

استخراج و پیش تغلیظ پالادیم (II) به روش میکرواستخراج مایع مایع پخشی از نمونه های حقیقی مختلف و اندازه گیری بوسیله طیف سنجی ماوراء بنفش-مرئی

راضیه اشتری، شهلا الهامی*

گروه شیمی، واحد علوم و تحقیقات خوزستان، دانشگاه آزاد اسلامی، اهواز، ایران

گروه شیمی، واحد اهواز، دانشگاه آزاد اسلامی، اهواز، ایران

تاریخ دریافت: ۹۵/۵/۲۰

تاریخ تصحیح: ۹۵/۱۰/۰۸

تاریخ پذیرش: ۹۵/۱۰/۱۱

چکیده

در تحقیق حاضر یک روش حساس و جدید برای اندازه گیری مقادیر اندک پالادیم (II) به روش میکرواستخراج مایع مایع پخشی ملحق شده به طیف سنجی UV-Vis معرفی شده است. این روش بر پایه تشکیل کمپلکس اریوکروم سیانین R با یون پالادیم (II) و استخراج به درون کلروفرم به عنوان حلال استخراج کننده میباشد. از ستیل تری متیل آمونیوم برمید به عنوان عامل پخش کننده استفاده شد. اثر پارامترهای مؤثر مانند pH، غلظت اریوکروم سیانین R، نوع و حجم حلال استخراج کننده، غلظت CTAB و زمان سانتریفیوژ بررسی و بهینه شد. تحت شرایط بهینه محدوده غلظت خطی ۰/۵۰ تا ۱۶۰۰ میکروگرم بر میلی لیتر و حدتشخیص ۰/۰۰۸ میکروگرم بر میلی لیتر به دست آمد. انحراف استاندارد نسبی برای غلظت های ۱/۰۰ و ۰/۱۰۰ میکروگرم بر میلی لیتر پالادیم (II) به ترتیب برابر با ۱/۴٪ و ۳/۷٪ محاسبه شد. این روش با موفقیت برای پیش تغلیظ و اندازه گیری مقادیری جزئی پالادیم (II) در نمونه های مختلف آب، خاک و چای بکار برده شد.

واژگان کلیدی: پالادیم (II)، پیش تغلیظ، میکرواستخراج مایع مایع پخشی، طیف سنجی ماوراء بنفش-مرئی.

۱-مقدمه

پالادیم (Pd) فلزی از گروه پلاتین می باشد که در صنایع امروزی کاربردهای وسیعی دارد؛ بطوریکه تولید سالانه پالادیم حدود ۱۹۵ تن تخمین زده می شود [۱]. مصارف عمده پالادیم در صنعت شامل استفاده از آن به عنوان کاتالیزور در صنعت خودروسازی (۵۵٪)، صنایع الکترونیک (۱۶٪)، جواهر سازی (۱۱٪)، دندانپزشکی (۸٪)، سرمایه گذاری (۵٪)، صنایع شیمیایی (۴٪) و همچنین در تصفیه گاز هیدروژن می باشد [۱، ۲]. با توجه به مصارف گسترده این فلز، نشر ضایعات حاوی پالادیم در محیط زیست بطور چشمگیری رو به افزایش است [۳]. در حال حاضر، تعداد زیادی از اتومبیل ها به مبدل های کاتالیزوری حاوی این فلز مجهز شده اند. اگر چه مزایای مبدل های کاتالیزوری غیر قابل انکار است، اما باید خاطر نشان کرد که آنها در طول استفاده، عناصر سمی از جمله پالادیوم را به اتمسفر آزاد می کنند. بنابراین پالادیم روند افزایشی در ماتریس های زیست

محیطی، به ویژه در خاک، رسوبات جاده، و ذرات موجود در هوا دارد [۴]. شواهد موجود نشان می دهد که پالادیوم به راحتی به مواد بیولوژیکی از طریق ریشه گیاهان منتقل شده، و در نهایت وارد زنجیره مواد غذایی می شود [۵]. قرار گیری در معرض بیش از حد پالادیوم باعث اثرات سوء بر سلامت انسان مانند سرطان، آسم، آلرژی، مشکلات پوستی، ناراحتی چشم، تخریب DNA و سلول میتوکندری، تشدید آسیب رادیکال های هیدروکسیل، سوء فعالیت آنزیم می شود [۶-۵]. بنابراین اندازه گیری پالادیم در نمونه های مختلف حائز اهمیت فراوان است.

