

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد

کاربرد میکرو استخراج مایع-مایع پخشی جهت اندازه گیری مقادیر کم پالادیم در نمونه های محیطی

با استفاده از اسپکترومتری جذب اتمی شعله

فرزانه کجباف

استاد راهنما:

دکتر قدمعلی باقریان دهقی

استاد مشاور:

دکتر فاطمه مصدرالامور

شهریور ۱۳۹۳

## تشکر و قدردانی

سپاس خدای را که سخنوران در ستودن او بمانند و شمارندگان شمردن نعمت های او ندانند کوشندگان حق او را گزاردن نتوانند و سلام و درودبر محمد و خاندان پاک او ... بدون شک جایگاه و منزلت معلم والاتر از آن است که در مقام قدردانی از زحمات بی شائبه ی او، با زبان قاصر و دست ناتوان، چیزی بنگارم.

اما از آنجایی که تجلیل از معلم، سپاس از انسانی است که هدف و غایت آفرینش را تأمین می کند و سلامت امانت‌هایی را که به دستش سپرده‌اند، تضمین‌بر حسب وظیفه و از باب "من لم یشکر المنعم من المخلوقین لم یشکر الله عزوجل": از پدر و مادر عزیزم این دو معلم بزرگوام که همواره بر کوتاهی و درشتی من، قلم عفو کشیده و کریمانه از کنار غفلت‌هایم گذشته‌اند و در تمام عرصه‌های زندگی یار و یآوری بی چشم‌داشت برای من بوده‌اند؛ از استاد با کمال و شایسته؛ جناب آقای دکتر قدمعلی باقریان که در کمال سعه صدر، با حسن خلق و فروتنی، از هیچ کمکی در این عرصه بر من دریغ نمودند و زحمت راهنمایی این رساله را بر عهده گرفتند؛ از استاد صبور و باتقوا خانم دکتر مصدر الامور که زحمت راهنمایی این رساله را در حالی متقبل شدند که بدون مساعدت ایشان، این پروژه به نتیجه مطلوب نمی رسید و از اساتید فرزانه و دلسوز؛ جناب آقایان دکتر منصور عرب چم جنگلی و دکتر ناصر گودرزی که زحمت داوری این رساله را متقبل شدند؛ کمال تشکر و قدردانی را دارم. از تمام اساتیدی که در دوران تحصیل در مقطع کارشناسی و کارشناسی ارشد به نحوی افتخار شاگردی در محضرشان را داشتم کمال تشکر را دارم. از کارکنان محترم دانشکده شیمی آقای مهندس کلی، آقای مؤمنی و آقای الهیاری، که همکاری‌های صمیمانه‌ای را با اینجانب داشته‌اند تشکر می‌نمایم. از دوستان عزیزم خانم‌ها دوستی، حاجیان، عابدین زاده، آقایان دانشی نژاد، پویان و ناظری و دیگر دوستان که در مراحل انجام این تحقیق کمک و همراه بنده بودند نهایت سپاسگزاری را داشته و برای همه این عزیزان آرزوی سلامتی و سعادت می‌نمایم.

## تقدیم به پدر بزرگوار و مادر مهربانم

ای پدر از تو هر چه می گویم باز هم کم می آورم  
خورشیدی شدی و از روشنایی ات جان گرفتم و در ناامیدی ها نازم را  
کشیدی و لبریزم کردی از شوق  
اکنون حاصل دستان خسته ات رمز موفقیتیم شد  
به خودم تبریک می گویم که تو را دارم و دنیا با همه بزرگیش مثل تو را  
ندارد.....

و تو ای مادر، ای شوق زیبایی نفس کشیدن  
ای روح مهربان هستی ام  
تورنگ شادی هایم شدی و لحظه ها را با تمام وجود از من دور کردی  
و  
عمری خستگی ها را به جان خریدی تا اکنون توانستی طعم خوش  
پیروزی را به من بچشانی

# تعهد نامه

اینجانب فرزانه کجباف دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته شیمی تجزیه دانشکده شیمی دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده

پایان نامه کاربرد میکرو استخراج مایع-مایع پخشی جهت اندازه گیری مقادیر کم پالادیم در نمونه های محیطی با

استفاده از اسپکترومتری جذب اتمی شعله

- تحت راهنمایی دکتر قدمعلی باقریان دهقی متعهد می شوم :
- تحقیقات در این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است .
- در استفاده از نتایج پژوهشهای محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است .
- مطالب مندرج در پایان نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است .
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد و مقالات مستخرج با نام « دانشگاه صنعتی شاهرود » و یا « Shahrood University of Technology » به چاپ خواهد رسید .
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان نامه تأثیرگذار بوده اند در مقالات مستخرج از پایان نامه رعایت می گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه ، در مواردی که از موجود زنده ( یا بافتهای آنها ) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است .
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری ، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است .

امضای دانشجو

تاریخ

## مالکیت نتایج و حق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج ، کتاب ، برنامه های رایانه ای ، نرم افزار ها و تجهیزات ساخته شده است ) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد . این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود .
- استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی باشد.

چکیده:

در این پایان نامه یک روش ساده و قابل اعتماد برای استخراج گزینشی و سریع مقادیر بسیار کم یون‌های پالادیم(II)، بوسيله پيش‌تغليظ با روش ميكرواستخراج مایع-مایع پخشی (DLLME) و اندازه‌گیری توسط طیف‌سنجی جذب اتمی شعله‌ای (FAAS) ارائه شده است. در روش ارائه شده از لیگاند ۲-مرکاپتوبنزوتیازول (2-MBT) به عنوان عامل کی‌لیت‌دهنده، که قادر به تشکیل کمپلکس هیدروفوب با یون‌های پالادیم(II) می‌باشد، استفاده شده است. همچنین از اتانول و کربن‌تتراکلرید به ترتیب به عنوان حلال پخش‌کننده و استخراج‌کننده استفاده شده است. تاثیر متغیرهایی مانند pH، نوع و حجم بافر، نوع و حجم حلال استخراج‌کننده، نوع و حجم حلال پخش‌کننده، غلظت لیگاند، زمان استخراج، زمان سانتریفیوژ و قدرت یونی بررسی و بهینه شدند. همچنین تاثیر گونه‌های مزاحم، بررسی شد. تحت شرایط بهینه، منحنی کالیبراسیون در محدوده ۱/۲۰-۰/۰۲۰ میلی‌گرم بر لیتر، حد تشخیص ۰/۰۲۵ میلی‌گرم بر لیتر و فاکتور پيش‌تغليظ ۳۵ به دست آمده است. همچنین مقادیر انحراف استاندارد نسبی برای ۶ اندازه‌گیری تکراری در غلظت‌های ۰/۰۴۰، ۰/۰۵۰، ۰/۱۰، ۰/۴۰ و ۱/۰ میلی‌گرم بر لیتر به ترتیب برابر با ۲/۵۳، ۳/۰۱، ۱/۶۰، ۱/۱۰ و ۰/۴۷۰ درصد بدست آمده است.

این روش به طور موفقیت‌آمیزی برای اندازه‌گیری یون‌های پالادیم(II) در نمونه‌های آب، خاک و مواد غذایی به کار برده شده است.

**لغات کلیدی:** پالادیم(II)، ۲-مرکاپتوبنزوتیازول (2-MBT)، طیف‌سنجی جذب اتمی شعله-

ای (FAAS)، میکرواستخراج مایع-مایع پخشی (DLLME)

## فهرست مطالب

| عنوان  | صفحه |
|--|------|
| فصل اول:   | ۱    |
| ۱-۱ مقدمه  | ۲    |
| ۲-۱ تاریخچه  | ۲    |
| ۳-۱ خواص فیزیکی و شیمیایی پالادیم                            | ۳    |
| ۴-۱ کاربردهای پالادیم  | ۴    |
| ۵-۱ اثرات بیولوژیکی پالادیم                                  | ۴    |
| ۶-۱ مروری بر کارهای انجام شده بر روی پالادیم                 | ۵    |
| فصل دوم: تئوری   | ۱۵   |
| ۱-۲ مقدمه ۱ ی بر روشهای آماده سازی نمونه                     | ۱۶   |
| ۲-۲ استخراج  | ۱۶   |
| ۱-۲-۲ استخراج مایع-مایع                                      | ۱۷   |
| ۳-۲ روش های میکرو استخراج                                    | ۱۷   |
| ۱-۳-۲ میکرو استخراج با فاز مایع                              | ۱۸   |
| ۱-۳-۲-۱ میکرو استخراج مایع-مایع پخشی (DLLME)                 | ۱۸   |
| ۱-۳-۲-۱-۱ روش  | ۱۸   |
| ۱-۳-۲-۱-۱-۲ روابط حاکم بر میکرواستخراج مایع-مایع پخشی        | ۲۰   |
| ۱-۳-۲-۱-۳-۲-۱ مزایا و معایب روش میکرو استخراج مایع-مایع پخشی | ۲۱   |
| ۱-۳-۲-۱-۳-۲-۴ ویژگی های حلال استخراج کننده و پخش کننده       | ۲۲   |

|    |   |
|----|---|
| ۲۳ | فصل سوم: بخش تجربی.....   |
| ۲۴ | ۱-۳ مقدمه.....  |
| ۲۴ | ۲-۳ بخش تجربی.....  |
| ۲۴ | ۱-۲-۳ محلول های مورد استفاده و طرز تهیه آن ها.....                            |
| ۲۶ | ۲-۲-۳ دستگاه ها و وسایل مورد استفاده.....                                     |
| ۲۷ | ۳-۲-۳ طیف جذبی.....   |
| ۲۸ | ۴-۲-۳ مطالعات اولیه برای بررسی سیستم استخراج.....                             |
| ۲۹ | ۵-۲-۳ روش کار.....  |
| ۳۰ | ۶-۲-۳ بررسی و بهینه سازی متغیرهای موثر بر حساسیت روش اندازه گیری پالادیم..... |
| ۳۱ | ۷-۲-۳ روش بررسی و بهینه سازی متغیرهای موثر بر حساسیت روش.....                 |
| ۳۳ | ۱-۷-۲-۳ اثر pH فازآبی.....  |
| ۳۵ | ۲-۷-۲-۳ بررسی اثر نوع بافر.....   |
| ۳۷ | ۳-۷-۲-۳ بررسی اثر حجم بافر.....   |
| ۳۸ | ۴-۷-۲-۳ بررسی اثر نوع حلال استخراج کننده و حلال پخش کننده.....                |
| ۴۱ | ۵-۷-۲-۳ بررسی اثر حجم حلال استخراج کننده و حلال پخش کننده.....                |
| ۴۴ | ۶-۷-۲-۳ بررسی اثر غلظت لیگاند.....  |
| ۴۶ | ۷-۷-۲-۳ بررسی نوع حلال رقیق کننده.....  |
| ۴۷ | ۸-۷-۲-۳ بررسی زمان استخراج.....   |
| ۴۹ | ۹-۷-۲-۳ بررسی اثر نمک (قدرت یونی) بر راندمان استخراج.....                     |
| ۵۱ | ۱۰-۷-۲-۳ بررسی اثر زمان سانتریفیوژ.....                                       |
| ۵۳ | ۱۱-۷-۲-۳ بررسی اثر حجم نمونه آبی بر راندمان استخراج.....                      |



|    |  |
|----|--|
| ۵۵ | ۸-۲-۳ شرایط بهینه میکرواستخراج مایع- مایع پخشی پالادیم |
| ۵۶ | ۳-۳ رسم منحنی کالیبراسیون پیش تغلیظ                    |
| ۶۰ | ۴-۳ بررسی اثر مزاحمت                                   |
| ۶۱ | ۵-۳ سایر ارقام شایستگی روش                             |
| ۶۱ | ۵-۳-الف حد تشخیص                                       |
| ۶۲ | ۵-۳-ب دقت و صحت  |
| ۶۳ | ۵-۳-ج محاسبه فاکتور غنی سازی و درصد بازیابی روش        |
| ۶۴ | ۵-۳-د ضریب مصرف  |
| ۶۵ | ۶-۳ اندازه گیری پالادیم در نمونه های حقیقی             |
| ۷۱ | <b>فصل چهارم:</b>                                      |
| ۷۲ | ۱-۴ سیستم شیمیایی مورد استفاده                         |
| ۷۳ | ۲-۴ ارقام شایستگی روش                                  |
| ۷۳ | ۳-۴ مقایسه روش پیشنهادی با برخی روشهای موجود           |
| ۷۵ | ۴-۴ نتیجه گیری   |
| ۷۵ | ۵-۴ آینده نگری   |
| ۷۷ | مراجع  |
| ۸۳ | Abstract   |

## فهرست شکل ها

| صفحه | عنوان  |
|------|--|
| ۱۹   | شکل (۱-۲): میکرو استخراج مایع-مایع پخشی  |
| ۲۸   | شکل (۱-۳): طیف جذبی محلول شاهد و محلول نمونه   |
| ۳۳   | شکل (۲-۳): منحنی کالیبراسیون مستقیم پالادیم (II)                                       |
| ۳۵   | شکل (۳-۳): نمودار تأثیر pH فاز آبی بر سیگنال تجزیه ای                                  |
| ۳۶   | شکل (۴-۳): نمودار تأثیر نوع بافر بر سیگنال تجزیه ای                                    |
| ۳۸   | شکل (۵-۳): نمودار تأثیر حجم بافر بر سیگنال تجزیه ای                                    |
| ۴۱   | شکل (۶-۳): تأثیر نوع حلال استخراج کننده و حلال پخش کننده بر سیگنال تجزیه ای            |
| ۴۵   | شکل (۷-۳): نمودار تأثیر غلظت لیگاند بر سیگنال تجزیه ای                                 |
| ۴۸   | شکل (۸-۳): بررسی اثر زمان استخراج  |
| ۵۰   | شکل (۹-۳): نمودار تأثیر قدرت یونی بر فرآیند استخراج                                    |
| ۵۲   | شکل (۱۰-۳): نمودار تأثیر زمان سانتریفیوژ بر سیگنال تجزیه ای                            |
| ۵۴   | شکل (۱۱-۳): نمودار تأثیر حجم نمونه آبی بر میزان استخراج پالادیم در میکرو گرم ثابت      |
| ۵۵   | شکل (۱۲-۳): نمودار تأثیر حجم نمونه آبی بر میزان استخراج پالادیم با مقادیر مختلف آنالیت |
| ۵۹   | شکل (۱۳-۳): منحنی کالیبراسیون پیش تغلیظ در محدوده ۰/۲۰-۰/۲۰ میلی گرم بر لیتر پالادیم   |
| ۵۹   | شکل (۱۴-۳): منحنی کالیبراسیون پیش تغلیظ در محدوده ۰/۲۰-۱/۲۰ میلی گرم بر لیتر پالادیم   |
| ۷۲   | شکل (۱-۴): ساختار گسترده لیگاند ۲-مرکاپتوبنزوتیازول                                    |

## فهرست جدول ها

عنوان

صفحه

|   |    |
|---|----|
| جدول (۱-۱): خواص عمومی پالادیم.....   | ۳  |
| جدول (۱-۳): مواد شیمیایی مورد استفاده.....  | ۲۵ |
| جدول (۲-۳): پارامترهای دستگاهی برای اندازه گیری جذب پالادیم.....                            | ۲۶ |
| جدول (۳-۳): سیگنال های مستقیم برای محلول های پالادیم.....                                   | ۳۲ |
| جدول (۴-۳): بررسی اثر pH بر میزان استخراج پالادیم.....                                      | ۳۴ |
| جدول (۵-۳): بررسی اثر نوع بافر بر میزان استخراج پالادیم.....                                | ۳۶ |
| جدول (۶-۳): بررسی اثر حجم بافر بر میزان استخراج پالادیم.....                                | ۳۸ |
| جدول (۷-۳): بررسی اثر نوع حلال استخراج کننده و پخش کننده بر میزان استخراج پالادیم.....      | ۴۰ |
| جدول (۸-۳): بررسی اثر حجم حلال استخراج کننده و حلال پخش کننده بر میزان استخراج پالادیم..... | ۴۳ |
| جدول (۹-۳): بررسی اثر غلظت لیگاند بر میزان استخراج پالادیم.....                             | ۴۵ |
| جدول (۱۰-۳): بررسی اثر نوع حلال رقیق کننده بر میزان استخراج پالادیم.....                    | ۴۷ |
| جدول (۱۱-۳): بررسی اثر زمان استخراج بر میزان استخراج پالادیم.....                           | ۴۸ |
| جدول (۱۲-۳): بررسی اثر قدرت یونی بر فرایند استخراج.....                                     | ۵۰ |
| جدول (۱۴-۳): بررسی اثر حجم نمونه آبی بر میزان استخراج پالادیم در میکروگرم ثابت.....         | ۵۴ |
| جدول (۱۵-۳): بررسی اثر حجم نمونه آبی بر میزان استخراج در غلظت ثابت.....                     | ۵۵ |
| جدول (۱۶-۳): نتایج مربوط به رسم منحنی کالیبراسیون پیش تغلیظ.....                            | ۵۸ |
| جدول (۱۷-۳): نتایج حاصل از بررسی اثر گونه های مزاحم در اندازه گیری یون پالادیم.....         | ۶۱ |
| جدول (۱۸-۳): نتایج حاصل از دقت و صحت روش پیشنهادی برای اندازه گیری پالادیم.....             | ۶۳ |
| جدول (۱۹-۳): برخی پارامترهای تجزیه‌ای در اندازه‌گیری پالادیم.....                           | ۶۴ |
| جدول (۲۰-۳): نتایج حاصل از اندازه گیری پالادیم در آب.....                                   | ۶۶ |
| جدول (۲۱-۳): نتایج حاصل از اندازه گیری پالادیم در خاک.....                                  | ۶۷ |
| جدول (۲۲-۳): نتایج حاصل از اندازه گیری پالادیم در سیر.....                                  | ۶۹ |
| جدول (۱-۴): مقایسه روش پیشنهادی با برخی از روشهای گزارش شده برای تعیین مقدار پالادیم.....   | ۷۴ |



# فصل اول:

مقدمه

## ۱-۶ مقدمه

گسترش صنایع و استفاده روز افزون از فلزات سبب انتشار وسیع آن‌ها در محیط زیست گشته است. به طوری که این فلزات از راه های گوناگون قادر به ورود به زنجیره غذایی و در نهایت سیستم های بیولوژیکی می‌باشند. افزایش عناصر فلزی به خصوص فلزات واسطه سنگین در محیط زیست حتی در مقادیر بسیار کم، آثار زیان باری را بر سلامتی انسان‌ها و دیگر جانداران در پی دارد. از این رو شناسایی و تعیین مقدار فلزات سنگین جهت کنترل و جلوگیری از افزایش نامطلوب آنها امری ضروری است. یکی از فلزات سنگین پالادیم می‌باشد که در این قسمت پایان نامه به بررسی خصوصیات و اثرات پالادیم می‌پردازیم.

