیه به وقوع می‌پیوندد در حالی که در کولن سنجی تقریباً تمام ماده مورد تجزیه به حالت دیگری تبدیل می‌شود.

از نظر تاریخی زمینه کار با کشف پلاروگرافی توسط شیمیدان اهل چکسلواکی یاروسلاو هیروفسکی اوایل دهه ۱۹۲۰ آغاز شد. در سال ۱۹۵۰ ولتامتری به صورت یک روش رشد یافته و به طور کامل پیشرفت کرده، به نظر می‌آمد به هر حال دهه ۱۹۵۵ تا ۱۹۶۵ شاهد بروز چندین روش اصلاحی اساسی از روش اولیه بود که به کمک آنها بر بسیاری از محدودیتهای روش اولیه غلبه شد. تقریباً تقویت کننده های عملیاتی با قیمت کم، ابداع دستگاههای تجاری به نسبت ارزانی را ممکن ساخت که از این اصلاحات مهم بهره می‌گرفتند.

اساساً روش های ولتامتری از حساسیت خوبی برخوردار بوده و برای تعیین مقادیر گونه های الکترواکتیو در محدوده های کمتر از ۱ ppm در عرض چند ثانیه به کار برده می‌شوند. به علاوه تعیین همزمان اجسام در یک آزمایش نیز بوسیله این روشها امکان پذیر است. ولتامتری در تجزیه کمی و کیفی مقادیر اندک و رقیق مواد آلی و معدنی به کار می‌رود و در محیط آبی و در محلول های آلی کاربرد دارد و به حجم کمی محلول نمونه نیاز دارد. صحت این روش بستگی به ارتفاع موج و غلظت نمونه دارد و در حدود ۳-۱ درصد است و دقت آن بین ۵-۲ درصد می‌باشد.

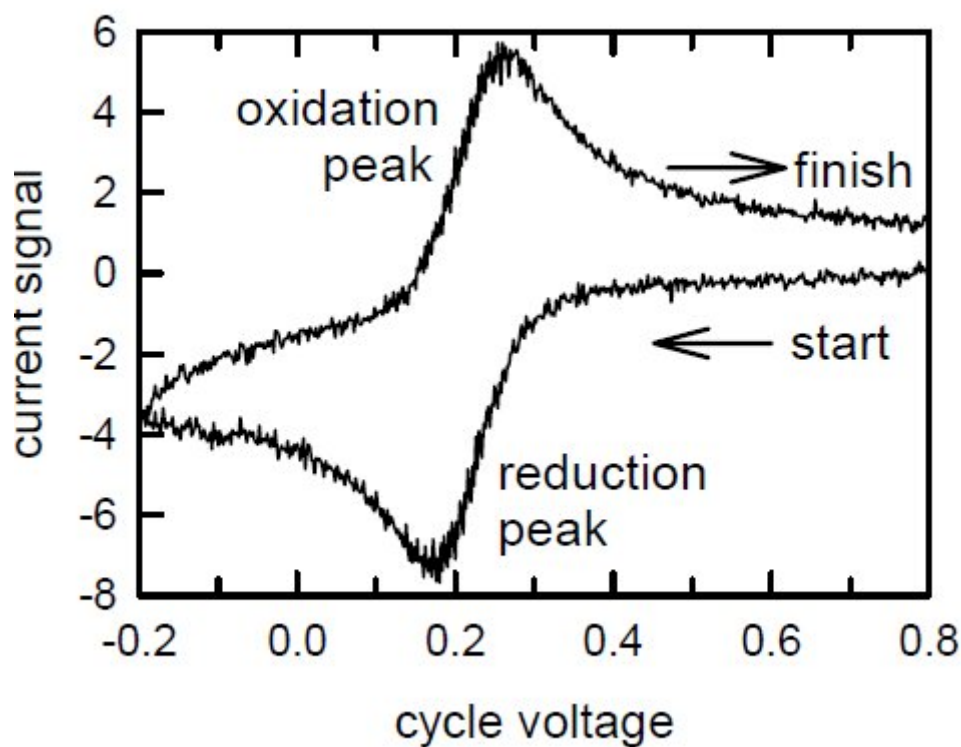
۱-۳-۳- ولتامتری چرخه ای^۱

ولتامتری چرخه ای احتمالاً مفیدترین شیوه در زمینه بررسی های مکانیسمی بر پایه روش های روبش پتانسیل است. ولتامتری چرخه ای شامل روبش پتانسیل E_2 ، روبش پتانسیل در جهت معکوس انجام می‌گیرد. روبش پتانسیل پس از رسیدن مجدد به پتانسیل E_1 احتمال دارد متوقف شود و یا در جهت معکوس و تا مقدار E_3 ادامه یابد. جریان پیل بر حسب تابعی از پتانسیل اعمالی ثبت می‌شود که در شکل (۱-۶) نشان داده شده است.

از وابستگی سرعت روبش به دامنه دماغه می‌توان از نقش جذب سطحی، انتشار و واکنش های شیمیایی همراه آگاه شد. اختلاف بین ولتاموگرام های چرخه اول و چرخه های بعدی، غالباً اطلاعات مفیدی بدست می‌-

1. Cyclic Voltammetry

دهد. می‌توان میزان برگشت پذیری و برگشت ناپذیری سیستم‌ها را با استفاده از این روش بررسی کرد. ولتامتری چرخه‌ای به دلیل این قابلیت‌ها تقریباً همیشه به عنوان یک روش انتخابی برای سیستم‌هایی که اولین بار مطالعه می‌شوند، بکار می‌رود.



شکل ۱-۸. نمودار جریان-پتانسیل ولتامتری چرخه‌ای

۱-۳-۴- پالس ولتامتری^۱

انواع روش‌های پالس ولتامتری توسط بیکر^۲ و گاردنر^۳ پایه‌گذاری شدند. مهمترین آنها دو روش پالس ولتامتری نرمال و پالس ولتامتری تفاضلی می‌باشند.

همانگونه که در شکل (۱-۷) آمده است، در پالس ولتامتری نرمال ابتدا یک پتانسیل اولیه که در آن هیچ واکنشی اتفاق نمی‌افتد به الکتروود اعمال می‌شود. آنگاه در محدوده زمان کوتاهی (حدود ۶۰ میلی ثانیه) پالس اعمال می‌گردد و سپس کمی قبل از اینکه پتانسیل به مقدار اولیه بازگردانده شود، جریان اندازه‌گیری می‌-

1 . Puls Voltammetry
2 . Bicker
3 .Gardner