به دو علت تعیین مستقیم پالادیم (II) در انواع نمونه های زیست محیطی و خوراکی مقدور نمی باشد؛ اول به علت وجود اجزای مزاحم در نمونه های مختلف و دوم به دلیل غلظت بسیار کم آن که غالباً در زیر حد تشخیص دستگاه های متداول در آزمایشگاه می باشد. بر اساس دانش کنونی ما تاکنون برای تعیین پالادیم (II) از یکی از روش های پیش تغلیظ مانند استخراج فاز جامد [۸، ۹]، میکرواستخراج تجمع القایی سرد اصلاح شده (Modified cold-induced aggregation (solidified floating organic microextraction) [۱۰]، استخراج نقطه ابری [۱۱]، میکرواستخراج قطره آلی شناور جامد (solidified floating organic drop microextraction) [۱۲]، میکرواستخراج مایع مایع [۱۳، ۱۴] استفاده شده است. روش میکرواستخراج مایع مایع پخشی یک روش پیش تغلیظ ساده و موثر بوده که دارای مزایای متعددی از جمله سادگی عملیات، سرعت بالا، قیمت پایین، مصرف کم معرف ها و حلال ها، بازیابی بالا و فاکتور غنی سازی بالا می باشد. در میکرواستخراج مایع مایع پخشی، یک مخلوط از دو حلال (حلال پخش کننده و حلال استخراج گر)، درون نمونه آبی تزریق شده و یک محلول ابری تشکیل می شود. در این سیستم، سطح تماس بین فاز آبی و حلال استخراج گر بسیار زیاد است؛ بنابراین زمان استخراج بسیار کوتاه می باشد [۱۵]. تاکنون میکرواستخراج مایع مایع پخشی کاربردهای وسیعی برای تعیین آنالیت های آلی و معدنی در نمونه های مختلف داشته است [۱۶، ۱۷].

در این مطالعه، یک روش میکرواستخراج مایع مایع پخشی ملحق شده به اسپکتروفتومتری فرابنفش - مرئی، برای تعیین پالادیم (II) براساس تشکیل کمپلکس با اریوکروم سیانین R بررسی شد. پارامترهای مهم و موثر مانند شرایط واکنش، نوع و حجم حلال استخراج گر و زمان استخراج مطالعه و بهینه گشت.

۲- بخش تجربی

۲-۱- دستگاه ها و مواد شیمیایی

برای اندازه گیری جذب نور، از دستگاه طیف سنج UV/Vis دوپرتویی مدل Lambda35 ساخت کمپانی Elmer Perkin (تولید کشور آمریکا) و میکروسول کوارتز ۳۵۰ میکرولیتری استفاده شد. برای جداسازی فازها، دستگاه سانتریفوژ KOKUSAN - مدل H-11N، تولید کشور ژاپن مورد استفاده قرار گرفت. جهت تنظیم pH محلول از pH متر WTW، مدل ۷۱۱۰ ساخت آلمان

استفاده شد. تمام مواد مصرفی دارای درجه خلوص تجزیه‌ای بودند. برای تهیه محلول ۱۰۰۰ میلی گرم بر لیتر پالادیم (II)، مقدار ۰/۱۶۶۶ گرم از نمک پالادیم کلرید (مرک آلمان) در ۱۰ میلی لیتر هیدروکلریک اسید غلیظ (مرک آلمان) حل شده و سپس در بالن حجم سنجی ۱۰۰ میلی لیتری با آب مقطر به حجم رسانده شد. برای تهیه محلول 10^{-3} مولار اریو کروم سیانین R ۰/۲۶۸ گرم از پودر اریو کروم سیانین R (مرک آلمان) را در بالن ۵۰ میلی لیتری ریخته و با آب مقطر به حجم رسانده شد. محلول ۰/۵ مولار استیک اسید را آماده کرده و به اندازه کافی به آن سود با غلظت ۰/۵ مولار اضافه شد تا به pH مورد نظر رسید.

۲-۲-۲- آماده سازی نمونه های حقیقی

۲-۲-۲-۱- آماده سازی نمونه خاک جاده

مخلوط ۱۵۰ میلی لیتر هیدروکلریک اسید و ۵۰ میلی لیتر نیتریک اسید به ۱۰ گرم نمونه خاک در یک بشر اضافه شد و به مدت ۵ ساعت در حمام آب 85°C حرارت داده شد. به منظور تکمیل هضم، ۵ میلی لیتر هیدروکلریک اسید غلیظ اضافه و مجدداً تا نزدیک خشک شدن در حمام آب 85°C تبخیر شد. سپس محلول صاف شده و محلول زیر صافی تا نزدیک خشک شدن بر روی هیتر تبخیر گردید. سپس ۵۰ میلی لیتر آب مقطر و ۱ قطره هیدروکلریک اسید اضافه و محلول حرارت داده شد تا محلول شفاف به دست آمد. محلول حاصل به یک بالن حجمی ۵۰ میلی لیتری منتقل و با آب مقطر به حجم رسانده شد. چون محلول به دست آمده شدیداً اسیدی بود، مقدار ۱۰ میلی لیتر از آن برداشته شد و با استفاده از محلول سود، pH آن به ۴ رسانده شد. سپس محلول به دست آمده در بالن حجمی ۲۵ میلی لیتری به حجم رسانده شد [۱۸].