## ۲-۶ تاریخچه

پالادیم در سال ۱۸۰۳ توسط ویلیام هید و لاستون<sup>۱</sup> کشف شد، این عنصر توسط ولاستون دو سال بعد از کشف سیارک پالاس، نامگذاری شد. اسم این عنصر برگرفته از الهه یونانی خرد، پالادیون یا پالاس است. ولاستون این عنصر را در یک معدن پلاتین در آمریکای جنوبی کشف کرد. روزگاری ترکیب پالادیم کلرید برای درمان مرض سل به میزان ۰/۰۶۵ گرم در روز تجویز می‌شد. این ترکیب عوارض جانبی زیادی داشت و فوراً داروهای موثر دیگر جایگزین شدند [۱].

پالادیم هم به صورت آزاد و هم به صورت آلیاژ با طلا و پلاتین و دیگر فلزات در محل کوه‌های اورال استرالیا، اتیوپی و آمریکای شمالی و جنوبی یافت می‌شود، با این حال اکثر پالادیم مصرفی بدلیل صرفه اقتصادی از معادن نیکل و مس در آفریقای جنوبی و آنتاریوی کانادا استخراج می‌شود، چرا که حجم زیاد تولید فلزات از این معادن، عمل دریافت پالادیم را به صرفه می‌کند [۱].

---

1 -William Hyde Wollaston

### ۳-۶ خواص فیزیکی و شیمیایی پالادیم

پالادیم (Pd) دارای عدد اتمی ۴۶ است و یکی از فلزات کمیاب بوده و به رنگ نقره‌ای است و در مجاورت هوا سیاه نمی‌شود. این فلز با چگالی اندک خود پایین‌ترین نقطه ذوب را در میان فلزات هم‌گروه پلاتینیوم دارد. این فلز در زمانی که به آن حرارت داده شود، به میزان زیادی کشیده و نرم شده و در دمای کم سفت و محکم می‌شود [۱].

پالادیم به شدت با ترکیبات گوگردی و اسید نیتریک ترکیب شده به آرامی در هیدروکلریک اسید حل می‌شود. همچنین این فلز در دماهای معمولی با اکسیژن ترکیب نمی‌شود. این فلز به طرز بسیار غیر معمول و عجیب خاصیت جذب هیدروژن را تا ۹۰۰ برابر حجم خود در دمای اتاق دارد. در این عمل احتمالاً هیدرید پالادیم تشکیل می‌شود اما ترکیب شیمیایی واقعی آن هنوز آشکار نشده است [۱]. حالت‌های معمولی اکسیداسیون پالادیم ۲، ۳، و ۴ می‌باشد. اخیراً ترکیباتی از پالادیم که در آن عدد اکسیداسیون پالادیم ۶+ است گزارش شده است [۱، ۲]. برخی از خواص عمومی پالادیم در جدول (۱-۱) ذکر شده است.

جدول (۱-۱): خواص عمومی پالادیم

| Pd                                       | نماد شیمیایی                          |
|--|---------------------------------------|
| ۴۶                                       | عدد اتمی                              |
| ۱۰۶/۴۲                                   | وزن اتمی                              |
| [Kr], 4d <sup>10</sup> , 5s <sup>0</sup> | آرایش الکترونی                        |
| ۱۵۵۴/۹                                   | نقطه ذوب (°C)                         |
| ۲۹۶۳                                     | نقطه جوش (°C)                         |
| ۱۲/۰۲۳                                   | دانسیته در ۲۰ °C (kg/m <sup>3</sup> ) |

## ۴-۶ کاربردهای پالادیم

پالادیم عنصری است که اهمیتش در صنایع روزانه در حال افزایش است. در سال ۲۰۰۷ مقدار ۹۲ تن پالادیم در بازار جهانی فروخته شد. پالادیم و آلیاژهای آن به دلیل ویژگی‌های شیمیایی و فیزیکی فوق‌العاده‌ای که دارند توجه بسیاری را در زمینه‌های مختلف به خود جلب کرده‌اند. طلای سفید آلیاژی از طلا بوده که با اضافه کردن پالادیم رنگ خود را از دست می‌دهد [۱]. از پالادیم در تولید دستگاه‌های دندانپزشکی و جواهرات استفاده می‌شود. همچنین با توجه به هدایت الکتریکی و دوام پالادیم به طور گسترده‌ای در الکترونیک مورد استفاده قرار می‌گیرد. یکی از مهم‌ترین کاربردهای پالادیم تولید مبدل‌های کاتالیزوری برای موتور ماشین‌ها است [۳].

از دیگر کاربردهای پالادیم می‌توان به موارد زیر اشاره کرد: [۱،۴]

- استفاده در علوم پزشکی به عنوان درمان سرطان.
- ساخت ابزار جراحی.
- در تجهیزات و سیستم‌های سوئیچینگ مخابراتی.
- کلید استارت هواپیما.

## ۵-۶ اثرات بیولوژیکی پالادیم

استفاده روز افزون صنایع از پالادیم در بسیاری از زمینه‌های تکنولوژی سبب شده است که در سال‌های اخیر روش‌های تجزیه‌ای برای اندازه‌گیری پالادیم و بررسی اثرات سمی آن در محیط زیست افزایش یابد [۵]. سطح آلودگی ناشی از این فلز در محیط زیست به طور چشمگیری رو به افزایش است اما هنوز در حد نانوگرم بر گرم است [۶].

ترکیبات پالادیم از سمیت بالایی برخوردار بوده و سرطان‌زا هستند و به آسانی به مواد زیستی مثل ریشه گیاهان منتقل شده و به این طریق وارد زنجیره غذایی می‌شوند. پرتوزایی پالادیم اثرات مضر بر سلامت انسان از قبیل مشکلات پوستی، سوزش چشم، تخریب DNA و میتوکندری سلول



دارند[۷]. مطالعات بیش از ۲۰ سال اخیر نشان داده است که آلیاژهای دندان منبع اصلی حساسیت پالادیم برای افراد به شمار می‌آیند[۴]. پالادیم کلرید سمی است و اگر بلعیده شود یا از طریق پوست جذب شود مضر است. در جانداران آزمایشگاهی پالادیم کلرید باعث آسیب مغز استخوان، کبد و کلیه شده اما پالادیم کلرید به میزان ۰/۰۶۵ گرم در روز در درمان سل موثر است بدون اینکه عوارض بدی ایجاد کند[۱].

## ۶-۶ مروری بر کارهای انجام شده بر روی پالادیم

روش‌های متنوعی برای تعیین مقادیر پالادیم در نمونه‌های مختلف گزارش شده است. از جمله این روش‌ها می‌توان به روش کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا<sup>۱</sup> (HPLC)[۸]، طیف سنجی ماورا بنفش- مرئی<sup>۲</sup> (UV-Vis)[۹]، طیف سنجی جذب اتمی شعله‌ای<sup>۳</sup> (FAAS)[۱۰]، طیف سنجی جذب اتمی کوره گرافیتی<sup>۴</sup> (GFAAS)[۱۱]، طیف سنجی جرمی با پلاسمای جفت شده القایی<sup>۵</sup> (ICP-MS)[۱۲]، طیف سنجی جرمی با پلاسمای جفت شده القایی بر پایه تبخیر الکترو گرمایی<sup>۶</sup> (ETV-ICP-MS)[۱۳]، طیف سنجی نشر نوری با پلاسمای جفت شده القایی<sup>۷</sup> (OES-ICP)[۱۴]، طیف سنجی جذب اتمی الکتروترمال<sup>۸</sup> (ETAAS)[۱۵] و اسپکتروفتومتری با آرایه خطی فیبر نوری (FO-LADS)[۱۶]<sup>۹</sup> اشاره کرد.

از آنجایی که تعیین مقدار کم پالادیم در نمونه‌های محیطی به دلیل غلظت پایین آن و اثرات زمینه مشکل است، بنابراین بایستی از روش‌های با حساسیت و گزینش پذیری بالا یا از روش‌های جداسازی و پیش تغلیظ قبل از اندازه گیری استفاده کرد. چندین روش شامل استخراج مایع- مایع<sup>۱۰</sup> (LLE)،

<sup>1</sup>High performance liquid chromatography

<sup>2</sup>Ultraviolet- visible spectroscopy

<sup>3</sup>Flame atomic absorption spectrometry

<sup>4</sup>Graphit furnace atomic absorption spectrometry

<sup>5</sup>Inductively coupled plasma mass spectrometry

<sup>6</sup>Electrothermal vaporization- inductively coupled plasma-mass spectrometry

<sup>7</sup>Optic Emission spectrometry- inductively coupled plasma

<sup>8</sup>Electrothermal atomic absorption spectrometry

<sup>9</sup>Fibr optic linear array detection spectrophotometry

<sup>10</sup>Liquid liquid extraction

استخراج فاز جامد<sup>۱</sup> (SPE) و استخراج نقطه ابر ی<sup>۲</sup> (CPE) برای جداسازی و پیش تغلیظ یون‌های پالادیم گزارش شده است، اما داشتن معایبی از قبیل وقت گیر بودن، فاکتور پیش تغلیظ پایین و استفاده از مقادیر زیاد حلال آلی باعث شده که روش‌های میکرو استخراج توسعه پیدا کنند [۱۷].

در زیر خلاصه‌ای از کارهای انجام شده برای تعیین مقدار پالادیم آورده شده است.

در سال ۲۰۰۲ بوش<sup>۳</sup> و همکاران، مقادیر بسیار کم پالادیم در غبار جاده را با فرایند هضم به کمک مایکروویو<sup>۴</sup> به طور مستقیم توسط سیستم برخط طیف سنجی جذب اتمی کوپل شده با کوره گرافیتی اندازه گیری کردند. تحت شرایط بهینه برای حجم ۲/۷۰ میلی‌لیتر نمونه، حد تشخیص ۱۸ نانوگرم بر لیتر و محدوده خطی ۱۰۰-۲۵/۰ نانوگرم بر لیتر گزارش شده است [۱۱].

در سال ۲۰۰۷ کار<sup>۵</sup> و همکاران، فلزات پالادیم، کبالت، نیکل و مس را بطور همزمان پس از پیش تغلیظ با میکرواستخراج فاز جامد<sup>۶</sup> (SPME) توسط کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا اندازه گیری کردند. در این روش از ۲-تیوفنالدئید-۳-تیوسمی‌کاربازون<sup>۷</sup> (TPTS) به عنوان عامل کی‌لیت کننده استفاده شد. تحت شرایط بهینه، حد تشخیص برای پالادیم ۷/۰ نانوگرم بر لیتر، انحراف استاندارد نسبی برای ۵ اندازه گیری ۳/۵٪ و محدوده خطی ۵۰۰-۰/۱۰ نانوگرم بر میلی‌لیتر گزارش شده است [۸].

در سال ۲۰۰۷ ضیا و همکاران، پالادیم و چندین یون فلزی دیگر را به طور همزمان پس از پیش تغلیظ با میکرو استخراج فاز مایع فیبر تو خالی<sup>۸</sup> (HF-LPME) توسط تبخیر الکتروترمال کوپل شده با پلاسمای جفت شده القایی-طیف سنجی جرمی اندازه‌گیری کردند. در این روش از دی‌اتیل‌دی‌تیو-کاربامات<sup>۹</sup> (DDTC) به عنوان کی‌لیت کننده و عامل شیمیایی اصلاح کننده برای افزایش دمای

<sup>1</sup> Solid phase extraction

<sup>2</sup> Cloud point extraction

<sup>3</sup> Boch

<sup>4</sup> Microwave-assisted digestion

<sup>5</sup> Kaur

<sup>6</sup> Solid phase microextraction

<sup>7</sup> 2-Thiophenalddehyde-3-thiosemicarbazone

<sup>8</sup> Hollow fibr liquid phase microextraction

<sup>9</sup> Diethyldithiocarbamate

تبخیر استفاده شد تحت شرایط بهینه، محدوده خطی ۰/۰۲۰-۳۰/۰ نانوگرم بر میلی‌لیتر، حد تشخیص برای پالادیم ۷/۹۰ نانوگرم بر میلی‌لیتر، فاکتور پیش تغلیظ ۲۴ و انحراف استاندارد نسبی برای ۷ اندازه‌گیری تکراری ۷/۱٪ گزارش شده است [۱۸].

در سال ۲۰۰۷ شکوفی و همکاران، پالادیم و کبالت را به طور همزمان پس از پیش تغلیظ با میکرو استخراج مایع-مایع پخشی توسط تکنیک اسپکترومتری تشخیص آرایه خطی فیبر نوری (FO- (LADS) اندازه‌گیری کردند. در این روش از اتانول و ۱ و ۲ دی‌کلروبنزن به ترتیب به عنوان حلال پخش-کننده و استخراج‌کننده استفاده شده است. همچنین از ۱- (۲-پیریدیل آزو) -۲-نفتول<sup>۱</sup> (PAN) به عنوان کی‌لیت‌کننده استفاده شده است. تحت شرایط بهینه برای حجم ۱۰ میلی‌لیتر نمونه، محدوده خطی ۲-۱۰۰ میکروگرم بر لیتر، حد تشخیص ۰/۲۵ میکروگرم بر لیتر، انحراف استاندارد نسبی برای ۵ اندازه‌گیری تکراری ۴٪ و فاکتور پیش تغلیظ ۱۶۲ گزارش شده است [۱۶].

در سال ۲۰۰۸ لئوپلد<sup>۲</sup> و همکاران، پالادیم را در گرد و غبار تونل جاده و لجن فاضلاب به روش تزریق در جریان<sup>۳</sup> توسط طیف سنجی جذب اتمی-کوره گرافیتی اندازه‌گیری کردند. تحت شرایط بهینه برای ۲/۷۰ میلی‌لیتر حجم نمونه آبی، محدوده خطی ۲۰-۱۰۰۰ نانوگرم بر لیتر و حد تشخیص ۱۶/۰ نانوگرم بر لیتر گزارش شده است [۵].

در سال ۲۰۰۸ سویلک<sup>۴</sup> و همکاران، پالادیم، طلا و سرب را به روش هم‌رسوبی<sup>۵</sup> توسط طیف‌سنجی جذب اتمی شعله‌ای اندازه‌گیری کردند. در این روش از ۵-متیل-۴- (۲-تiazolylazo) رزورسینول<sup>۶</sup> به عنوان کی‌لیت‌کننده استفاده شد. روش کار بدین صورت بود که حجم مشخصی از محلول بافر شده هر سه یون به لوله سانتریفیوژ منتقل شد. سپس ۱/۰ میلی‌لیتر از محلول نیکل ۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر و حجم لازم لیگاند به محلول اضافه شد و ۱۰ دقیقه با سرعت ۲۵۰۰ دور بر دقیقه سانتریفیوژ

<sup>1</sup> 1-(2-pyridylazo)-2-naphtol

<sup>2</sup> Leopold

<sup>3</sup> Flow injection

<sup>4</sup> Soylac

<sup>5</sup> Coprecipitation

<sup>6</sup> 5-methyl-4-(2-thiazolylazo)resorcinol

گردید سپس آنچه بر روی سطح شناور بود جدا شد و محلول ته‌نشین‌شده درون لوله با  $\text{HNO}_3$  حل شد و حجم نهایی با آب مقطر به ۱۰ میلی‌لیتر رسید. مراحل بالا سه بار تکرار شد و آنالیت توسط طیف‌سنج جذب اتمی اندازه‌گیری شد. تحت شرایط بهینه، حد تشخیص ۲/۱۰ میکروگرم بر لیتر، انحراف استاندارد نسبی برای ۱۰ اندازه‌گیری تکراری ۱۰٪ و فاکتور غنی‌سازی ۲۵ گزارش شده است [۱۰].

در سال ۲۰۰۸ توکلی و همکاران، طلا و پالادیم را به‌طور همزمان پس از پیش‌تغلیظ به روش استخراج نقطه ابری<sup>۱</sup> (CPE) توسط پلاسمای جفت‌شده القایی-طیف‌سنجی نشری اندازه‌گیری کردند. در این روش از ۱،۸-دی‌آمینو-۵،۴-دی‌هیدروکسی‌آنتراکوئینون<sup>۲</sup> به عنوان عامل کی‌لیت‌کننده و تریتون X-۱۱۴ به عنوان سورفکتانت غیر یونی استفاده شده است. تحت شرایط بهینه برای حجم ۱۰/۰ میلی‌لیتر از حجم نمونه آبی، محدوده خطی ۱۰۰۰-۰/۵۰ میکروگرم بر لیتر، حد تشخیص ۰/۳۰ میکروگرم بر لیتر، انحراف استاندارد نسبی برای هفت اندازه‌گیری تکراری ۳/۸٪ و فاکتور پیش‌تغلیظ ۲۰/۲ گزارش شده است [۱۴].

در سال ۲۰۰۹ شمسی پور و همکاران، پالادیم را پس از پیش‌تغلیظ به روش میکرو استخراج مایع-مایع پخشی (DLLME) توسط اسپکترومتری جذب اتمی کوره گرافیتی اندازه‌گیری کردند. در این روش از ۲-آمینو-۱-سیکلوهگزن-۱-دی‌تیوکربوکسیلیک‌اسید<sup>۳</sup> به عنوان عامل کی‌لیت‌کننده، کربن-تتراکلرید به عنوان حلال استخراج‌کننده و استون به عنوان حلال پخش‌کننده استفاده شده است. در شرایط بهینه برای حجم ۱۰ میلی‌لیتر نمونه، فاکتور پیش‌تغلیظ ۳۵۰، محدوده خطی ۰/۶۰-۰/۰۲۰ میکروگرم بر لیتر و حد تشخیص ۰/۰۰۷۰ میکروگرم بر لیتر به دست آمده است. همچنین انحراف استاندارد نسبی ۴/۲٪ برای روش گزارش شده است [۱۹].

<sup>1</sup> Cloud point extraction

<sup>2</sup> 1,8-diamino-4,5-dihydroxy antraquinone

<sup>3</sup> 2-amino-1-cyclohexene-1-dithiocarboxylic acid

در سال ۲۰۰۹ لیانگ<sup>۱</sup> و همکاران، پالادیم را پس از پیش تغلیظ به روش میکرواستخراج مایع-مایع توسط اسپکترومتری جذب اتمی کوره گرافیتی اندازه‌گیری کردند. در این روش از دی‌اتیل-دی-تیوکاربامات<sup>۲</sup> (DDTC) به عنوان عامل کی‌لیت کننده، کربن‌تتراکلرید و اتانول به ترتیب به عنوان حلال استخراج‌کننده و حلال پخش‌کننده استفاده شده است. تحت شرایط بهینه برای حجم ۵/۰ میلی‌لیتر نمونه آبی، فاکتور پیش تغلیظ ۱۵۶، حد تشخیص برای پالادیم ۲/۴۰ نانوگرم بر لیتر و انحراف استاندارد نسبی برای ۷ اندازه‌گیری تکراری ۴/۳٪ به دست آمده است. همچنین محدوده خطی ۵/۰-۰/۱۰ نانوگرم بر میلی‌لیتر برای این روش گزارش شده است [۲۰].

در سال ۲۰۰۹ احمد زاده و همکاران، پالادیم را پس از پیش تغلیظ به روش میکرواستخراج مایع-مایع پخشی توسط اسپکتروسکوپی جذب اتمی شعله اندازه‌گیری کردند. در این روش از تیوریدازین-هیدروکلراید<sup>۳</sup> (TRH) به عنوان عامل کی‌لیت کننده و از اتانول و کلروفرم به ترتیب به عنوان حلال پخش‌کننده و استخراج‌کننده استفاده شده است. تحت شرایط بهینه برای حجم ۵/۰ میلی‌لیتر نمونه آبی، انحراف استاندارد نسبی برای ۵ اندازه‌گیری تکراری ۰/۷٪ و حد تشخیص ۹۰ میکروگرم بر لیتر بدست آمده است. فاکتور غنی‌سازی و راندمان به ترتیب ۴۵/۷ و ۷۴/۲٪ و محدوده خطی ۲۰۰۰-۱۰۰ میکروگرم بر لیتر گزارش شده است [۲۱].

در سال ۲۰۱۰ واعظ زاده و همکاران، پالادیم را در افزودنی‌های غذا، آب دریا، چای و نمونه‌های زیستی پس از پیش تغلیظ به روش اصلاح شده میکرواستخراج تجمعی القا شده با سرما<sup>۴</sup> (M-CIAME) توسط اسپکترومتر UV-Vis اندازه‌گیری کردند. در این روش از نیو مایسلرکتون<sup>۵</sup> (TMK) به عنوان عامل کی‌لیت کننده استفاده شده است. سدیم‌هگزا‌فلورو‌فسفات<sup>۶</sup> (NaPF<sub>۶</sub>) به محلول نمونه

<sup>1</sup> Liang

<sup>2</sup> Diethyldithio carbamate

<sup>3</sup> Thioridazine HCl

<sup>4</sup> Modified cold-induced aggregation microextraction

<sup>5</sup> Michler thioketone

<sup>6</sup> Sodium hexafluorophosphate

حاوی مقدار کم ۱-هگزیل-۳-متیل‌ایمیدازولیوم‌تترافلوربورات<sup>۱</sup> [Hmim][BF<sub>4</sub>] اضافه شد سپس محلول در حمام یخ قرار گرفت تا محلول ابری شکل گیرد و فاز استخراج شده پس از سانتریفیوژ ته نشین شد. تحت شرایط بهینه برای حجم ۱۰/۰ میلی‌لیتر نمونه آبی، حد تشخیص ۰/۲۰ نانوگرم بر میلی‌لیتر، انحراف استاندارد نسبی برای پنج اندازه‌گیری تکراری ۱/۱۷٪، فاکتور غنی سازی ۹۷ و همچنین محدوده خطی ۱۰۰-۰/۶۰ نانوگرم بر میلی‌لیتر برای این روش گزارش شده است [۹].

در سال ۲۰۱۰ محمدی و همکاران، پالادیم را پس از پیش تغلیظ با استفاده از میکرواستخراج مایع-مایع پخشی بدون استفاده از لیگاند<sup>۲</sup> (LL-DLLME) توسط اسپکترمتری جذب اتمی شعله اندازه‌گیری کردند. در این روش از کربن‌تتراکلرید و اتانول به ترتیب به عنوان حلال استخراج‌کننده و پخش‌کننده استفاده شده است. در شرایط بهینه برای حجم ۱۰/۰ میلی‌لیتر محلول حاوی نمونه، محدوده خطی ۷۰۰۰-۱۵ میکروگرم بر لیتر، حد تشخیص ۱/۴۰ میکروگرم بر لیتر و انحراف استاندارد نسبی ۱/۵٪ به دست آمده است [۱۷].

در سال ۲۰۱۰ محمدی و همکاران، پالادیم را پس از پیش تغلیظ به روش میکرو استخراج قطره آلی جامد شناور بر پایه پخش ماورا صوت<sup>۳</sup> (SFODME-USD) توسط طیف‌سنج جذب اتمی شعله اندازه‌گیری کردند. در این روش پالادیم پس از تشکیل کمپلکس با لیگاند، درون قطرات ۱-آندکانول استخراج شد. قطرات آندکانول شکل گرفته، به کمک امواج ماوراصوت مانند ابر درون محلول آبی پخش شد. تحت شرایط بهینه برای حجم ۱۵ میلی‌لیتر نمونه، حد تشخیص ۰/۶۰ نانوگرم بر میلی‌لیتر، انحراف استاندارد نسبی برای هفت اندازه‌گیری تکراری ۲٪، محدوده خطی ۴۰۰-۲ نانوگرم بر میلی‌لیتر و فاکتور پیش تغلیظ ۵۰ گزارش شده است [۲۱].

در سال ۲۰۱۲ یمینی و همکاران، حداکثر ظرفیت کمی پالادیم در نمونه آبی را پس از پیش تغلیظ با میکرواستخراج بر پایه زوج یون تسهیل شده با سورفکتانت<sup>۴</sup> (IP-SAME) را توسط پلاسمای جفت

<sup>1</sup> 1-hexyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate

<sup>2</sup> Ligandless dispersive liquid liquid microextraction

<sup>3</sup> Solidified floating organic drop microextraction based on ultra sound-dispersion

<sup>4</sup> Ion pair based-surfactant assisted microextraction

شده القایی-طیف سنجی نشری اندازه‌گیری کردند. در این روش ابتدا فاز امولسیون کننده شکل گرفته و سپس زوج یون تشکیل شده و قابل استخراج به فاز آلی می‌شود. تترادسیل تری‌متیل‌آمونوم برماید<sup>۱</sup> (TTAB) به عنوان امولسیون کننده و عامل زوج یون کننده اضافه شد و ۱-اکتانول به عنوان حلال استخراج کننده انتخاب شد. تحت شرایط بهینه، محدوده خطی ۰/۵۰-۱۰۰ میکروگرم بر لیتر، حد تشخیص ۰/۲۰ میکروگرم بر لیتر، انحراف استاندارد نسبی برای پنج اندازه‌گیری تکراری ۴/۱٪ و فاکتور پیش تغلیظ ۱۴۶ گزارش شده است [۲۳].

در سال ۲۰۱۲ مجیدی و همکاران، پالادیم را به روش میکرو استخراج مایع-مایع پخشی با امولسیون زدایی بر پایه حلال<sup>۲</sup> (SD-DLLME) توسط اسپکترومتری جذب اتمی الکتروترمال اندازه‌گیری کردند. در این روش از تیو-مایسلرکتون (TMK) به عنوان عامل کی لیت کننده استفاده شده است. پالادیم درون لیگاند استخراج می‌شود پس از پخش شدن آن، مقداری از استو نیتریل به عنوان امولسیون زدای شیمیایی به توده آبی تزریق شد تا جدا شدن دو فاز به سرعت انجام شود، بدین ترتیب برای جداسازی فازها به مرحله سانتریفیوژ احتیاجی نبود. تحت شرایط بهینه برای حجم ۱۰/۰ میلی لیتر نمونه آبی، محدوده خطی ۰/۵۰۰-۰/۰۲۵ میکروگرم بر لیتر، انحراف استاندارد نسبی برای هفت اندازه‌گیری تکراری ۳/۶۸٪، حد تشخیص و فاکتور پیش تغلیظ به ترتیب ۰/۰۰۷۰ میکروگرم بر لیتر و ۲۳۱ گزارش شده است [۱۵].

در سال ۲۰۱۲ گو<sup>۳</sup> و همکاران، فلزات سنگین را به روش میکرواستخراج قطره آلی جامد شناور شده<sup>۴</sup> (SFODME) توسط تبخیر الکتروگرمایی-طیف سنج جرمی-پلاسمای جفت شده القایی اندازه‌گیری کردند. سدیم‌دی‌اتیل‌دی‌تیوکاربامات<sup>۵</sup> (SDDTC) به عنوان عامل کی لیت کننده در SFODME به عنوان اصلاح کننده شیمیایی در ETV استفاده شده است. تحت شرایط بهینه، حد تشخیص برای پالادیم ۰/۰۰۹۱ نانوگرم بر میلی لیتر، محدوده خطی ۰/۰۵۰-۲۰ نانوگرم بر میلی لیتر،

<sup>1</sup> Tetradecyl trimethyl ammonium bromide

<sup>2</sup> Solvent-based-de-emulsification dispersive liquid-liquid microextraction

<sup>3</sup> Guo

<sup>4</sup> Solidified floating organic drop microextraction

<sup>5</sup> Sodium Diethyl dithio carbamate

انحراف استاندارد نسبی برای هفت اندازه‌گیری تکراری ۰.۷/۶٪ و فاکتور غنی سازی ۸۱/۴ گزارش شده است [۱۳].

در سال ۲۰۱۲ باقری و همکاران، پالادیم را با سنتز یک جاذب جدید مغناطیسی و تشکیل یک شبکه آلی فلزی<sup>۱</sup> (MOF) و بهینه سازی به روش طراحی تجربی<sup>۲</sup> توسط طیف سنج جذب اتمی شعله‌ای اندازه‌گیری کردند. روش کار بدین صورت بود که جذب سطحی پالادیم در محلول مورد بررسی قرار گرفت. برای این منظور مقدار مشخصی از پالادیم به لوله آزمایش منتقل شد و pH محلول بوسیله سدیم هیدروکسید ۱/۰ مولار و هیدروکلریک‌اسید ۱/۰ مولار تنظیم شد سپس ذره MOF به محلول اضافه شد و مخلوط طی یک زمان مشخص تکان داده شد. در نهایت لوله آزمایش در میدان مغناطیسی قرار داده شد. به علت ذرات تجمع یافته روی یک قسمت لوله آزمایش آهنربا دائمی ایجاد شد و پالادیم جذب سطحی شده از طریق تغییرات غلظت پالادیم در محلول بعد از جذب توسط FAAS اندازه‌گیری شد. در مرحله بعد پالادیم جذب شده توسط MOF در مرحله واجذب با سدیم هیدروکساید ۰/۰۱۰ مولار شسته شد و مقدار واجذب توسط FAAS اندازه‌گیری گردید. تحت شرایط بهینه، محدوده خطی ۱-۱۰۰ میکروگرم بر لیتر، حد تشخیص ۰/۳۷ نانوگرم بر میلی‌لیتر، انحراف استاندارد نسبی ۰/۲/۱٪، فاکتور پیش تغلیظ ۲۰۸ و ظرفیت جذب ۱۰۵/۱ میلی‌گرم بر گرم گزارش شده است [۲۴].

در سال ۲۰۱۳ فراهانی و همکاران، پالادیم را به روش استخراج فاز جامد پخشی بر پایه شاره مغناطیسی<sup>۳</sup> (FF-DSPE) توسط اسپکترومتری جذب اتمی شعله اندازه‌گیری کردند. در این روش مقدار مشخصی از شاره مغناطیسی برداشته شد و توسط سرنگ به سرعت به نمونه آبی تزریق شد. زمانی که جاذب کاملاً در فاز آبی پخش شد، استخراج پس از چند ثانیه انجام می‌شود. شاره مغناطیسی توسط آهنربا جذب و جدا گردد بنابراین دیگر به مرحله سانتریفیوژ برای جداسازی فازها

<sup>1</sup> Synthesis and characterization of magnetic metal-organic frame work

<sup>2</sup> Experimental design methodology

<sup>3</sup> Ferro fluid- based dispersive solid phase extraction



نیازی نیست. تحت شرایط بهینه برای حجم ۵ میلی لیتر نمونه آبی، محدوده خطی ۱-۱۰۰ میکروگرم بر لیتر، انحراف استاندارد نسبی برای ۷ اندازه گیری تکراری ۳/۳٪، همچنین حد تشخیص و فاکتور غنی سازی به ترتیب ۳/۵ میکروگرم بر لیتر و ۲۶۷ برای این روش گزارش شده است [۲۵].

در این پژوهش برای نخستین بار جهت پیش تغلیظ مقادیر کم پالادیم از عامل کی لیت کننده ۲-مرکاپتوبنزیازول<sup>۱</sup> (2-MBT) با استفاده از روش میکرو استخراج مایع-مایع پخشی و سپس اندازه گیری این عنصر به وسیله اسپکترومتری جذب اتمی شعله ای استفاده شده است که به بررسی آن پرداخته می شود.

---

<sup>1</sup> 2-mercaptobenzothiazole



## فصل دوم: تئوری

روش‌های آماده‌سازی نمونه

## ۱-۷ مقدمه‌ای بر روش‌های آماده‌سازی نمونه

در طی چند دهه اخیر رشد بی نظیری در روش‌های اندازه‌گیری کمی صورت گرفته است. در اغلب اندازه‌گیری‌ها یک یا چند مرحله آماده‌سازی نمونه ضروری است. که هدف این مراحل پاک‌سازی و بهبود سیگنال مورد اندازه‌گیری است. آماده‌سازی نمونه تأثیر مستقیمی روی صحت، دقت و حد تشخیص اندازه‌گیری‌های تجزیه‌ای دارد [۲۶].

با وجود پیشرفت‌های زیادی که در زمینه تکنیک‌های اندازه‌گیری صورت گرفته است، هنوز در بسیاری از موارد امکان ارائه مستقیم نمونه به دستگاه وجود ندارد، که این امر ناشی از پیچیدگی بافت نمونه و نیز غلظت پایین آنالیت است. بنابراین اصولاً به یک مرحله جداسازی و پیش تغلیظ قبل از اندازه‌گیری مقادیر کم عناصر نیاز است [۲۷].

اهداف اصلی روش‌های آماده‌سازی نمونه به شرح زیر است:

-تغلیظ نمونه به منظور اندازه‌گیری مقادیر کم آنالیت.

-حذف مزاحمت‌های ناشی از بافت نمونه در مراحل جداسازی و شناسایی آنالیت و در نتیجه افزایش گزینش پذیری.

-در صورت لزوم تبدیل آنالیت به فرم مناسبتر برای تشخیص و جداسازی بهتر.

-فراهم کردن یک روش تکرارپذیر و کارآمد، که مستقل از تغییرات بافت نمونه باشد.

## ۲-۷ استخراج

یکی از اساسی‌ترین مراحل آماده‌سازی نمونه در روش‌های تجزیه‌ای، مرحله استخراج است که منجر به جداسازی و تغلیظ آنالیت از بافت نمونه می‌شود [۲۸].

چالش عمده شیمییدان‌های تجزیه‌ای دستیابی به روشی است که سریع، ساده، تکرار پذیر و ارزان باشد و بازیافت ترکیبات مورد نظر را به طور کمی و بدون اتلاف و یا تخریب آن‌ها ممکن سازد. روش‌های استخراج مایع-مایع، استخراج با فاز جامد و استخراج نقطه ابری از اولین روش‌های استخراج بودند که جهت استخراج آنالیت‌ها از نمونه‌های محلول مورد استفاده قرار گرفتند.

### ۱-۲-۷ استخراج مایع-مایع

استخراج مایع-مایع روشی است که اساس آن بر توزیع یک گونه بین دو حلال غیر قابل امتزاج استوار است. این روش به دلیل سادگی، سرعت اجرا، عدم نیاز به دستگاه‌های گران قیمت و تکرار پذیری بالا در صنعت بسیار گسترش یافته است اما این روش دارای معایبی از جمله زمان گیر بودن و استفاده از حجم‌های زیاد از حلال‌های آلی با درجه خلوص بالا که اغلب گران قیمت و سمی هستند می باشد.

این مشکلات باعث شده که این روش به تدریج با روش‌هایی که در آن‌ها مقادیر بسیار کمتری از حلال‌های آلی استفاده می شود جایگزین گردد [۲۹،۳۰].

### ۳-۷ روش‌های میکرو استخراج

طی دو دهه اخیر تلاش‌های زیادی در جهت پیش بردن روش‌های مذکور استخراج به سمت روش-های میکرو انجام شده است [۳۱]. زیرا آن روش‌ها دارای معظلاتی چون استفاده از حجم‌های بالا از حلال‌های آلی و صرف هزینه بالا هستند.

در روش‌های میکرو می‌توان آنالیت‌ها را حتی در میزان بسیار کم [۳۲] و نمونه‌هایی با حجم کم [۳۳] را به سرعت اندازه‌گیری کرد. در این روش‌ها میزان استفاده از حلال‌های سمی به حداقل خود رسیده است و در نتیجه تولید مواد زائد آزمایشگاهی کاهش یافته است [۳۴،۲۶].

## ۱-۳-۷ میکرو استخراج با فاز مایع

میکرو استخراج با فاز مایع به تکنیک استخراجی گفته می شود که در آن حجم حلال مصرفی برای آماده سازی نمونه بسیار کوچک شده است [۳۵].