۲-۲-۲-۲- آماده سازی نمونه چای

یک گرم چای خشک (که در دمای 110°C خشک شده بود) در یک بشر ۵۰ میلی لیتری قرار داده شد و ۷ میلی لیتر نیتریک اسید غلیظ به آن اضافه گردید. سر بشر با شیشه ساعت پوشانده شد و به مدت ۱۵ دقیقه در دمای 150°C حرارت داده تا نمونه نزدیک به خشک شد. پس از سرد شدن ۳ میلی لیتر هیدروژن پراکسید افزوده و به مدت ۳۰ دقیقه در دمای $^{\circ}\text{C}$ ۲۰۰ گرم داده شد. در این مرحله شیشه ساعت را برداشته تا اسید تبخیر گردد، رسوب سفید باقیمانده به طور کامل در ۵ میلی لیتر نیتریک اسید ۱ مولار حل شده و محلول به یک بالن حجمی ۱۰۰ میلی لیتری منتقل شد. محلول حاصل با سود مناسب خنثی و تا خط نشان با آب مقطر به حجم رسانده شد [۱۹].

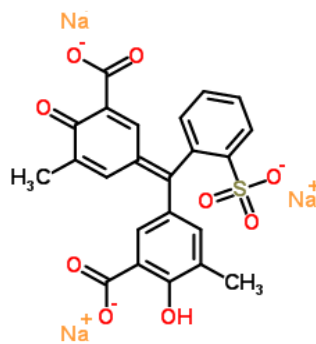
۲-۳- روش کار

به منظور پیش تغلیظ یون پالادیم (II) به روش میکرواستخراج مایع مایع پخشی، به یک بالن حجم سنجی ۱۰ میلیلیتری، ۱ میلی لیتر پالادیم کلرید (۱۰ میکروگرم بر میلی لیتر)، ۰/۲ میلی لیتر بافر استات (pH=4)، ۰/۶ میلی لیتر اریو کروم سیانین R (10^{-4} مولار) منتقل و با آب مقطر به حجم رسانیده شد. آنگاه محلول به یک لوله سانتریفوژ شیشه ای با انتهای مخروطی منتقل

شد. پس از ۱ دقیقه، ۲۰۰ میکرولیتر کلروفرم (به عنوان حلال استخراج کننده)، حاوی CTAB با غلظت 5×10^{-4} مولار (به عنوان حلال پخش کننده)، به سرعت توسط میکروسرنگ تزریق شده و به مدت ۱۰ ثانیه محلول هم زده شد و محلول ابری ایجاد گردید. سپس محلول به مدت ۷ دقیقه و با دور ۵۰۰۰ rpm سانتریفوژ شد. پس از سانتریفوژ، دو فاز آلی و آبی جدا شده و سپس فاز آلی که حاوی آنالیت بود توسط میکروسرنگ به میکروسول کوارتزی منتقل شده و جذب محلول با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر UV-Vis در طول موج ثابت ۵۸۱ نانومتر اندازه گیری شد. محلول شاهد نیز به روش فوق اما در غیاب یون پالادیم تهیه گردید.

۳- بحث و نتیجه گیری:

مطالعات اولیه نشان داد که پالادیم (II) با اریو کروم سیانین R واکنش داده و تشکیل کمپلکس رنگی می دهد. با توجه به آنکه اریو کروم سیانین R در محیط آبی یک آنیون سه ظرفیتی است (شکل ۱)، کمپلکس مربوطه نیز دارای بار منفی خواهد بود؛ لذا به منظور استخراج آن در فاز آلی لازم است زوج یون ایجاد گردد، بدین منظور از سستیل تری متیل آمونیوم کلرید (CTAB) استفاده شد. در این روش CTAB دو نقش اساسی داشت؛ نقش اول به عنوان جفت یون برای تشکیل زوج یون با کمپلکس پالادیم (II) و نقش دوم به عنوان عامل پخش کننده که همراه با کلروفرم (به عنوان حلال استخراج کننده) درون فاز آبی تزریق شد. به منظور دستیابی به بالاترین میزان حساسیت، پارامترهای مختلفی بهینه سازی گشت.