کارایی استخراج، با توزیع آنالیت بین بافت نمونه و فاز استخراج کننده تعیین می شود. درجه توزیع و نیز درصد آنالیت استخراج شده به دلیل ثابت بودن بافت نمونه و فاز استخراج کننده، ثابت خواهد بود و با توجه به اینکه توزیع، تابع غلظت آنالیت نیست، تعیین کمی نمونه از روی مقدار خالص استخراج شده قابل محاسبه خواهد بود [۳۶].

روش های میکرو استخراج با فاز مایع به سه دسته کلی زیر تقسیم می شوند:

۱- میکرو استخراج فاز مایع با استفاده از غشاء فیبر متخلخل

۲- میکرو استخراج قطره تنها

۳- میکرو استخراج مایع-مایع پخشی

با توجه به اینکه در این پژوهش از روش میکرو استخراج مایع-مایع پخشی جهت آماده سازی و پیش تغلیظ نمونه استفاده شده است، در این قسمت به بررسی این روش می پردازیم.

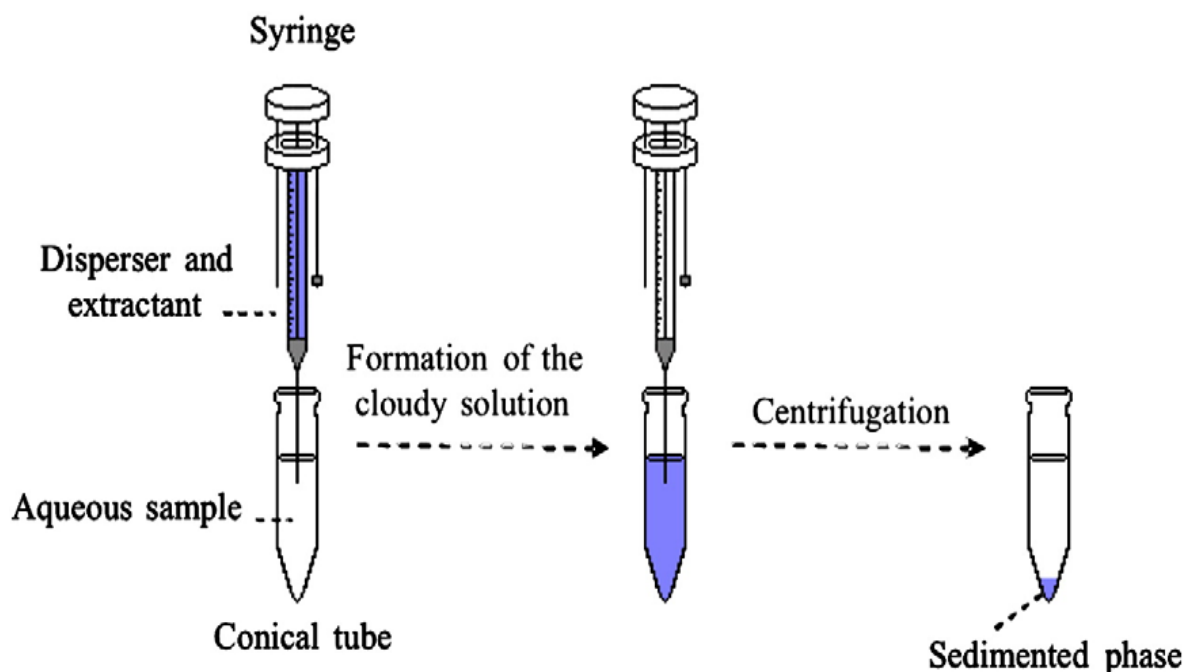
### ۱-۳-۲-۱-۱ میکرو استخراج مایع-مایع پخشی (DLLME)

#### ۱-۳-۲-۱-۱-۱ روش

روش میکرو استخراج مایع-مایع پخشی نخستین بار در سال ۲۰۰۶ توسط دکتر اسدی در دانشگاه علم و صنعت ابداع شد [۳۷]. این روش تاکنون جهت جداسازی و اندازه گیری ترکیبات آلی آلاینده آب های طبیعی از قبیل هیدروکربن های آروماتیک چند حلقه ای [۳۸]، آفت کش های ارگانو فسفره [۳۹]، کلروفنول ها [۴۰]، و نیز تغلیظ یون های فلزی در نمونه های آبی استفاده شده است. این روش به

علت مصرف حجم بسیار کم از حلال آلی استخراج‌کننده، دارای فاکتور تغلیظ بالایی بوده و در نتیجه کارایی بالایی جهت آنالیز مقادیر خیلی کم ترکیبات در نمونه‌های آبی دارد.

به طور کلی مراحل انجام میکرواستخراج مایع-مایع پخشی بدین شکل می باشد که ابتدا یک مخلوط همگن شامل حلال آلی استخراج‌کننده و حلال آلی پخش‌کننده با نسبت معینی تهیه گردیده و سپس حجم مشخصی از این محلول به کمک یک سرنگ به سرعت به درون محلول آبی حاوی آنالیت تزریق می‌گردد. در نتیجه، محلول ابری می‌شود که این حالت به علت پخش ذرات ریز حلال استخراج‌کننده در درون محلول آبی می باشد. بر اثر پخش شدن حلال آلی استخراج‌کننده در درون فاز آبی، تماس فاز آبی و قطرات حلال آلی استخراج‌کننده به میزان بسیار زیادی در مقایسه با استخراج مایع-مایع معمولی افزایش یافته و این امر باعث می‌شود که زمان لازم برای به تعادل رسیدن گونه استخراج شونده بین آب و حلال آلی کاهش یابد. سپس این مخلوط سانتریفیوژ گردیده و در نتیجه ذرات ریز حلال استخراج‌کننده که معمولاً دارای دانسیته بیشتری نسبت به آب هستند، ته‌نشین می‌گردند. سپس این فاز ته‌نشین شده که حاوی آنالیت استخراج شده می باشد، جهت آنالیز با روش‌های دستگاهی مورد استفاده قرار می‌گیرد. شکل (۱-۲) شمایی از این روش را نشان می‌دهد [۳۷].



شکل (۱-۲): میکرو استخراج مایع-مایع پخشی [۴۱]

همانطور که مشاهده می شود، اصول کلی توزیع ماده بین دو فاز غیر قابل اختلاط، همانند استخراج مایع-مایع معمولی است، با این تفاوت که سطح تماس بسیار افزایش یافته است. در ضمن میزان ضرایب توزیع آنالیت‌ها نیز احتمالاً متفاوت از ضرایب توزیع بین دو حلال آلی و آبی به تنهایی است، زیرا وجود حلال آلی پخش‌کننده باعث تغییراتی هر چند کوچک در خواص حلال آلی و آبی می گردد. بنابراین محیطی جدید برای توزیع گونه به وجود می آید [۳۷]

## ۲-۱-۱-۳-۲ روابط حاکم بر میکرواستخراج مایع-مایع پخشی [۴۲]

فاکتور پیش‌تغلیظ (غنی‌سازی)<sup>۱</sup> (EF) در این روش به صورت نسبت غلظت آنالیت در فاز ته‌نشین شده به غلظت آنالیت در نمونه است:

$$EF = \frac{C_{sed}}{C_0} \quad (۱-۲)$$

که در این رابطه  $C_{sed}$ ، غلظت آنالیت استخراج شده در فاز ته‌نشین شده و  $C_0$ ، غلظت اولیه آنالیت در نمونه می‌باشد.

غلظت در فاز ته‌نشین شده ( $C_{sed}$ ) از منحنی کالیبراسیون مستقیم محلول استاندارد آنالیت در شرایط آزمایش بدست می‌آید.

راندمان استخراج<sup>۲</sup> (ER) به صورت درصد کل آنالیت استخراج شده به درون فاز ته‌نشین شده است که از رابطه (۲-۲) یا (۳-۲) بدست می‌آید:

$$ER = \frac{n_{sed}}{n_0} \times 100 = \frac{C_{sed} \cdot V_{sed}}{C_0 \cdot V_{aq}} \times 100 \quad (۲-۲)$$

$$ER = \left[ \frac{V_{sed}}{V_{aq}} \right] EF \times 100 \quad (۳-۲)$$

<sup>۱</sup> Enrichment factor

<sup>۲</sup> Extraction recovery



که در این روابط  $n_{Sed}$  تعداد مول‌های آنالیت در فاز ته‌نشین شده،  $n_o$  تعداد کل مول‌های آنالیت در نمونه،  $V_{aq}$  حجم نمونه آبی بر حسب میلی‌لیتر،  $V_{Sed}$  حجم فاز ته‌نشین شده بر حسب میلی‌لیتر و  $EF$  فاکتور پیش تغلیظ می‌باشد.

اگر راندمان استخراج ۱۰۰٪ باشد، در آن صورت فاکتور پیش‌تغلیظ برابر نسبت حجم فاز آبی به حجم فاز ته‌نشین شده می‌باشد [۴۲].

## ۲-۳-۱-۱-۳ مزایا و معایب روش میکرو استخراج مایع-مایع پخشی

مزایای روش میکرو استخراج مایع-مایع پخشی عبارتند از [۴۳]:

- کاهش تداخل بافت نمونه و آنالیت
  - سادگی
  - سرعت بالای استخراج
  - عدم نیاز به همزدن محلول و نیز عدم نیاز به شرایط دمایی خاص
  - هزینه پایین
  - راندمان و فاکتور غنی سازی بالا
  - مصرف حجم کم حلال آلی
- معایب روش میکرو استخراج مایع-مایع پخشی عبارتند از [۴۴]:
- این روش برای نمونه‌هایی با بافت پیچیده مناسب نیست.

- استفاده از حجم زیاد حلال پخش‌کننده که سبب کاهش ضریب توزیع آنالیت به داخل حلال استخراج‌کننده می‌شود.

- استفاده از حلال‌های کلردار که سمی هستند.

## ۲-۳-۱-۱-۴ ویژگی‌های حلال استخراج‌کننده و پخش‌کننده [۴۵]

درصد بازیابی در روش میکرواستخراج مایع-مایع پخشی تحت تأثیر عوامل مختلفی است که در این میان حلال استخراج و حلال پخش‌کننده بیشترین تأثیر را دارند. از ویژگی‌های مهم حلال پخش‌کننده، قابلیت امتزاج آن در فاز آبی و آلی می‌باشد همچنین ویژگی‌های حلال استخراج‌کننده در روش میکرواستخراج عبارتند از:

- چگالتر بودن آن نسبت به آب.

- دارای قابلیت استخراج آنالیت مورد نظر باشد.

- قابل امتزاج در حلال پخش‌کننده باشد.

## فصل سوم: بخش تجربی

کاربرد میکرو استخراج مایع-مایع پخشی به همراه اسپکتروسکوپی جذب اتمی

شعله‌ای برای تعیین مقادیر بسیار کم پالادیم (II) در نمونه‌های محیطی

## ۸-۱ مقدمه

در فصل اول اشاره شد که کاربرد پالادیم در حال گسترش است و به همین علت انتشار آن در محیط در حال افزایش است که تأثیرات زیست محیطی بر سلامتی انسان دارد، لذا ارائه روشی حساس، ساده و گزینش پذیر برای اندازه گیری مقادیر بسیار کم آن ضروری است. در این کار پژوهشی، روش میکرواستخراج مایع-مایع پخشی برای جداسازی و پیش تغلیظ مقادیر کم یون پالادیم (II) در نمونه های محیطی و اندازه گیری آن ها بوسیله طیفسنجی جذب اتمی شعله ای مورد بررسی و تحقیق قرار گرفت.

## ۸-۲ بخش تجربی

### ۸-۲-۱ محلول های مورد استفاده و طرز تهیه آن ها

در تهیه تمام محلول ها از آب دو بار تقطیر و مواد شیمیایی با خلوص تجزیه ای که از شرکت مرک<sup>۱</sup> تهیه استفاده گردید که مشخصات مواد شیمیایی مورد استفاده در جدول (۳-۱) آمده است. محلول پالادیم (II) با غلظت ۱۰۰۰ میلی گرم بر لیتر، از محلول استاندارد پالادیم با غلظت ۱۰۰۰۰ میلی گرم بر لیتر (مرک) تهیه شد. محلول های رقیق تر، به طور روزانه از رقیق کردن این محلول تا غلظت دلخواه تهیه شدند. محلول بافر فتالاتی با  $pH=2/5$  از مخلوط کردن حجم های معینی از محلول های ۰/۱۰ مولار هیدروکلریک اسید و ۰/۲۰ مولار پتاسیم هیدروژن فتالات تهیه شد. محلول بافر سیتراتی با  $pH=2/5$  از اختلاط حجم های معینی از سیتریک اسید ۰/۱۰ مولار و تری سدیم سیترات دو آبه ۰/۱۰ مولار تهیه شد. برای تهیه محلول بافر فسفات  $pH=2/5$  نیز از پتاسیم دی هیدروژن فسفات دو آبه ۰/۰۶۶۰ مولار و پتاسیم هیدروژن فسفات ۰/۰۶۶۰ مولار استفاده شد و سپس  $pH$  دقیق آن ها توسط  $pH$  متر تنظیم گردید. همچنین لیگاند ۲-مرکاپتوبنزوتیازول که به عنوان عامل کمپلکس دهنده

<sup>۱</sup> Merck

در این پروژه استفاده شد از شرکت مرک خریداری شد. محلول لیگاند با غلظت ۰/۰۰۶۰ مولار از حل کردن ۰/۱۰ گرم ۲-مرکاپتو بنزوتیازول در اتانول در بالن ۱۰۰ میلی لیتری به دست آمد.

جدول (۳-۱): مواد شیمیایی مورد استفاده

| فرمول شیمیایی                                      | نام ماده                       |
|--|--------------------------------|
| $\text{KH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | پتاسیم دی هیدروژن فسفات دو آبه |
| $\text{K}_2\text{HPO}_4$                           | پتاسیم هیدروژن فسفات           |
| $\text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_4$                  | پتاسیم هیدروژن فتالات          |
| $\text{HCl}$                                       | هیدروکلریک اسید                |
| $\text{CH}_3\text{COOH}$                           | استیک اسید                     |
| $\text{CH}_3\text{COONa}$                          | سدیم استات                     |
| $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$                    | اتانول                         |
| $\text{CH}_3\text{OH}$                             | متانول                         |
| $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$                     | استون                          |
| $\text{CH}_3\text{CN}$                             | استونیتریل                     |
| $\text{CHCl}_3$                                    | کلروفرم                        |
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$                    | کلروبنزن                       |
| $\text{CH}_2\text{Cl}_2$                           | دی کلرومتان                    |
| $\text{CCl}_4$                                     | کربن تتراکلرید                 |
| $\text{NaOH}$                                      | سدیم هیدروکساید                |
| $\text{C}_7\text{H}_5\text{NS}_2$                  | ۲-مرکاپتو بنزوتیازول           |

## ۸-۲-۲ دستگاه‌ها و وسایل مورد استفاده

تمامی اندازه‌گیری‌های جذب پالادیم توسط دستگاه طیف‌سنج جذب اتمی شعله‌ای شیمادزو مدل AA-670<sup>۱</sup> مجهز به لامپ کاتدی توخالی پالادیم و شعله هوا-استیلن انجام شد. پارامترهای دستگاهی مطابق با جدول (۲-۳) تنظیم گردید.

جدول (۲-۳): پارامترهای دستگاهی برای اندازه‌گیری جذب پالادیم

| مقدار پارامتر | نوع پارامتر               |
|---------------|---------------------------|
| ۲۴۴/۸۸        | طول موج (nm)              |
| ۵             | جریان لامپ (mA)           |
| ۰/۳           | پهنای شکاف (nm)           |
| ۱/۶           | سرعت جریان استیلن (L/min) |
| ۸             | سرعت جریان هوا (L/min)    |
| ۶             | ارتفاع شعله (mm)          |
| ۱۰            | طول شعله (cm)             |

برای تنظیم pH محلول‌های بافری، از pH متر دیجیتالی ساخت شرکت متراهم مدل ۷۴۴<sup>۲</sup> با دقت ۰/۰۱۰ مجهز به الکتروود شیشه‌ای ترکیبی کالومل (۳/۰ مولار پتاسیم کلرید) استفاده شد.

برای سانتریفیوژ کردن محلولها از دستگاه سانتریفیوژ ساخت شرکت بنیامین طب استفاده شد. برای برداشتن قطره آلی ته نشین شده در مرحله سانتریفیوژ از میکروپیپت ساخت شرکت اپندورف مدل Reserch100<sup>۳</sup> استفاده شد.

برای ثبت طیف‌های جذبی در ناحیه مرئی- ماورابنفش از دستگاه اسپکتروفتومتر شیمادزو<sup>۱</sup> مدل UV-160 مجهز به سل کوارتزی ۱/۰ سانتی‌متری استفاده گردید.

<sup>۱</sup> Shimadzu AA-670

<sup>۲</sup> Metrohm 744

<sup>۳</sup> Eppendorf, model Research 100

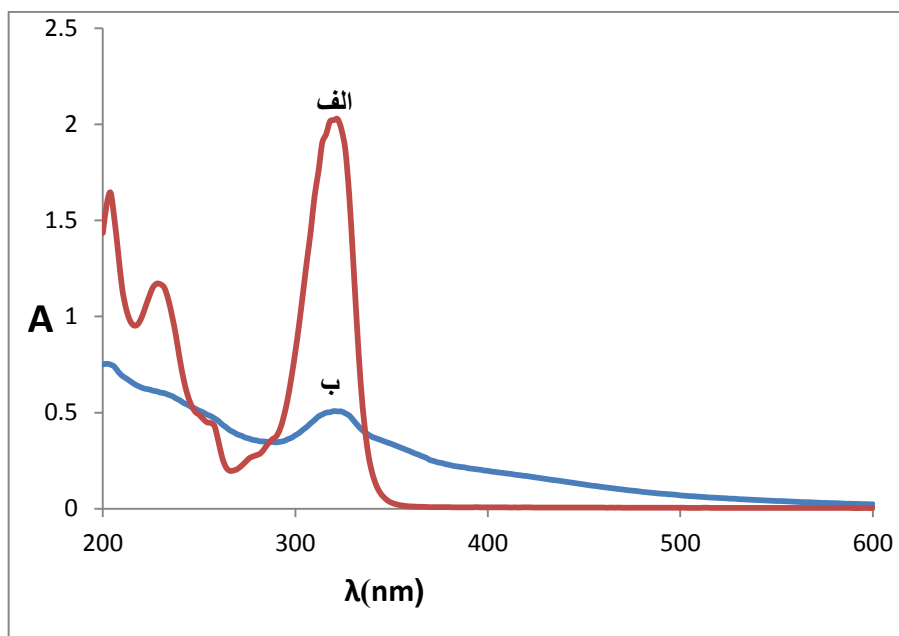
### ۸-۲-۳ طیف جذبی

به منظور بررسی امکان تشکیل کمپلکس بین پالادیم (II) و لیگاند ۲-مرکاپتوبنزوتیازول به صورت زیر عمل شد:

در یک بالن حجمی ۱۰ میلی لیتری، ۲/۰ میلی لیتر محلول پالادیم (II) با غلظت ۱۰/۰ میلی گرم بر لیتر، ۷۰ میکرولیتر محلول لیگاند ۲-مرکاپتوبنزوتیازول با غلظت ۰/۰۱۰ مولار و ۱/۰ میلی لیتر بافر فتالاتی  $\text{pH} = 2/5$  اضافه شد و با آب دوبار تقطیر به حجم رسانده شد پس از یکنواخت کردن محلول، مقدار معینی از آن به داخل سل اسپکتروفوتومتر منتقل و طیف جذبی آن در ناحیه ۶۰۰-۲۰۰ نانومتر ثبت شد (شکل ۱-۳ ب).

طیف جذبی محلول شاهد نیز مثل نمونه ثبت گردید با این تفاوت که به آن محلول پالادیم (II) اضافه نگردید (شکل ۱-۳ الف).

مقایسه طیف‌های جذبی محلول‌های نمونه و شاهد نشان می‌دهد که در طیف جذبی شاهد، ماکزیمم جذبی در طول موج ۳۲۲ نانومتر مشاهده می‌شود که مربوط به لیگاند ۲-مرکاپتوبنزوتیازول می‌باشد. میزان جذب در این طول موج برای محلول نمونه کمتر از محلول شاهد است. علاوه بر آن ایجاد یک شانه جذبی در کنار پیک مذکور در طول موج حدود ۳۵۰ نانومتر نشان می‌دهد که کمپلکس پالادیم با لیگاند ۲-مرکاپتوبنزوتیازول تشکیل شده است.



شکل (۳-۱): طیف جذبی (ب) محلول شاهد و (الف) محلول نمونه

شرایط: (الف)، محلول لیگاند ۲-مرکاپتوبنزوتیازول با غلظت  $70 \times 10^{-6}$  مولار و  $1/10$  میلی لیتر بافر فتالاتی با  $\text{pH}=2/5$   
 (ب)، محلول پالادیم (II) با غلظت  $19 \times 10^{-6}$  مولار، محلول لیگاند ۲-مرکاپتوبنزوتیازول با غلظت  $70 \times 10^{-6}$  مولار و  $1/10$  میلی لیتر بافر فتالاتی با  $\text{pH}=2/5$

#### ۴-۲-۸ مطالعات اولیه برای بررسی سیستم استخراج

به منظور بررسی اولیه سیستم استخراج پالادیم و پارامترهای مؤثر بر آن یک سری آزمایشات اولیه انجام گرفت. نوع حلال‌های استخراج‌کننده و پخش‌کننده و نسبت آن‌ها در مقادیر ۱:۴، ۱:۶، ۱:۸ و ۱:۱۰ تغییر داده شد. نتایج نشان داد که مخلوط کربن‌تتراکلرید به عنوان حلال استخراج‌کننده و اتانول به عنوان حلال پخش‌کننده با نسبت ۱:۱۰ نسبت به سایر حلال‌ها مناسب‌تر می‌باشد. همچنین با آزمایش در pHهای مختلف مشخص شد که pHهای بازی به دلیل تشکیل رسوب پالادیم هیدروکسید مناسب نیست.



همانطور که در فصل قبل بیان شد، بطور کلی مراحل انجام میکرواستخراج مایع-مایع پخشی، شامل سه مرحله تزریق مخلوط همگن حاوی حلال‌های پخش‌کننده و استخراج‌کننده به محلول حاوی آنالیت، سانتریفیوژ مخلوط و برداشتن فاز ته‌نشین شده حاوی ترکیب استخراج شده توسط حلال استخراج‌کننده است. ابتدا مخلوط همگنی از حلال آلی پخش‌کننده و حلال آلی استخراج‌کننده توسط سرنگ یک میلی‌لیتری به سرعت به نمونه آبی حاوی پالادیم(II) و ۲-مرکاپتوبنزوتیازول (عامل کمپلکس‌دهنده) در یک لوله سانتریفیوژ تزریق گردید. در نتیجه این تزریق، محلول کدر یا ابری (حاوی حلال آبی، حلال آلی استخراج‌کننده و حلال آلی پخش‌کننده) تشکیل می‌شود که این کدورت به علت پخش ذرات ریز حلال استخراج‌کننده به درون حلال آبی می‌باشد. در این مرحله یون‌های آنالیت که قبلاً با لیگاند تشکیل کمپلکس آبریز داده‌اند به داخل قطرات ریز حلال استخراج‌کننده وارد می‌شوند. در مرحله بعد این مخلوط به مدت ۵ دقیقه با سرعت ۳۰۰۰ دور در دقیقه سانتریفیوژ شد. در اثر سانتریفیوژ قطرات ریز حلال استخراج‌کننده که دارای دانسیته بیشتری نسبت به آب می‌باشد، در انتهای لوله ته‌نشین شدند. سپس فاز ته‌نشین شده (که حاوی آنالیت می‌باشد) به طور کامل برداشته و تا حجم ۳۰۰ میکرولیتر با حلال رقیق‌کننده رقیق شد و جذب آن با دستگاه اسپکتروفتومتر جذب اتمی شعله‌ای در طول موج ۲۴۴/۸ نانومتر اندازه‌گیری شد. محلول شاهد هم مثل نمونه تهیه شد با این تفاوت که به آن پالادیم(II) اضافه نشد و پس از انجام استخراج مشابه محلول نمونه جذب آن در طول موج ۲۴۴/۸ نانومتر اندازه‌گیری شد. اختلاف جذب محلول نمونه و شاهد به عنوان سیگنال تجزیه‌ای یا جذب پالادیم در نظر گرفته شد.

قابل ذکر است در بهینه‌سازی تمامی پارامترها، هر اندازه‌گیری چهار بار تکرار گردید و میانگین اندازه‌گیری‌ها به عنوان سیگنال تجزیه‌ای در نظر گرفته شد.

## ۸-۲-۶ بررسی و بهینه‌سازی متغیرهای موثر بر حساسیت روش اندازه‌گیری پالادیم

به منظور فراهم کردن بهترین حساسیت و در نتیجه بهترین حد تشخیص، اثر پارامترهای مختلف شیمیایی مورد بررسی قرار گرفت. در بررسی تمامی متغیرها (به جز نوع و حجم حلال استخراج‌کننده و پخش‌کننده) از روش بهینه‌سازی یک متغیر در یک زمان<sup>۱</sup> استفاده شد. در این روش تمام متغیرها به جز یکی ثابت نگه داشته می‌شود و رفتار سیستم در سطوح مختلف آن متغیر بررسی می‌شود و برای هر متغیر بهترین سطح انتخاب می‌شود. متغیرهایی که مورد بررسی قرار گرفتند به ترتیب عبارتند از:

۱- pH محلول نمونه

۲- نوع بافر

۳- حجم بافر

۴- نوع حلال استخراج‌کننده و حلال پخش‌کننده

۵- حجم حلال استخراج‌کننده و حلال پخش‌کننده

۶- غلظت لیگاند

۷- نوع حلال رقیق‌کننده

۸- زمان استخراج

۹- قدرت یونی

۱۰- زمان سانتریفیوژ

۱۱- حجم نمونه آبی

---

<sup>۱</sup>One variable at a time optimization

## ۸-۲-۷ روش بررسی و بهینه‌سازی متغیرهای موثر بر حساسیت روش

برای بهینه‌سازی متغیرها به صورت زیر عمل شد:

به یک بالن حجمی ۵۰ میلی‌لیتری، ۱۰/۰ میلی‌لیتر محلول ۱/۰ میلی گرم بر لیتر پالادیم منتقل شد و به آن حجم‌های معینی از محلول ۲-مرکاپتوبنزوتیازول و بافر مورد نظر افزوده شد و با آب مقطر تا حجم ۵۰/۰ میلی‌لیتر رقیق شد. ۱۰/۰ میلی‌لیتر از محلول آبی فوق به یک لوله سانتریفیوژ منتقل گردید سپس حجم معینی از مخلوط همگن، حاوی حلال‌های استخراج‌کننده و پخش‌کننده به داخل محلول فوق در لوله سانتریفیوژ تزریق گردید تا کمپلکس پالادیم(II)-۲-مرکاپتوبنزوتیازول به داخل حلال استخراج‌کننده، استخراج گردد. یک دقیقه پس از تزریق مخلوط همگن حاوی حلال‌های استخراج‌کننده و پخش‌کننده، محلول ابری به مدت زمان معین با ۳۰۰۰ دور بر دقیقه سانتریفیوژ گردید. لازم به ذکر است که در بررسی تمام پارامترها زمان استخراج یک دقیقه در نظر گرفته شد(به جز در بررسی زمان استخراج). همچنین فاز ته‌نشین شده به طور کامل برداشته و به یک ویال منتقل و سپس با اتانول تا حجم ۳۰۰ میکرو لیتر رقیق شد. جذب این محلول با دستگاه اسپکتروفتومتر جذب اتمی شعله‌ای در طول موج ۲۴۴/۸ نانومتر اندازه‌گیری گردید. بر روی محلول شاهد هم مثل نمونه استخراج انجام شد با این تفاوت که به آن پالادیم(II) افزوده نشد. فاز ته‌نشین شده به طور کامل برداشته و با اتانول تا حجم ۳۰۰ میکرو لیتر رقیق شد و جذب آن با دستگاه اسپکتروفتومتر جذب اتمی شعله‌ای اندازه‌گیری شد. اختلاف جذب محلول نمونه و شاهد به عنوان سیگنال تجزیه‌ای یا جذب پالادیم در نظر گرفته شد.

همچنین در بررسی و بهینه‌سازی متغیرها راندمان استخراج به همراه سیگنال تجزیه‌ای اندازه‌گیری و محاسبه شد. برای بدست آوردن راندمان استخراج به شیوه زیر عمل شد:

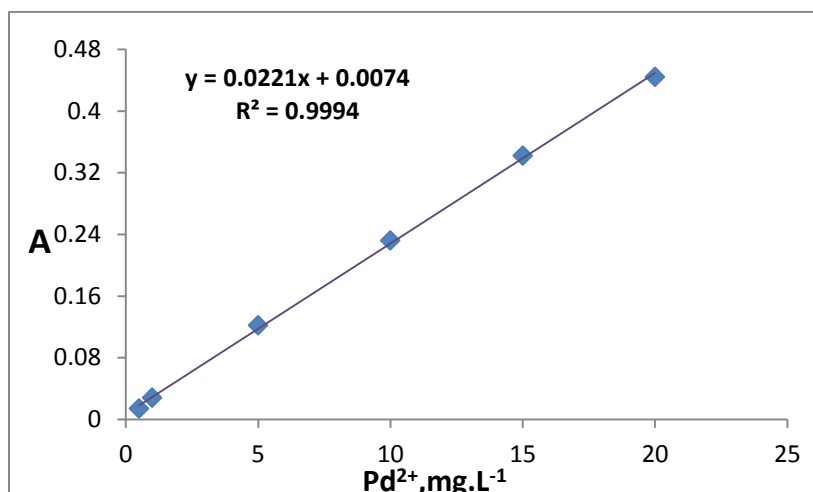
ابتدا جذب مستقیم محلول‌های استاندارد پالادیم(II) در غلظت‌های متفاوت در محلول آبی و در محلول اتانول-کربن‌تتراکلرید(۲۰ میکرو لیتر محلول حاوی پالادیم، ۱۰۰ میکرو لیتر کربن‌تتراکلرید و

۱۸۰ میکرولیتر اتانول) با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر جذب اتمی شعله ای اندازه‌گیری و نمودار کالیبراسیون آن رسم گردید. نتایج در (جدول ۳-۳) و (شکل ۳-۲) آورده شده است.

نتایج جدول (۳-۳) نشان می‌دهد که جذب پالادیم در محلول آبی با جذب آن در محلول حاوی اتانول و کربن تتراکلرید یکسان است. به همین خاطر در بدست آوردن راندمان استخراج، جذب محلول آبی پالادیم در غلظت‌های مختلف بجای جذب محلول‌های پالادیم در محیط اتانول-کربن تتراکلرید اندازه‌گیری می‌شد و در محاسبه راندمان استخراج بکار برده می‌شد.

جدول (۳-۳): سیگنال‌های مستقیم برای محلول‌های پالادیم

| غلظت-<br>پالادیم<br>(میلی‌گرم<br>بر لیتر) | جذب<br>محلول<br>استاندارد<br>در آب | جذب<br>شاهد<br>در<br>آب | جذب<br>پالادیم<br>(محیط<br>آبی) | جذب محلول<br>استاندارد(محیط<br>اتانول-کربن-<br>تتراکلرید) | جذب شاهد<br>(محیط اتانول-<br>کربن-<br>تتراکلرید) | جذب پالادیم<br>(محیط اتانول-<br>کربن-<br>تتراکلرید) |
|---|------------------------------------|-------------------------|---------------------------------|---|--|---|
| ۰/۵۰                                      | ۰/۰۱۴                              | ۰/۰                     | ۰/۰۱۴                           | ۰/۰۳۶   | ۰/۰۲۱  | ۰/۰۱۵   |
| ۱/۰                                       | ۰/۰۲۸                              | ۰/۰                     | ۰/۰۲۸                           | ۰/۰۵۱   | ۰/۰۲۱  | ۰/۰۳۰   |
| ۵/۰                                       | ۰/۱۲۲                              | ۰/۰                     | ۰/۱۲۲                           | ۰/۱۴۶   | ۰/۰۲۱  | ۰/۱۲۵   |
| ۱۰/۰                                      | ۰/۲۲۲                              | ۰/۰                     | ۰/۲۲۲                           | ۰/۲۵۳   | ۰/۰۲۱  | ۰/۲۳۲   |
| ۱۵/۰                                      | ۰/۳۴۲                              | ۰/۰                     | ۰/۳۴۲                           | ۰/۳۶۱   | ۰/۰۲۱  | ۰/۳۴۰   |
| ۲۰/۰                                      | ۰/۴۴۴                              | ۰/۰                     | ۰/۴۴۴                           | ۰/۴۶۴   | ۰/۰۲۱  | ۰/۴۴۳   |



شکل (۳-۲): منحنی کالیبراسیون مستقیم پالادیم (II)

سیگنال تجزیه‌ای بدست آمده برای هر نمونه پس از استخراج پالادیم (II) به روش DLLME در نمودار کالیبراسیون وارد شد و غلظت معادل هر سیگنال تجزیه‌ای بدست آمد. سپس وزن پالادیم در فاز ته‌نشین شده محاسبه و به وزن پالادیم موجود در نمونه اولیه (لوله سانتریفیوژ) تقسیم و راندمان استخراج محاسبه گردید.

### ۳-۲-۱- بررسی اثر pH فاز آبی

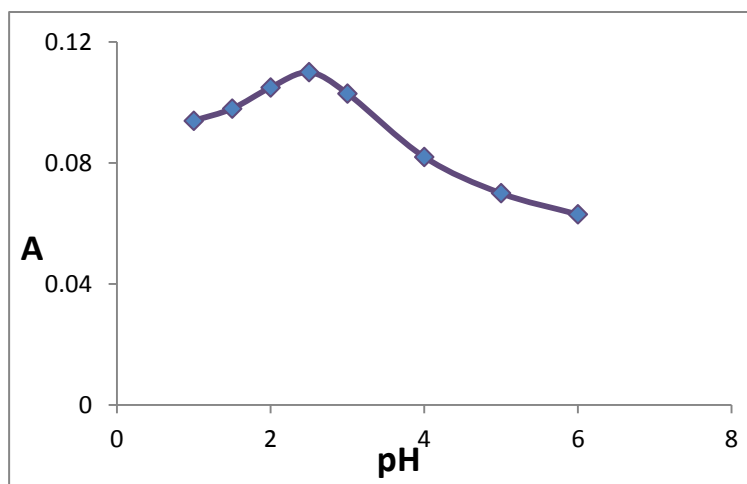
اثر pH فاز آبی بر روی استخراج پالادیم (II) و تشکیل کمپلکس، در محدوده pH = ۱/۰-۷/۰ مورد بررسی قرار گرفت. در یک بالن ۵۰ میلی‌لیتری، ۱۰/۰ میلی‌لیتر محلول ۱/۰ میلی‌گرم بر لیتر پالادیم (II) وارد شد و به آن ۱/۰ میلی‌لیتر محلول ۲-مرکاپتوبنزوتیازول ۰/۰۰۱۰ مولار و ۵/۰ میلی‌لیتر بافر فسفاتی با pH های متفاوت افزوده شد و با آب مقطر تا حجم ۵۰/۰ میلی‌لیتر رقیق شد و چهار حجم ۱۰/۰ میلی‌لیتری از این محلول توسط یک پیپت حسابدار به چهار لوله سانتریفیوژ منتقل شد. سپس ۱/۰ میلی‌لیتر مخلوط همگنی از اتانول (حلال پخش‌کننده) حاوی ۹۰ میکرولیتر کربن-تتراکلرید (حلال استخراج‌کننده) توسط سرنگ به سرعت به ۱۰/۰ میلی‌لیتر محلول نمونه آبی حاوی پالادیم در هر لوله سانتریفیوژ تزریق گردید. در این مرحله در هر لوله حالت ابری ایجاد شد. یک دقیقه پس از تزریق مخلوط حاوی حلال‌های استخراج‌کننده و پخش‌کننده به هر لوله و ایجاد حالت ابری،

هر لوله به مدت ۵ دقیقه در ۳۰۰۰ دور بر دقیقه سانتریفیوژ شد. فاز ته‌نشین شده در هر لوله به طور کامل برداشته و به ویال‌های جداگانه‌ای انتقال داده شد و هر ویال با اتانول تا حجم ۳۰۰ میکرولیتر رقیق شد و جذب آن‌ها با دستگاه اسپکتروفتومتر جذب اتمی شعله‌ای در طول موج ۲۴۴/۸ نانومتر اندازه‌گیری گردید. بر روی محلول شاهد هم مثل نمونه استخراج انجام شد با این تفاوت که به آن پالادیم (II) افزوده نشد. اختلاف جذب محلول نمونه و شاهد به عنوان سیگنال تجزیه‌ای یا جذب پالادیم در نظر گرفته شد. نتایج بررسی در جدول (۳-۴) و در شکل (۳-۳) آورده شده است. همانطور که در شکل (۳-۴) مشاهده می‌شود، در محدوده pH ۲/۰-۳/۰ جذب و راندمان استخراج تقریباً ثابت و بیشترین مقدار است. در pH های بالاتر از ۷/۰، به دلیل رقابت یون هیدروکسید با لیگاند ۲-مرکاپتوبنزوتیازول برای واکنش با یون پالادیم (II) و تشکیل رسوب، میزان استخراج پالادیم و متعاقباً جذب کم می‌شود. در pH های کمتر از ۲/۰ به دلیل پروتونه شدن موقعیت‌های عامل کی لیت دهنده، میزان تشکیل کمپلکس و در نتیجه میزان جذب کاهش می‌یابد. بنابراین در بررسی‌های بعدی pH=۲/۵ به عنوان pH بهینه انتخاب شد.