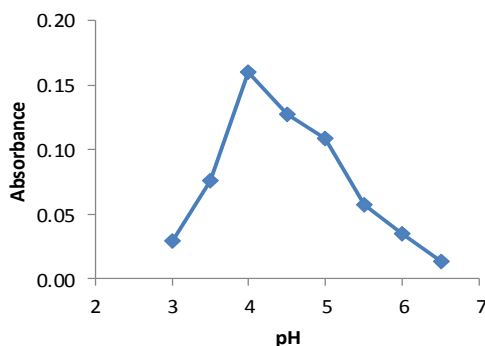


شکل ۱. ساختار اریو کروم سیانین R

۳-۱- اثر pH

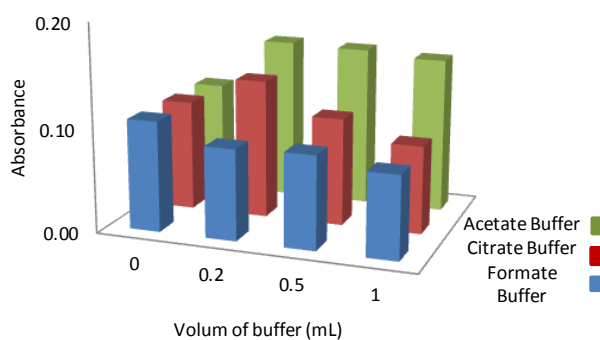
یکی از مهمترین و موثرترین فاکتورها در تشکیل کمپلکس و همچنین در استخراج، pH محلول می باشد. اثر pH بر میزان جذب کمپلکس پالادیم (II) در محدوده ۳/۰-۶/۵ مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۲). نتایج نشان داد که بیشترین میزان جذب در $pH=4$ بدست می آید؛ بنابراین $pH=4$ به عنوان بهینه انتخاب شد. به منظور انتخاب بافر ۳ نوع بافر (فرمات، سترات و استات) مورد بررسی قرار گرفت. نتایج موجود در شکل ۳ نشان می دهد که بافر استات بهترین بافر است. در آزمایشات دیگری،

حجم بافر استات در گستره ۰/۰ تا ۲/۰ میلی لیتر با دقت بیشتری مطالعه شده و حجم ۰/۲ میلی لیتر به عنوان بهینه انتخاب شد.



شکل ۲. اثر pH در DLLME پالادیم(II)

(شرایط آزمایش: پالادیم کلرید $1/000 \mu\text{g mL}^{-1}$ ؛ اریوکروم سیانین R ۴ میکرومولار؛ زمان واکنش ۵ دقیقه؛ تزریق ۳۰۰ میکرولیتر کلروفرم حاوی CTAB با غلظت ۵ میلی مولار؛ زمان استخراج ۵ ثانیه؛ زمان سانتریفوژ ۵ دقیقه؛ محلولهای شاهد در شرایط یکسان با محلول نمونه و فاقد پالادیم بود)

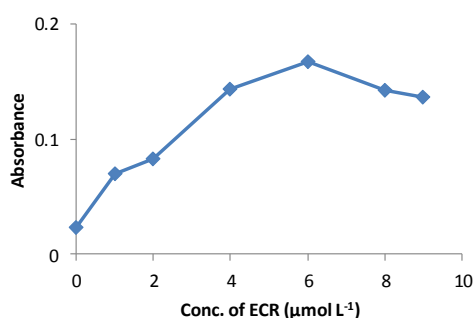


شکل ۳. اثر نوع بافر در DLLME پالادیم(II)

(شرایط آزمایش: پالادیم کلرید $1/000 \mu\text{g mL}^{-1}$ ؛ اریوکروم سیانین R ۴ میکرومولار؛ زمان واکنش ۵ دقیقه؛ تزریق ۳۰۰ میکرولیتر کلروفرم حاوی CTAB با غلظت ۵ میلی مولار؛ زمان استخراج ۵ ثانیه؛ زمان سانتریفوژ ۵ دقیقه؛ محلولهای شاهد در شرایط یکسان با محلول نمونه و فاقد پالادیم بود)

۳-۳- اثر غلظت اریوکروم سیانین R

در واکنش تشکیل کمپلکس و همچنین در پیش تغلیظ تلاش می گردد تا از کمترین غلظت معرف که قادر است بیشترین کارایی استخراج را سبب شود، استفاده گردد. بدین منظور غلظت اریوکروم سیانین R در گستره ۱ تا ۹ میکرومولار بررسی شد. نتایج موجود در شکل ۴ نشان داد که در ابتدا با افزایش غلظت اریوکروم سیانین R جذب افزایش می یابد. بیشترین میزان جذب در غلظت ۶ میکرومولار اریوکروم سیانین R بدست آمد. بنابراین در مراحل بعدی از این غلظت استفاده شد.



شکل ۳. اثر غلظت اریوکروم سیانین R در DLLME پالادیم (II)

(شرایط آزمایش: پالادیم کلرید $1/1000 \mu\text{g mL}^{-1}$; بافر استات $0/2$ میلی لیتر؛ زمان واکنش ۵ دقیقه؛ تزریق 300 میکرولیتر کلروفرم حاوی CTAB با غلظت ۵ میلی مولار؛ زمان استخراج ۵ ثانیه؛ زمان سانتریفوژ ۵ دقیقه؛ محلولهای شاهد در شرایط یکسان با محلول نمونه و فاقد پالادیم بود)

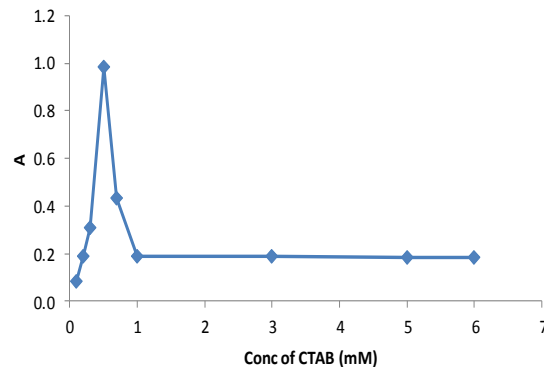
۳-۴- اثر حلال استخراج کننده و عامل پخش کننده

نوع و حجم حلال استخراج کننده در روش DLLME اهمیت زیادی دارد. یک حلال استخراج کننده در این روش باید دارای مشخصات ویژه ای باشد. از جمله اینکه غیر قابل امتزاج در آب باشد، دانسیته بیشتر از آب داشته باشد، و ظرفیت استخراج بالا برای آنالیت مورد نظر داشته باشد. بر این اساس سه حلال دی کلرومتان، تتراکلریدکربن و کلروفرم انتخاب شدند. جهت تعیین بهترین حلال استخراج کننده، مقادیر مشخصی از حلال های مورد نظر (گستره ۲۰۰ تا ۸۰۰ میکرولیتر از هر حلال) که همگی دارای غلظت یکسان از CTAB بودند به محلول آبی حاوی پالادیم (II) تزریق شد. بر اساس نتایج به دست آمده، بیشترین مقادیر جذب زمانی حاصل شد که کلروفرم به عنوان حلال استخراج کننده مورد استفاده قرار گرفت. به همین دلیل کلروفرم به عنوان حلال استخراج کننده انتخاب شد.

در مرحله بعد غلظت CTAB به عنوان عامل پخش کننده، در محدوده ۰/۱ تا ۶/۰ میلی مولار مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به شکل ۴ می توان اظهار داشت که غلظت CTAB تاثیر بسیار زیادی در بهبود روش داشته است زیرا با بهینه سازی این پارامتر، تغییرات جذب زیادی در آزمایشات رخ داد. در ابتدا جذب کمپلکس استخراج شده در مقابل شاهد، با افزایش غلظت

CTAB، تا غلظت ۰/۵ میلی مولار افزایش یافت ولی با بیشتر شدن غلظت CTAB میزان جذب کاهش یافت. بنابراین در مطالعات بعدی از CTAB به غلظت ۰/۵ میلی مولار استفاده شد.

حجم حلال استخراج کننده یکی از عوامل بسیار موثر در کارآیی استخراج و همچنین در فاکتور غنی سازی می باشد. حجم حلال استخراج کننده در محدوده ۲۰۰ تا ۵۰۰ میکرو لیتر مطالعه شد. بیشترین میزان جذب با تکرار پذیری مطلوب، مربوط به



شکل ۴. اثر غلظت CTAB در DLLME پالادیم (II)

(شرایط آزمایش: پالادیم کلرید $1/000 \mu\text{g mL}^{-1}$ ؛ بافر استات $0/2$ میلی لیتر؛ زمان واکنش ۵ دقیقه؛ تزریق 300 میکرو لیتر کلروفرم حاوی CTAB با غلظت های مختلف؛ زمان استخراج ۵ ثانیه؛ زمان سانتریفوژ ۵ دقیقه؛ محلولهای شاهد در شرایط یکسان با محلول نمونه و فاقد پالادیم بود).

حجم 200 میکرو لیتر بود. زمانیکه از حجم های کمتر استفاده شد، مقدار حجم فاز آلی آنقدر کم بود که نتایج تکرار پذیری مطلوبی نداشتند. بدین علت از حجم 200 میکرو لیتر کلروفرم که حاوی $0/5$ میلی مولار از CTAB بود به عنوان حجم بهینه برای استخراج در مراحل بعدی استفاده شد.

۳-۵- اثر زمان

زمان واکنش چنین تعریف شده است: زمان ماندن محلول آبی قبل از آنکه تزریق صورت گیرد. به منظور مطالعه اثر زمان واکنش، محلول ها قبل از تزریق در شرایط بهینه در بازه زمانی $0/0$ تا $15/0$ دقیقه نگهداری شدند. نتایج حاکی از آن بود که زمان کوتاه 1 دقیقه برای انجام واکنش کافی است.