جدول (۳-۴): بررسی اثر pH بر میزان استخراج پالادیم

| pH  | جذب پالادیم | راندمان استخراج (%) |
|-----|-------------|---------------------|
| ۱/۰ | ۰/۰۹۴       | ۵۹                  |
| ۱/۵ | ۰/۰۹۸       | ۶۲                  |
| ۲/۰ | ۰/۱۰۵       | ۶۶                  |
| ۲/۵ | ۰/۱۰۷       | ۶۸                  |
| ۳/۰ | ۰/۱۰۴       | ۶۵                  |
| ۴/۰ | ۰/۰۸۲       | ۵۱                  |
| ۵/۰ | ۰/۰۷۰       | ۴۳                  |
| ۶/۰ | ۰/۰۶۳       | ۳۸                  |

|    |       |     |
|----|-------|-----|
| ۳۲ | ۰/۰۵۵ | ۷/۰ |
|----|-------|-----|



شکل (۳-۳) : نمودار تأثیر pH فاز آبی بر سیگنال تجزیه‌ای

شرایط آزمایش: غلظت پالادیم ۰/۲۰ میلی‌گرم بر لیتر، غلظت لیگاند  $2/0 \times 10^{-5}$  مولار، حجم محلول نمونه ۱۰/۰ میلی-لیتر، حجم حلال استخراج‌کننده (کربن تتراکلرید) ۹۰/۰ میکرولیتر، حجم حلال پخش‌کننده (اتانول) ۹۱۰ میکرو لیتر، حلال رقیق‌کننده: اتانول

### ۲-۷-۲-۳ بررسی اثر نوع بافر

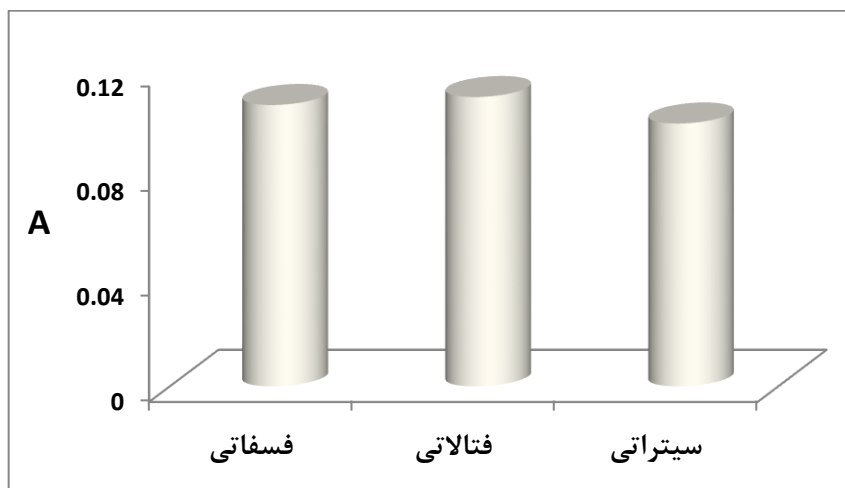
پس از بررسی اثر pH، برای دستیابی به حساسیت بیشتر، نوع بافر مورد بررسی قرار گرفت. بدین منظور محلول‌های بافر فسفاتی، فتالاتی و سیتراتی با  $\text{pH}=2/5$  تهیه گردید. در یک بالن ۵۰ میلی-لیتری، ۱۰/۰ میلی‌لیتر محلول ۱/۰ میلی‌گرم بر لیتر پالادیم (II) وارد شد و به آن ۱/۰ میلی لیتر از محلول ۲-مرکاپتوبنزنوتیازول  $0/0010$  مولار افزوده شد. سپس ۵/۰ میلی‌لیتر محلول بافری با  $\text{pH}=2/5$  از هر کدام از بافرهای فسفاتی، فتالاتی و سیتراتی در آزمایشات جداگانه اضافه گردید و با آب مقطر تا ۵۰/۰ میلی لیتر رقیق شد. سپس بر روی آن مطابق بخش (۳-۷-۲-۱) استخراج انجام شد و جذب آن با دستگاه اسپکتروفتومتر جذب اتمی شعله‌ای اندازه‌گیری شد. جذب محلول شاهد هم مثل نمونه اندازه‌گیری شد با این تفاوت که به آن پالادیم (II) افزوده نشد. اختلاف جذب محلول نمونه

و شاهد به عنوان جذب پالادیم در نظر گرفته شد که نتایج آن در جدول (۳-۵) و در شکل (۳-۴) آورده شده است.

همانطور که نتایج نشان می‌دهد بیشترین سیگنال و راندمان استخراج مربوط به بافر فتالاتی و فسفاتی است به دلیل برهمکنش‌های بیشتر یون فسفات نسبت به فتالات با کاتیون‌ها از جمله تشکیل رسوب، بافر فتالاتی به عنوان بافر بهینه در بررسی‌های بعدی بکار گرفته شد.

جدول (۳-۵): بررسی اثر نوع بافر بر میزان استخراج پالادیم

| نوع بافر | جذب پالادیم | راندمان استخراج (%) |
|----------|-------------|---------------------|
| فسفاتی   | ۰/۱۰۷       | ۶۸                  |
| فتالاتی  | ۰/۱۱۰       | ۷۰                  |
| سیتراتی  | ۰/۱۰۰       | ۶۳                  |



شکل (۳-۴): نمودار تأثیر نوع بافر بر سیگنال تجزیه‌ای

شرایط آزمایش: غلظت پالادیم ۰/۲۰ میلی‌گرم بر لیتر، غلظت لیگاند  $2/0 \times 10^{-5}$  مولار، حجم محلول نمونه ۱۰/۰

میلی‌لیتر،

pH = ۲/۵، حجم حلال استخراج‌کننده (کربن تتراکلرید) ۹۰/۰ میکرولیتر، حجم حلال پخش‌کننده (اتانول) ۹۱۰ میکرو

لیتر، حلال رقیق‌کننده: اتانول



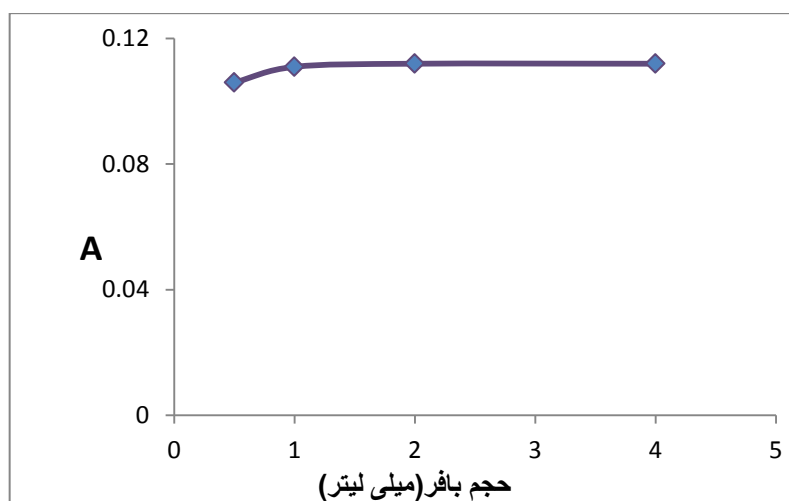
### ۳-۲-۷-۳ بررسی اثر حجم بافر

اثر حجم بافر بر روی میزان تشکیل کمپلکس و استخراج پالادیم، در دامنه ۲۰-۲/۵ میلی لیتر در بالن حجمی ۵۰ میلی لیتری مورد بررسی قرار گرفت. روش کار به این صورت بود که به یک بالن ۵۰ میلی لیتری، ۱۰/۰ میلی لیتر محلول ۱/۰ میلی گرم بر لیتر پالادیم (II) منتقل شد و به آن ۱/۰ میلی-لیتر از محلول ۲-مرکاپتوبنزنوتیازول ۰/۰۰۱۰ مولار و حجم‌های متفاوتی از محلول بافر فتالاتی با  $\text{pH}=2/5$  در آزمایشات جداگانه افزوده شد و با آب مقطر تا حجم ۵۰/۰ میلی لیتر رقیق شد و بر روی آن مطابق روش ارائه شده در بخش (۳-۲-۷-۱) عمل استخراج انجام شد. سپس جذب محلول نمونه با دستگاه اسپکتروفتومتر جذب اتمی شعله‌ای اندازه‌گیری شد. همچنین محلول شاهد مثل محلول نمونه تهیه شد با این تفاوت که به آن محلول پالادیم (II) اضافه نشد و بر روی آن استخراج انجام گرفت و جذب آن با دستگاه اسپکتروفتومتر جذب اتمی شعله‌ای اندازه‌گیری شد. اختلاف جذب محلول نمونه و شاهد به عنوان جذب پالادیم در نظر گرفته شد که نتایج آن در جدول (۳-۶) و در شکل (۳-۵) مشاهده می‌شود.

همانطور که نتایج نشان می‌دهد در حجم‌های ۲/۵ تا ۲۰ میلی لیتر بافر، سیگنال تجزیه‌ای و راندمان استخراج تقریباً ثابت و مستقل از حجم بافر است. لذا برای اطمینان از مناسب بودن ظرفیت بافر، حجم ۵/۰ میلی لیتر محلول بافری فتالاتی با  $\text{pH}=2/5$  در بالن ۵۰ میلی لیتری (معادل ۱/۰ میلی لیتر بافر در حجم ۱۰/۰ میلی لیتر نمونه) برای بررسی‌های بعدی انتخاب شد.

جدول (۳-۶): بررسی اثر حجم بافر بر میزان استخراج پالادیم

| راندمان استخراج (%) | جذب پالادیم | حجم بافر (در ۱۰/۰ میلی لیتر نمونه) | حجم بافر (در ۵۰/۰ میلی لیتر نمونه) |
|---------------------|-------------|------------------------------------|------------------------------------|
| ۶۷                  | ۰/۱۰۶       | ۰/۵۰                               | ۲/۵                                |
| ۷۰                  | ۰/۱۱۰       | ۱/۰                                | ۵/۰                                |
| ۷۱                  | ۰/۱۱۲       | ۲/۰                                | ۱۰/۰                               |
| ۷۱                  | ۰/۱۱۲       | ۴/۰                                | ۲۰/۰                               |



شکل (۳-۵): نمودار تأثیر حجم بافر بر سیگنال تجزیه‌ای

شرایط آزمایش: غلظت پالادیم ۰/۲۰ میلی گرم بر لیتر، غلظت لیگاند  $۲/۰ \times 10^{-5}$  مولار، حجم محلول نمونه ۱۰/۰ میلی لیتر، بافر فتالاتی با  $pH = ۲/۵$ ، حجم حلال استخراج کننده (کربن تتراکلرید) ۹۰/۰ میکرولیتر، حجم حلال پخش-کننده (اتانول) ۹۱۰ میکرولیتر، حلال رقیق کننده: اتانول

### ۳-۲-۴ بررسی اثر نوع حلال استخراج کننده و حلال پخش کننده

یکی از مهم ترین پارامترهای موثر بر بازده استخراج، نوع حلال استخراج کننده است. این حلال باید به گونه‌ای انتخاب شود که غیر قابل امتزاج با آب بوده، دانسیته آن بیشتر از آب باشد و نیز توانایی

استخراج گونه مورد نظر را داشته باشد. در انتخاب حلال پخش کننده نیز باید به این نکته توجه کرد که این حلال باید امتزاج پذیری مناسبی هم در فاز آلی و هم در فاز آبی داشته باشد.

برای بررسی نوع حلال استخراج کننده و حلال پخش کننده ماتریسی  $3 \times 3$  از حلال های استخراج کننده شامل کلروفرم، کربن تتراکلرید و کلروبنزن و حلال های پخش کننده شامل اتانول، متانول و استون تشکیل شد (حلال دی کلرو متان به دلیل اینکه حالت ابری ایجاد نکرد کنار گذاشته شد).

در این بررسی حجم مصرفی هر سه حلال استخراج کننده یکسان انتخاب شد. روش کار در این بررسی به شیوه زیر بود:

محلول های شاهد و نمونه همانند روش ارائه شده در بخش (۳-۲-۷-۱) تهیه شدند. سپس مخلوط های همگنی از حلال استخراج کننده و حلال پخش کننده با نسبت ۱ به ۱۰ تهیه شد و ۱/۰ میلی لیتر از مخلوط همگن به سرعت به هر کدام از لوله ها تزریق شد و پس از یک دقیقه، محلول ها به مدت ۵ دقیقه با سرعت ۳۰۰۰ دور در دقیقه، سانتریفیوژ شدند. سپس فاز ته نشین شده به طور کامل برداشته شد و با اتانول تا حجم ۳۰۰/۰ میکرولیتر رقیق شد. لازم به ذکر است حجم فاز ته نشین شده برای حلال های استخراج کننده کربن تتراکلرید، کلروبنزن و کلروفرم به ترتیب ۵۰/۰، ۵۰/۰ و ۳۰/۰ میکرولیتر بدست آمد. جذب این محلول ها با دستگاه اسپکتروفتومتر جذب اتمی شعله ای اندازه گیری شد. جذب محلول شاهد هم مانند نمونه اندازه گیری شد. اختلاف جذب محلول نمونه و شاهد به عنوان جذب پالادیم در نظر گرفته شد. نتایج این بررسی در جدول (۳-۷) و شکل (۳-۶) قابل مشاهده است.

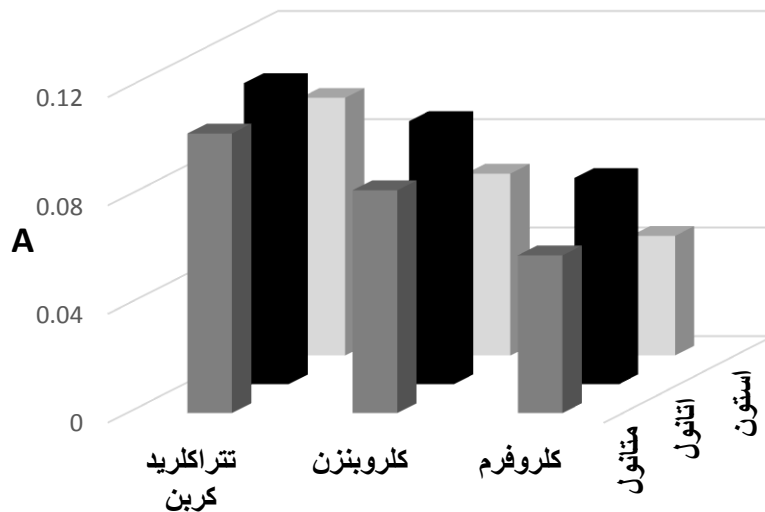
جدول (۷-۳): بررسی اثر نوع حلال استخراج کننده و پخش کننده بر میزان استخراج پالادیم

| حلال پخش کننده     |                |                          |            |
|--------------------|----------------|--------------------------|------------|
| حلال استخراج کننده | متانول         | اتانول                   | استون      |
|                    | جذب پالادیم    |                          |            |
|                    | کربن تتراکلرید | ۰/۱۰۳ (۶۵ <sup>۱</sup> ) | ۰/۱۱۰ (۷۰) |
| کلروبنزن           | ۰/۰۸۲ (۵۱)     | ۰/۰۹۷ (۶۱)               | ۰/۰۶۷ (۴۰) |
| کلروفرم            | ۰/۰۵۸ (۳۴)     | ۰/۰۷۶ (۴۶)               | ۰/۰۴۴ (۲۵) |

۱: اعداد داخل پرانتز راندمان استخراج را نشان می دهد

همانطور که نتایج جدول (۷-۳) نشان می دهد، با حلال استخراج کننده کربن تتراکلرید، در هر سه حلال پخش کننده، سیگنال های بزرگتری بدست آمده است. این بزرگتر بودن سیگنال می تواند از دو امر ناشی شود. از طرفی حلال استخراج کننده کربن تتراکلرید با هر یک از حلال های پخش کننده حالت ابری بهتر و پایدارتری نسبت به دیگر حلال های استخراج کننده تشکیل می دهد. از طرف نزدیک بودن قطبیت کمپلکس پالادیم به قطبیت کربن تتراکلرید می تواند باعث استخراج بهتر پالادیم شود [۴۶]. کوچکتر بودن سیگنال کلروفرم به این علت است که حالت ابری برای مخلوط کلروفرم با حلال های پخش کننده پایدار نبود، به علاوه در مورد کلروفرم می توان گفت حلالیت بیشتر آن نسبت به دو حلال دیگر در محلول آبی باعث می شود تا مقداری از کمپلکس پالادیم در فاز آبی باقی مانده، حجم فاز ته نشین شده کاهش یابد و سیگنال کوچکتری ایجاد نماید. با توجه به نتایج فوق کربن-تتراکلرید به عنوان حلال استخراج کننده در بررسی های بعدی انتخاب شد.