به فاصله زمانی بین زمان تزریق حلال استخراجی تا شروع سانتریفوژ، زمان استخراج گفته می شود. برای بررسی اثر زمان استخراج، فاصله زمانی $0/0$ تا $60/0$ ثانیه مطالعه شد. به منظور کنترل این زمان کوتاه، تزریق در کنار دستگاه سانتریفوژ انجام شد؛ بدین ترتیب که پس از تزریق ابتدا لوله سانتریفوژ بطور دستی تکان داده شده و سپس در دستگاه قرار داده شد. ماکزیمم

جذب در زمان کمتر از ۱۰ ثانیه بدست آمده و زمان های طولانی تر تاثیری در کارآیی روش نداشت. به همین دلیل زمان ۱۰ ثانیه به عنوان زمان استخراج بهینه انتخاب شد یکی از مزایای مهم این روش سرعت بالای آن است. زمان سانتریفوژ در محدوده ۲ تا ۲۰ دقیقه مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که برای جدایی کامل دو فاز آبی و آلی، لازم است مخلوط ۷ دقیقه سانتریفوژ (۵۰۰۰rpm) شود.

۳-۶- ارقام شا یستگی

در شرایط بهینه، در محدوده غلظتی خطی 0.050 تا 1.600 میکروگرم بر میلی لیتر پالادیم (II) رابطه بین جذب نور و غلظت از قانون بیر پیروی می کند. معادله خط بدست آمده برابر است با $A = 1.128C + 0.0829$ با ضریب همبستگی $R^2 = 0.9953$ که در آن C غلظت یون پالادیم (II) برحسب میکروگرم بر میلی لیتر می باشد. حد تشخیص روش به شکل $3S_b/m$ تعریف می شود که در آن S_b انحراف استاندارد نمونه شاهد و m شیب منحنی کالیبراسیون می باشند. براین اساس حد تشخیص روش 0.1008 میکروگرم بر میلی لیتر بدست آمد.

انحراف استاندارد نسبی (RSD) برای غلظت 0.1000 و 0.1000 میکروگرم بر میلی لیتر پالادیم (II) به ترتیب برابر با 1.4% و 3.7% بدست آمد.

۳-۷- بررسی اثر یونهای مزاحم

پس از به دست آوردن بهترین شرایط برای اندازه گیری یون پالادیم، میزان مزاحمت سایر عناصر بررسی شد که نشان دهنده میزان انتخابی بودن روش است. برای این هدف محلول هایی حاوی $1/000$ میکروگرم بر میلی لیتر پالادیم (II) و نیز یون های دیگر تهیه شدند و مطابق دستورالعمل روش پیشنهادی استخراج به روش DLLME و اندازه گیری جذب انجام شدند. یون مزاحم به یونی گفته می شود که باعث تغییری بیشتر از $\pm 0.5\%$ در استخراج پالادیم شود. نتایج بدست آمده در جدول ۱ آورده شده اند. نتایج حاکی از آن است که اریوکروم سیانین R دارای انتخاب گری بالا نسبت به پالادیم می باشد که حضور یون های متعدد، ایجاد مزاحمت جدی در استخراج و اندازه گیری آن نداشته است.

جدول ۱. بررسی حضور سایر یون ها بر کارایی استخراج پالادیم (II). (شرایط آزمایش: پالادیم کلرید $1/000 \mu\text{g mL}^{-1}$ ؛ بافر استات $0/2$ میلی لیتر؛ زمان واکنش 1 min ؛ تزریق 200 میکرولیتر کلروفرم حاوی CTAB با غلظت $0/5$ میلی مولار؛ محلولهای شاهد در شرایط یکسان با محلول نمونه و فاقد پالادیم بود)

حد مجاز غلظت	یون مزاحم
$(C_{\text{Pd(II)}}/C_{\text{یون مورد نظر}})$	
۱۰۰۰	$\text{CO}_3^{2-}, \text{HCO}_3^-, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+}, \text{Cl}^-, \text{Zn}^{2+}, \text{F}^-$
۸۰۰	$\text{Ag}^+, \text{NO}_3^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{Mn}^{2+}$
۵۰۰	$\text{Sn}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{PO}_4^{3-}, \text{Hg}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Na}^+, \text{Ni}^{2+}, \text{Br}^-$
۲۰۰	$\text{Cu}^{2+}, \text{Pb}^{2+}$
۱۰۰	Fe^{3+}

۳-۸- کاربرد روش برای اندازه گیری پالادیم در نمونه های حقیقی

به منظور ارزیابی کارایی روش در نمونه های حقیقی، روش ارائه شده برای سه نمونه حقیقی آب، خاک و چای مورد بررسی قرار گرفت. برای بررسی صحت روش از روش افزایش استاندارد استفاده شد. بدین منظور، ۵ میلی لیتر از محلول های نمونه های واقعی تهیه شده برای تعیین پالادیم (مطابق قسمت های ۲-۲-۱ و ۲-۲-۲)، با استفاده از روش DLLM معرفی شده، در شرایط بهینه، آزمایش شد. جهت اعتبار سنجی روش، محلول های مذکور در سه سطح غلظتی اسپایک (spike) شد. نتایج (جدول ۲) میانگین سه بار اندازه گیری می باشد. نتایج نشان می دهد که ماتریسهای پیچیده تاثیر زیادی بر کارایی استخراج روش ندارد.

جدول ۲. اندازه گیری پالادیم در نمونه های حقیقی (شرایط آزمایش: بافر استات $0/2$ میلی لیتر؛ زمان واکنش 1 min ؛ تزریق 200 میکرولیتر کلروفرم حاوی CTAB با غلظت $0/5$ میلی مولار؛ محلولهای شاهد در شرایط یکسان با محلول نمونه و فاقد پالادیم بود)

بازیابی (%)	غلظت پالادیم ($\mu\text{g mL}^{-1}$)		نمونه
	مقدار اندازه گیری شده	مقدار اضافه شده	
-	زیر حد تشخیص	$0/000$	آب لوله کشی ۱
$100/0$	$0/200$	$0/200$	
$98/0$	$0/490$	$0/500$	
$104/2$	$1/042$	$1/000$	
-	زیر حد تشخیص	$0/000$	آب لوله کشی ۲
$99/6$	$0/199$	$0/200$	
$102/0$	$0/510$	$0/500$	

۱۰۳/۸	۱/۰۳۸	۱/۰۰۰	
-	زیر حد تشخیص	۰/۰۰۰	آب چاه
۱۰۰/۰	۰/۲۰۰	۰/۲۰۰	
۱۰۳/۳	۰/۵۱۶	۰/۵۰۰	
۹۸/۵	۰/۹۸۵	۱/۰۰۰	
-	زیر حد تشخیص	۰/۰۰۰	خاک
۱۰۱/۶	۰/۲۰۳	۰/۲۰۰	
۱۰۰/۷	۰/۵۰۳	۰/۵۰۰	
۱۰۰/۶	۱/۰۰۶	۱/۰۰۰	
-	زیر حد تشخیص	۰/۰۰۰	چای
۱۰۰	۰/۲۰۰	۰/۲۰۰	
۱۰۰/۷	۰/۵۰۴	۰/۵۰۰	
۱۰۳/۶	۱/۰۳۶	۱/۰۰۰	

۴- نتیجه گیری

میکرو استخراج مایع مایع پخشی همراه با اسپکتروفتومتری-Vis UV ، یک روش حساس، سریع و صحیح برای اندازه گیری پالادیم(II) در نمونه های مختلف آب، خاک و چای است. در این روش، از کلروفورم به عنوان حلال استخراج کننده و از ستیل تری متیل آمونیم کلرید به عنوان عامل پخش کننده استفاده شد. فاکتورهای موثر بر فرایند استخراج مورد بررسی قرار گرفت و بهینه شد. در جدول ۳ کارایی روش ارائه شده جهت اندازه گیری پالادیم(II) با دیگر مقالات منتشر شده مقایسه گردیده است. حد تشخیص این روش از بعضی از روشهای مقایسه شده بهتر می باشد [۲۱، ۲۲، ۲۶، ۲۷]. این روش با موفقیت برای اندازه گیری پالادیم در نمونه های حقیقی مختلف به کار برده شد و تنوع نمونه های حقیقی از مزایای آن است.

جدول ۲. مقایسه روش حاضر با سایر روش‌های گزارش شده جهت تعیین پالادیم (II) به روش طیف سنجی ماوراء بنفش-مرئی

ردیف	روش استخراج یا معرف	محدوده غلظتی ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	حد تشخیص ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	نمونه حقیقی	مرجع
۱	استخراج فاز جامد	۰/۹۳۹ تا ۰/۱۸۷ μM	۰/۱۱	پساب	۲۰
۲	N,N,N_ N_-tetra (2-ethylhexyl) thiodiglycolamide	۱-۱۵	داده نشده	محلول زباله های مایع سطح بالا شبیه سازی شده	۲۱
۳	Thio-Michler's Ketone	۰/۰۵۰-۰/۵۰۰	۰/۰۱۵	پساب آزمایشگاهی و پساب صنعتی	۲۲
۴	نوترین	۰/۱ - ۲/۰	۰/۰۴۰	آب لوله کشی، آب معدنی و آب زیرزمینی	۲۳
۵	استخراج فاز جامد	۰/۰۰۵ - ۰/۱۰۰	$۱/۳ \times ۱۰^{-۴}$	نمونه زباله	۲۴
۶	استخراج نقطه ابری	۰/۰۰۲ - ۰/۲۴۰	۶×۱۰^{-۴}	آب لوله کشی، آب رودخانه، آب دریا	۲۵
۷	اسپکتروفتومتری فاز جامد	۰/۰۱۵ - ۰/۳۰۰	۰/۰۰۱	نمونه های سنتزی	۲۶
۸	benzyloxybenzaldehydethiosemicarbazone	۵-۶۰	۰/۰۱۷	نمونه های سنتزی و آب	۲۷
۹	سفیکسیم	۰/۷۵۰ - ۱۶/۵	۰/۰۷۰	خاک و نمونه کارگاهی اتومبیل	۲۸
۱۰	DLLME	۰/۰۵۰ - ۱/۶۰	۰/۰۰۸	آب لوله کشی، آب چاه، چای و خاک	روش حاضر