در میان حلال‌های پخش‌کننده نیز بیشترین سیگنال مربوط به اتانول است. این امر به دلیل تشکیل حالت ابری بهتر و پایدارتر هنگام تزریق این حلال است، از طرف دیگر این حلال ارزان قیمت بوده و سمیت کمی دارد. بنابراین اتانول به عنوان حلال پخش‌کننده در بررسی‌های بعدی در نظر گرفته شد.



شکل (۳-۶): تاثیر نوع حلال استخراج‌کننده و حلال پخش‌کننده بر سیگنال تجزیه‌ای

شرایط آزمایش: غلظت پالادیم ۰/۲۰ میلی‌گرم بر لیتر، غلظت لیگاند  $2 \times 10^{-5}$  مولار، حجم محلول نمونه ۱۰/۰ میلی-لیتر، بافر فتالاتی با pH=۲/۵، حجم حلال استخراج‌کننده ۹۰/۰ میکرولیتر، حجم حلال پخش‌کننده ۹۱۰ میکرولیتر، حلال رقیق‌کننده: اتانول.

### ۳-۲-۷-۵ بررسی اثر حجم حلال استخراج‌کننده و حلال پخش‌کننده

برای بررسی حجم حلال استخراج‌کننده و حجم حلال پخش‌کننده ماتریسی  $6 \times 7$  شامل حجم حلال استخراج‌کننده (کربن تتراکلرید) در گستره ۵۰/۰ تا ۱۷۵/۰ میکرولیتر و حجم حلال پخش‌کننده (اتانول) ۵۰۰/۰ تا ۱۵۰۰/۰ میکرولیتر تشکیل شد. روش کار در این بررسی به شیوه زیر بود:

محلول‌های شاهد و نمونه همانند روش ارائه شده در بخش (۳-۲-۷-۱) تهیه شدند. سپس با تمامی مخلوط‌های همگن هر یک از جفت حلال‌های داده شده در جدول (۳-۸) عمل استخراج انجام شد. پس از یک دقیقه، محلول‌ها به مدت ۵ دقیقه با سرعت ۳۰۰۰ دور در دقیقه، سانتریفیوژ شدند. در هر

مورد کل قطره ای که در لوله ته‌نشین شده بود با میکروپیپت برداشته و با اتانول تا حجم ۳۰۰/۰ میکرولیتر رقیق شد. جذب این محلول‌ها با دستگاه اسپکتروفتومتر جذب اتمی شعله ای اندازه‌گیری شد. اختلاف جذب محلول نمونه و شاهد به عنوان جذب پالادیم در نظر گرفته شد. نتایج این بررسی در جدول (۳-۸) آورده شده است. بررسی نتایج نشان می‌دهد که در یک حجم ثابت حلال پخش-کننده، با افزایش حجم حلال استخراج‌کننده سیگنال تجزیه‌ای افزایش می‌یابد (به جز در حجم حلال پخش‌کننده ۵۰۰ میکرولیتر). علت این پدیده را می‌توان اینگونه توجیه کرد که با افزایش حجم حلال استخراج‌کننده، در یک حجم معین از حلال پخش‌کننده، مقدار بیشتری از حلال استخراج‌کننده در نمونه آبی وارد شده که باعث می‌شود مقدار بیشتری از کمپلکس پالادیم استخراج شود. در حجم ۵۰۰ میکرولیتر حلال پخش‌کننده با حجم ۱۵۰ میکرولیتر حلال استخراج‌کننده، به علت اینکه به خوبی محلول کدر تشکیل نمی‌شود سیگنال تجزیه‌ای به مقدار جزئی کاهش می‌یابد. بنابراین حجم ۱۵۰ میکرولیتر از حلال استخراج‌کننده به عنوان حجم بهینه در بررسی‌های بعدی در نظر گرفته شد (همچنین به علت ثابت ماندن نتایج در حجم بالاتر از ۱۵۰ میکرولیتر حلال استخراج‌کننده. نتایج آن در جدول بیان نشد)

از طرف دیگر با افزایش حجم اتانول از ۵۰۰/۰ تا ۱۱۰۰/۰ میکرولیتر، سیگنال‌های تجزیه‌ای مربوط به پالادیم افزایش می‌یابد. علت این پدیده را می‌توان این‌گونه توجیه کرد که حجم‌های کم از حلال پخش‌کننده توانایی کافی برای پراکنده کردن حلال استخراج‌کننده را ندارند. بنابراین پایداری محلول ابری بعد از تزریق کم خواهد بود که این امر سبب می‌شود استخراج به طور کامل صورت نگیرد. در حجم‌های بیشتر از ۱۱۰۰ میکرولیتر حلال پخش‌کننده چون حجم حلال استخراج‌کننده نسبت به حلال پخش‌کننده به مراتب کمتر می‌شود به تبع آن حلالیت کمپلکس در فاز آبی، افزایش یافته که این امر موجب کاهش راندمان می‌شود. با توجه به اینکه در محدوده ۱۰۰۰ تا ۱۱۰۰ میکرولیتر از حلال پخش‌کننده به ازای یک حجم ثابت حلال استخراج‌کننده، سیگنال‌های تجزیه‌ای بزرگتر و

تقریباً مساوی هستند، حجم ۱۰۵۰ میکرولیتر از اتانول به‌عنوان حجم بهینه حلال پخش‌کننده در بررسی‌های بعدی بکار برده شد.

جدول (۳-۸): بررسی اثر حجم حلال استخراج‌کننده و حلال پخش‌کننده بر میزان استخراج پالادیم

| حلال استخراج‌کننده (میکرولیتر) |       | حلال پخش‌کننده (میکرولیتر) |               |               |               |               |               |               |
|--------------------------------|-------|----------------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
|                                |       | ۵۰۰/۰                      | ۷۰۰/۰         | ۹۰۰/۰         | ۱۰۰۰          | ۱۱۰۰/۰        | ۱۳۰۰/۰        | ۱۵۰۰/۰        |
| حلال استخراج‌کننده (میکرولیتر) | ۵۰/۰  | جذب پالادیم                |               |               |               |               |               |               |
|                                |       | ۰/۰۸۹<br>(۵۵)'             | ۰/۰۹۳<br>(۵۸) | ۰/۰۹۹<br>(۶۲) | ۰/۱۰۳<br>(۶۵) | ۰/۱۰۰<br>(۶۳) | ۰/۰۸۸<br>(۵۵) | ۰/۰۸۱<br>(۵۰) |
|                                | ۷۵/۰  | ۰/۱۰۴<br>(۶۵)              | ۰/۱۰۷<br>(۶۸) | ۰/۱۰۵<br>(۶۶) | ۰/۱۰۶<br>(۶۷) | ۰/۰۹۸<br>(۶۱) | ۰/۰۹۱<br>(۵۷) | ۰/۰۸۷<br>(۵۴) |
|                                |       | ۰/۱۰۷<br>(۶۸)              | ۰/۱۱۳<br>(۷۲) | ۰/۱۱۵<br>(۷۳) | ۰/۱۰۸<br>(۶۸) | ۰/۱۰۳<br>(۶۵) | ۰/۱۰۱<br>(۶۳) | ۰/۰۹۵<br>(۵۹) |
|                                | ۱۲۵/۰ | ۰/۱۱۰<br>(۶۸)              | ۰/۱۱۷<br>(۷۴) | ۰/۱۲۴<br>(۷۹) | ۰/۱۲۹<br>(۸۲) | ۰/۱۳۴<br>(۸۶) | ۰/۱۱۶<br>(۷۴) | ۰/۰۹۹<br>(۶۲) |
|                                |       | ۰/۱۰۵<br>(۶۶)              | ۰/۱۲۱<br>(۷۷) | ۰/۱۳۰<br>(۸۳) | ۰/۱۳۵<br>(۸۶) | ۰/۱۳۸<br>(۸۹) | ۰/۱۲۴<br>(۷۹) | ۰/۱۱۳<br>(۷۲) |
|                                | ۱۷۵/۰ | ۰/۱۰۳<br>(۶۵)              | ۰/۱۱۸<br>(۷۵) | ۰/۱۳۰<br>(۸۳) | ۰/۱۳۵<br>(۸۶) | ۰/۱۴۰<br>(۹۰) | ۰/۱۲۴<br>(۷۹) | ۰/۱۱۵<br>(۷۳) |

۱: اعداد داخل پرانتز راندمان استخراج را نشان می‌دهد

## ۳-۲-۷-۶ بررسی اثر غلظت لیگاند

یکی از پارامترهای تاثیرگذار در استخراج یونهای فلزات، غلظت لیگاند است. اثر غلظت لیگاند ۲-  
مرکاپتوبنزوتیازول در محدوده  $10^{-5} \times 20 - 10^{-5} \times 10$  مولار در میزان استخراج و پیش تغلیظ یونهای  
پالادیم مورد بررسی قرار گرفت. روش کار در این بررسی به شیوه زیر بود: به یک بالن ۵۰ میلی لیتری،  
۱۰/۰ میلی لیتر محلول ۱/۰ میلی گرم بر لیتر پالادیم (II) منتقل گردید سپس حجم ۱/۰ میلی لیتر از  
غلظت‌های متفاوت محلول ۲-مرکاپتوبنزوتیازول و ۵/۰ میلی لیتر بافر فتالاتی با  $pH=2/5$  به آن افزوده  
شد و با آب مقطر تا حجم ۵۰/۰ میلی لیتر رقیق شد. به هر لوله سانتی‌فیوژ ۱۰/۰ میلی لیتر از این  
محلول منتقل شد و سپس ۱/۲۰ میلی لیتر مخلوط همگنی از اتانول (حلال پخش کننده) حاوی ۱۵۰  
میکرولیتر کربن تتراکلرید (حلال استخراج کننده) توسط سرنگ به سرعت به ۱۰/۰ میلی لیتر محلول  
نمونه آبی حاوی پالادیم در هر لوله سانتی‌فیوژ تزریق گردید. لوله‌ها به مدت ۵ دقیقه با سرعت ۳۰۰۰  
دور در دقیقه سانتی‌فیوژ گردید. فاز ته‌نشین شده به طور کامل برداشته و به یک ویال انتقال داده شد  
و سپس با اتانول تا حجم ۳۰۰ میکرولیتر رقیق شد و جذب آن با دستگاه اسپکتروفتومتر جذب اتمی  
شعله‌ای اندازه‌گیری شد. بر روی محلول شاهد هم مثل نمونه عمل استخراج انجام شد با این تفاوت  
که به آن پالادیم (II) افزوده نشد. اختلاف جذب محلول نمونه و شاهد به عنوان جذب پالادیم در نظر  
گرفته شد که نتایج آن در جدول (۳-۹) و در شکل (۳-۷) آورده شده است.

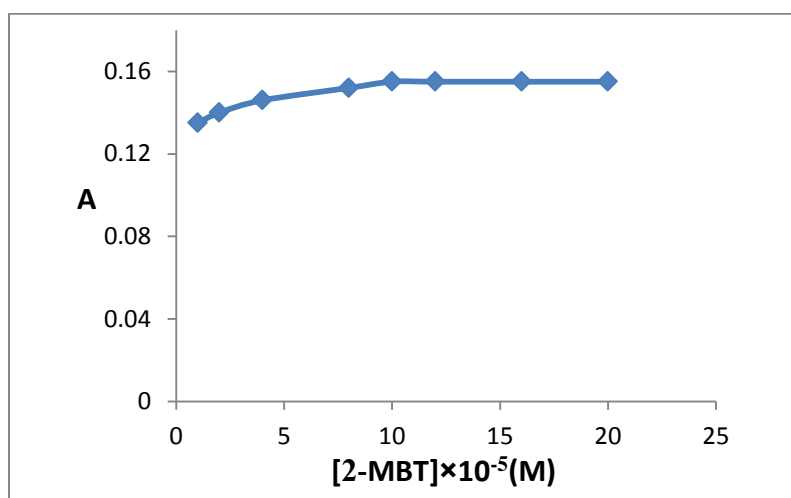
همانطور که نتایج نشان می‌دهند با افزایش غلظت لیگاند تا  $10^{-5} \times 10$  مولار، سیگنال افزایش یافته  
و پس از آن ثابت می‌ماند. افزایش ابتدایی در سیگنال را می‌توان اینگونه توجیه کرد که با افزایش  
غلظت لیگاند میزان تشکیل کمپلکس در فاز آبی افزایش یافته و به دنبال آن میزان بیشتری کمپلکس  
وارد فاز آلی می‌شود. ثابت ماندن سیگنال در غلظت‌های بالاتر نیز ناشی از کامل شدن واکنش تشکیل  
کمپلکس و مستقل شدن آن از غلظت آنالیت است [۴۷]. بنابراین برای اطمینان از کافی بودن مقدار



لیگاند برای استخراج مقادیر بیشتر یون‌های پالادیم، غلظت  $12 \times 10^{-5}$  مولار از لیگاند ۲-مرکاپتو بنزوتیازول در بررسی‌های بعدی به عنوان غلظت بهینه لیگاند در نظر گرفته شد.

جدول (۹-۳): بررسی اثر غلظت لیگاند بر میزان استخراج پالادیم

| ۲-مرکاپتوبنزوتیازول (مولار) | جذب پالادیم | راندمان استخراج (%) |
|-----------------------------|-------------|---------------------|
| $1/0 \times 10^{-5}$        | ۰/۱۳۵       | ۸۷                  |
| $۲/۰ \times 10^{-5}$        | ۰/۱۴۰       | ۹۰                  |
| $۴/۰ \times 10^{-5}$        | ۰/۱۴۶       | ۹۴                  |
| $۸/۰ \times 10^{-5}$        | ۰/۱۵۲       | ۹۸                  |
| $۱۰/۰ \times 10^{-5}$       | ۰/۱۵۵       | ۱۰۰                 |
| $۱۲ \times 10^{-5}$         | ۰/۱۵۵       | ۱۰۰                 |
| $۱۶ \times 10^{-5}$         | ۰/۱۵۵       | ۱۰۰                 |
| $۲۰ \times 10^{-5}$         | ۰/۱۵۵       | ۱۰۰                 |



شکل (۷-۳): نمودار تأثیر غلظت لیگاند بر سیگنال تجزیه‌ای

شرایط آزمایش: غلظت پالادیم ۰/۲۰ میلی‌گرم بر لیتر، حجم محلول نمونه ۱۰/۰ میلی‌لیتر، بافر فتالاتی با  $\text{pH}=۲/۵$ ،

حجم حلال استخراج‌کننده ۱۵۰ میکرولیتر، حجم حلال پخش‌کننده ۱۰۵۰ میکرولیتر، حلال رقیق‌کننده: اتانول

### ۷-۷-۲-۳ بررسی نوع حلال رقیق کننده

در بررسی بعدی تاثیر نوع حلال رقیق کننده مورد مطالعه قرار گرفت. برای انتخاب نوع حلال رقیق کننده به این صورت عمل شد که به یک بالن ۵۰ میلی لیتری، ۱۰/۰ میلی لیتر محلول ۱/۰ میلی گرم بر لیتر پالادیم، ۱/۰ میلی لیتر از محلول ۲- مرکاپتوبنزوتیازول با غلظت ۰/۰۰۶۰ مولار و ۵/۰ میلی-لیتر محلول بافر فتالاتی با  $\text{pH}=2/5$  وارد و با آب مقطر تا حجم ۵۰ میلی لیتر رقیق شد. به هر لوله سانتریفیوژ ۱۰/۰ میلی لیتر از این محلول منتقل شد و بر روی آن مطابق روش ارائه شده در بخش (۳-۷-۲-۳) عمل استخراج انجام شد. لوله‌ها به مدت ۵ دقیقه با سرعت ۳۰۰۰ دور در دقیقه سانتریفیوژ گردید. فاز ته‌نشین شده به طور کامل برداشته و به یک ویال انتقال داده شد. سپس هر ویال به طور جداگانه با هر یک از حلال‌های اتانول، متانول و استون تا حجم ۳۰۰ میکرولیتر رقیق شد و جذب آن با دستگاه اسپکتروفتومتر جذب اتمی شعله‌ای اندازه‌گیری شد. بر روی محلول شاهد هم مثل نمونه عمل استخراج انجام شد با این تفاوت که به آن پالادیم (II) افزوده نشد. اختلاف جذب محلول نمونه و شاهد به عنوان جذب پالادیم در نظر گرفته شد که نتایج آن در جدول (۳-۱۰) نشان داده شده است. بر طبق مشاهدات، سیگنال تجزیه‌ای برای حلال‌های رقیق کننده متانول و اتانول به هم نزدیک و بیشتر از سیگنال تجزیه‌ای برای استون بود. همچنین سیگنال تجزیه‌ای برای استون دارای تکرار پذیری کمتری بود. به دلیل غیر سمی بودن اتانول نسبت به متانول، اتانول به عنوان حلال رقیق کننده در بررسی های بعدی استفاده شد.