۵-مراجع

- [1] S. Sacmaci, S. Kartal, *Talanta*, **109** (2013) 26.
- [2] M. Kalate Bojdi, M. Behbahani, A. Sahragard, B. Golrokh Amin, A. Fakhari, A. Bagheri, *Electrochimica Acta*, **149** (2014) 108.
- [3] M. Rabiul Awwal, *Chemical Engineering Journal*, **300** (2016) 264.
- [4] H. Bai, Sh. Wang, P. Liu, C. Xiong, K. Zhang, Q. Cao, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **771** (2016) 29.
- [5] R.K. Sharma, A. Pandeya, Sh. Gulatia, A. Adholeya, *Journal of Hazardous Materials*, **209-210** (2012) 285.
- [6] M. Ezoddin, K. Abdi, N. Lamei, *Talanta*, **153** (2016) 247.
- [7] J. Qin, X. Li, Z. Chen, F. Feng, *Sensors and Actuators B*, **232** (2016) 611.
- [8] P. Liang, E. Zhao, F. Li, *Talanta*, **81** (2010) 1183.
- [9] M.A. Taher, Z. Daliri, H. Fazelirad, *Chinese Chemical Letters*, **25** (2014) 649.
- [10] M. Vaezzadeh, F. Shemirani, B. Majidi, *Food and Chemical Toxicology*, **48** (2010) 1455.
- [11] N. Shokoufi, F. Shemirani, M. Shokoufi, *Spectrochimica Acta A*, **74** (2009) 761.
- [12] H. Ebrahimzadeh, N. Tavassoli, M.M. Amini, Y. Fazaeli, H. Abedi, *Talanta*, **81** (2010) 309.
- [13] P. Liang, E. Zhao, F. Li, *Talanta*, **77** (2009) 1854.

- [14] M. Ezoddin, K. Abdi, N. Lamei, *Talanta*, **153** (2016) 247.
- [15] S. Rastegarzadeh, N. Pourreza, A. Larki, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **24** (2015) 297.
- [16] M.R. Jamali, S. Rahimpour, R. Rahnama, *Journal of Applied Chemistry*, **7** (2012) 21.
- [17] یوسف زاده، شهاب؛ کلجاهی، ابراهیم اصغری؛ عامل، نصیر؛ گلبابازاده، تیرزاد؛ صابر، حسین؛ مجله علمی پژوهشی شیمی کاربردی، شماره ۴۰ (۱۳۹۵) ص ۱۳۳.
- [18] N. Pourreza, Sh. Elhami, *Canadian Journal of Analytical Sciences and Spectroscopy*, **51** (2006) 261.
- [19] M. Vaezzadeh, F. Shemirani, B. Majidi, *Food and Chemical Toxicology*, **48** (2010) 1455.
- [20] Md. Rabiul Awual, A. Khaleque, Y. Ratna, H. Znad, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **21** (2015) 405.
- [21] R. Ruhelaa, J.N. Sharma, B.S.Tomar, R.C. Hubli, A.K. Suri, *Talanta*, **85** (2011) 1217.
- [22] A. Niazi, A. Azizi, M. Ramezani, *Spectrochimica Acta Part A*, **71** (2008) 1172.
- [23] E.A. Al-Harbi, *Journal of Taibah University for Science*, **10** (2016) 1.
- [24] M. Rabiul Awual, M. Munjur Hasan, M. Naushad, H. Shiwaku, T. Yaita, *Sensors and Actuators B*, **209** (2015) 790.
- [25] A.S. Amin, *Arabian Journal of Chemistry*, in press, doi:10.1016/j.arabjc.2011.04.003.
- [26] D. Bilba, C. Paduraru, L. Tofan, *Microchimica Acta*, **144** (2004) 97.
- [27] S.L. Narayana, K.J. Reddy, S.A.N. Reddy, *Journal Chinese Chemical Society Taipei*, **54** (2007) 1233.
- [28] S.N. Hejaz Azmi, B. Iqbal, B.H.K. Al Ruqishi, S.A.M. Al Sayabi, N.M.K. Al Quraini, N. Rahman, *Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences*, **19** (2016) 29.