جدول (۳-۱۰): بررسی اثر نوع حلال رقیق‌کننده بر میزان استخراج پالادیم

| نوع حلال رقیق‌کننده | جذب پالادیم        |
|---------------------|--------------------|
| اتانول              | $0/155(0/00082)^1$ |
| متانول              | $0/152(0/00236)$   |
| استون               | $0/148(0/0045)$    |

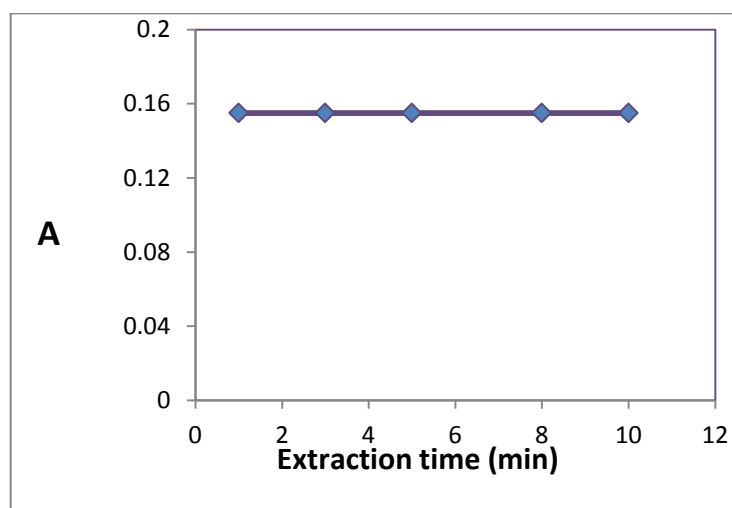
۱: انحراف استاندارد نسبی چهار اندازه‌گیری تکراری

### ۳-۲-۷-۸ بررسی زمان استخراج

در روش میکرو استخراج مایع-مایع پخشی زمان استخراج به صورت فاصله زمانی بین لحظه تزریق مخلوط حلال‌های استخراج‌کننده و پخش‌کننده تا لحظه شروع سانتریفیوژ تعریف می‌شود. براین اساس استخراج پالادیم در زمان‌های ۱ تا ۱۰ دقیقه و با ثابت نگه داشتن دیگر پارامترها در مقادیر بهینه مورد بررسی قرار گرفت. به یک بالن ۵۰ میلی‌لیتری، ۱۰/۰ میلی‌لیتر محلول ۱/۰ میلی‌گرم بر لیتر پالادیم، ۱/۰ میلی‌لیتر محلول ۲- مرکاپتوبنزنوتیازول ۰/۰۰۶۰ مولار و ۵/۰ میلی‌لیتر بافر فتالاتی با  $pH=2/5$  افزوده شد و با آب مقطر تا حجم ۵۰/۰ میلی‌لیتر رقیق شد. به هر لوله سانتریفیوژ ۱۰/۰ میلی‌لیتر از این محلول منتقل شد. پس از تزریق ۱/۲۰ میلی‌لیتر مخلوط همگنی از اتانول حاوی ۱۵۰ میکرولیتر کربن‌تتراکلرید به محلول‌های نمونه و سپری شدن زمان‌های استخراج مورد نظر، لوله‌ها به مدت ۵ دقیقه با سرعت ۳۰۰۰ دور در دقیقه سانتریفیوژ گردید. فاز ته‌نشین شده به طور کامل برداشته و به یک ویال منتقل و تا حجم ۳۰۰ میکرولیتر با اتانول رقیق شد و جذب آن با دستگاه اسپکتروفتومتر جذب اتمی شعله‌ای اندازه‌گیری شد. جذب محلول شاهد هم مثل محلول نمونه اندازه‌گیری شد با این تفاوت که به آن پالادیم افزوده نشد. نتایج اختلاف جذب محلول نمونه و شاهد به عنوان جذب پالادیم در جدول (۳-۱۱) و شکل (۳-۸) آورده شده است.

جدول (۳-۱۱): بررسی اثر زمان استخراج بر میزان استخراج پالادیم

| زمان استخراج (دقیقه) | جذب پالادیم | راندمان استخراج (%) |
|----------------------|-------------|---------------------|
| ۱                    | ۰/۱۵۵       | ۱۰۰                 |
| ۳                    | ۰/۱۵۵       | ۱۰۰                 |
| ۵                    | ۰/۱۵۵       | ۱۰۰                 |
| ۸                    | ۰/۱۵۵       | ۱۰۰                 |
| ۱۰                   | ۰/۱۵۵       | ۱۰۰                 |



شکل (۳-۸): بررسی اثر زمان استخراج

شرایط آزمایش: غلظت پالادیم ۰/۲۰ میلی گرم بر لیتر، غلظت لیگاند  $10^{-5} \times 12$  مولار، حجم محلول نمونه ۱۰/۰ میلی-لیتر، بافر فتالاتی با  $\text{pH}=2/5$ ، حجم حلال استخراج کننده ۱۵۰/۰ میکرولیتر، حجم حلال پخش کننده ۱۰۵۰ میکرو-لیتر، حلال رقیق کننده اتانول

مطابق شکل (۳-۹) نتایج بدست آمده نشان داد که زمان استخراج تاثیری بر کارایی استخراج ندارد و در زمان های ۱ تا ۱۰ دقیقه راندمان استخراج ثابت است. بنابراین زمان یک دقیقه به عنوان زمان استخراج در نظر گرفته شد. در روش میکرواستخراج مایع-مایع پخشی به دلیل تشکیل تعداد زیادی قطرات ریز در هنگام تشکیل محلول ابری، نسبت سطح به حجم برای حلال استخراج کننده بسیار

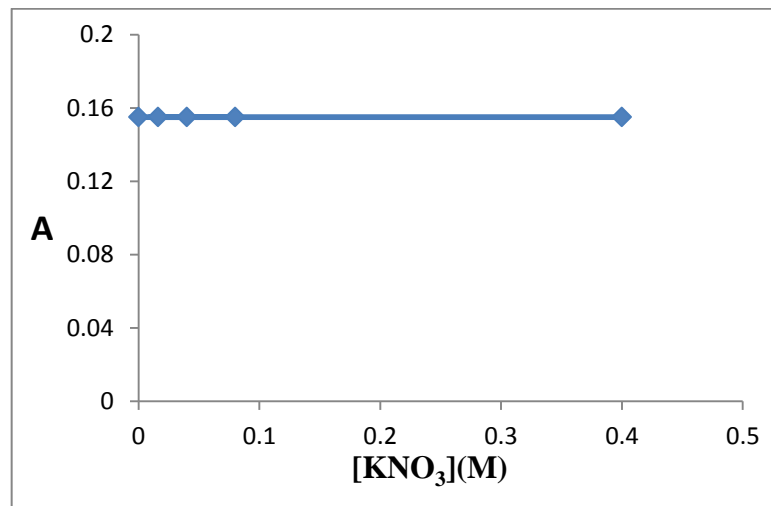
زیاد می‌باشد. به همین دلیل استخراج خیلی سریع انجام شده و زمان استخراج در آن خیلی کوتاه است. این ویژگی یکی از مزیت‌های میکرواستخراج مایع-مایع پخشی است که این مزیت در تحقیق حاضر نیز مشاهده می‌شود.

### ۳-۲-۷-۹ بررسی اثر نمک (قدرت یونی) بر راندمان استخراج

تأثیر قدرت یونی بر حساسیت و جذب محلول پیش تغلیظ شده با اضافه کردن پتاسیم نیترات در گستره غلظتی ۰/۴۰-۰/۰۰ مولار مورد بررسی قرار گرفت. به یک بالن ۵۰/۰ میلی لیتری، ۱۰/۰ میلی لیتر محلول ۱/۰ میلی گرم برلیتر پالادیم منتقل شد و حجم‌های متفاوتی از پتاسیم نیترات ۲/۰ مولار برای بدست آوردن محلول‌هایی با غلظت ۰/۴۰-۰/۰۰ مولار پتاسیم نیترات به آن اضافه گردید. پس از افزودن ۱/۰ میلی لیتر از محلول ۲- مرکاپتوبنزنوتیازول ۰/۰۰۶۰ مولار و ۵/۰ میلی لیتر محلول بافر فتالاتی با  $pH=2/5$  با آب مقطر تا حجم ۵۰/۰ میلی لیتر رقیق شد. ۱۰/۰ میلی لیتر از محلول آبی فوق به هر یک از لوله‌های سانتریفیوژ منتقل گردید سپس عمل استخراج مطابق روش ارائه شده در بخش (۳-۲-۷-۶) انجام شد. لوله‌ها به مدت ۵ دقیقه با سرعت ۳۰۰۰ دور در دقیقه سانتریفیوژ گردید. فاز ته‌نشین شده به طور کامل برداشته و به یک ویال انتقال داده شد. محلول شاهد هم مثل نمونه تهیه شد با این تفاوت که به آن پالادیم و پتاسیم نیترات اضافه نشد. سپس جذب محلول‌های نمونه و شاهد اندازه‌گیری شد. نتایج اختلاف جذب محلول نمونه و شاهد به عنوان جذب پالادیم در جدول (۳-۱۲) و شکل (۳-۹) آورده شده است.

جدول (۳-۱۲): بررسی اثر قدرت یونی بر فرایند استخراج

| غلظت $KNO_3$ (مولار) | جذب پلادیم | راندمان استخراج (%) |
|----------------------|------------|---------------------|
| ۰/۰                  | ۰/۱۵۵      | ۱۰۰                 |
| ۰/۰۵۰                | ۰/۱۵۵      | ۱۰۰                 |
| ۰/۰۱۰                | ۰/۱۵۵      | ۱۰۰                 |
| ۰/۲۰                 | ۰/۱۵۵      | ۱۰۰                 |
| ۰/۴۰                 | ۰/۱۵۵      | ۱۰۰                 |



شکل (۳-۹): نمودار تأثیر قدرت یونی بر فرایند استخراج

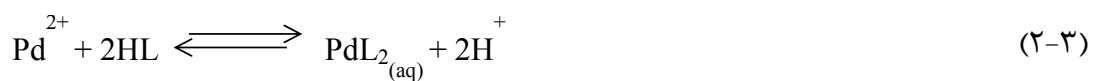
شرایط آزمایش: غلظت پلادیم ۰/۲۰ میلی گرم بر لیتر، غلظت لیگاند  $12 \times 10^{-5}$  مولار، حجم محلول نمونه ۱۰/۰ میلی-لیتر، بافر فتالاتی با  $pH=2/5$ ، حجم حلال استخراج کننده ۱۵۰/۰ میکرولیتر، حجم حلال پخش کننده ۱/۰۵۰ میلی لیتر، حلال رقیق کننده: اتانول

این نتایج نشان می دهد که قدرت یونی در گستره ۰/۰۰-۰/۴ مولار پتاسیم نیترات اثری بر سیگنال تجزیه ای و راندمان استخراج ندارد. اثر قدرت یونی را احتمالاً بتوان به صورت زیر توجیه کرد:

با افزایش قدرت یونی به دلیل کاهش حلالیت کمپلکس در فاز آبی، تعادل استخراج به سمت راست جابجا می‌شود



از طرف دیگر با افزایش قدرت یونی، تعادل تشکیل کمپلکس در فاز آبی به سمت چپ جابجا می‌شود.



بنابراین قدرت یونی طوری روی دو تعادل تاثیر می‌گذارد که اثر یکدیگر را خنثی می‌کنند و بنابراین تاثیری بر راندمان استخراج ندارد.

### ۳-۲-۷-۱۰ بررسی اثر زمان سانتریفیوژ

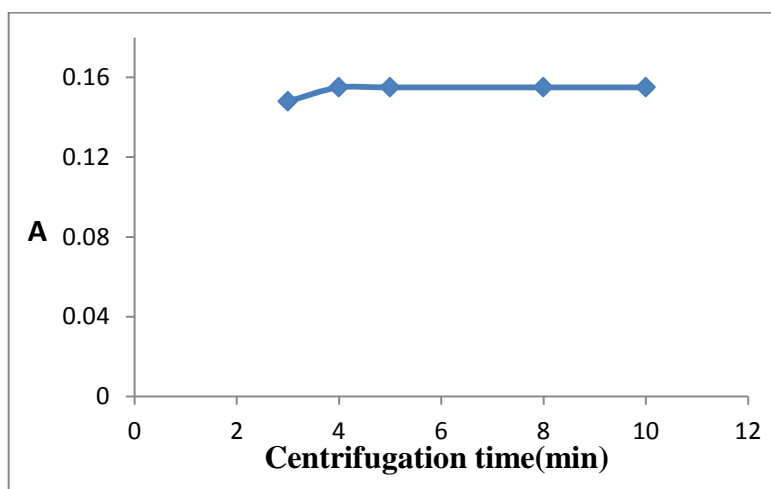
در این مرحله تاثیر زمان سانتریفیوژ بر استخراج در محدوده ۳ تا ۱۰ دقیقه (با سرعت ۳۰۰۰ دور بر دقیقه) مورد بررسی قرار گرفت. محلول‌های نمونه و شاهد مطابق بخش (۳-۲-۷-۸) تهیه شد و بر روی آنها استخراج انجام گرفت. سپس محلول‌های نمونه و شاهد در مدت زمان‌های مورد نظر با سرعت ۳۰۰۰ دور بر دقیقه سانتریفیوژ شدند. پس از انتقال کامل فاز ته‌نشین شده به یک ویال، هر یک تا حجم ۳۰۰ میکرولیتر با اتانول رقیق شدند و جذب آن‌ها با دستگاه اسپکتروفتومتر جذب اتمی شعله ای اندازه گیری شد. جذب محلول شاهد هم مثل نمونه اندازه گیری شد با این تفاوت که به آن پالادیم افزوده نشد. نتایج اختلاف جذب محلول نمونه و شاهد به عنوان جذب پالادیم در جدول (۳-۱۳) و شکل (۳-۱۰) آورده شده است. همانطور که نتایج نشان می‌دهند، بیشترین سیگنال مربوط به زمان‌های ۱۰-۴ دقیقه است و در زمان‌های کمتر درصد بازیابی کاهش می‌یابد.

علت این پدیده را می‌توان اینگونه توجیه کرد که در مدت زمان کمتر از ۴ دقیقه قطره‌های معلق در محلول و همچنین قطره‌های جذب شده به دیواره داخلی لوله آزمایش که بخشی از کمپلکس پالادیم

را در خود حل کرده‌اند، به طور کامل ته‌نشین نمی‌شوند. بنابراین حلال استخراج کننده به طور کامل ته‌نشین نمی‌شود، که این امر سبب کاهش راندمان استخراج می‌شود. بنابراین مدت زمان ۵ دقیقه به عنوان زمان بهینه سانتریفیوژ در نظر گرفته شد.

جدول (۳-۱۳): بررسی زمان سانتریفیوژ بر میزان استخراج پالادیم

| زمان سانتریفیوژ (دقیقه) | حجم فاز ته‌نشین شده (میکرولیتتر) | جذب پالادیم | راندمان استخراج (%) |
|-------------------------|----------------------------------|-------------|---------------------|
| ۳/۰                     | ۱۱۰                              | ۰/۱۴۸       | ۱۰۰                 |
| ۴/۰                     | ۱۲۰                              | ۰/۱۵۵       | ۱۰۰                 |
| ۵/۰                     | ۱۲۰                              | ۰/۱۵۵       | ۱۰۰                 |
| ۸/۰                     | ۱۲۰                              | ۰/۱۵۵       | ۱۰۰                 |
| ۱۰/۰                    | ۱۲۰                              | ۰/۱۵۵       | ۱۰۰                 |



شکل (۳-۱۰): نمودار تأثیر زمان سانتریفیوژ بر سیگنال تجزیه‌ای

شرایط آزمایش: غلظت پالادیم ۰/۲۰ میلی‌گرم بر لیتر، غلظت لیگاند  $10^{-5} \times 12$  مولار، حجم محلول نمونه ۱۰/۰ میلی-لیتر، بافر فتالاتی با  $\text{pH}=2/5$ ، حجم حلال استخراج کننده ۱۵۰/۰ میکرولیتر، حجم حلال پخش کننده ۱۰۵۰ میکرولیتر، حلال رقیق کننده: اتانول،



### ۳-۲-۷-۱۱ بررسی اثر حجم نمونه آبی بر راندمان استخراج

اثر حجم نمونه آبی بر راندمان استخراج به دو صورت مورد بررسی قرار گرفت. در بررسی اول به گونه‌ای عمل شد که مقدار میکروگرم پالادیم در محلول ثابت باشد. برای این منظور محلول‌هایی از نمونه با حجم‌هایی در محدوده ۵/۰-۱۲/۰ میلی‌لیتر، حاوی ۲/۰ میکروگرم پالادیم، ۲۰۰ میکرولیتر از محلول ۲-مرکاپتوبنزوتیازول ۰/۰۰۶۰ مولار و ۱/۰ میلی‌لیتر بافر فتالاتی با  $\text{pH}=2/5$  تهیه شدند. محلول‌های شاهد نیز مانند نمونه تهیه شدند با این تفاوت که پالادیم (II) به آن‌ها اضافه نشد. عمل استخراج بر روی محلول‌های نمونه و شاهد مطابق بخش (۳-۲-۷-۶) انجام و جذب آن‌ها اندازه‌گیری شد. اختلاف جذب محلول نمونه و شاهد به عنوان جذب پالادیم در نظر گرفته شد که نتایج آن در جدول (۳-۱۴) و شکل (۳-۱۱) آورده شده است.

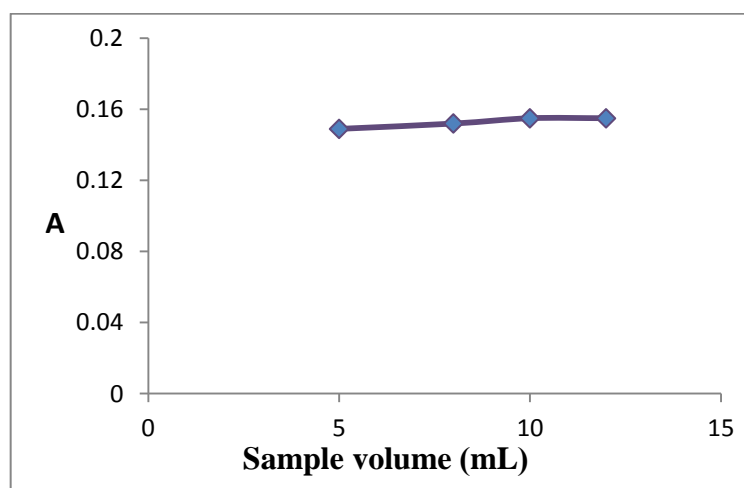
در بررسی بعدی برای حجم‌های ۵/۰-۱۲/۰ میلی‌لیتر از محلول‌های پالادیم با غلظت ثابت ۰/۲۰ میلی‌گرم بر لیتر عمل استخراج مطابق بخش (۳-۲-۷-۶) انجام و جذب آن‌ها اندازه‌گیری شد. جذب محلول شاهد هم مثل نمونه اندازه‌گیری شد با این تفاوت که به آن پالادیم (II) افزوده نشد. اختلاف جذب محلول نمونه و شاهد به عنوان جذب پالادیم در نظر گرفته شد که نتایج در جدول (۳-۱۵) و شکل (۳-۱۲) آورده شده است.

در هر دو روش مطالعه، نتایج نشان می‌دهد که اگر حجم نمونه آبی بین ۸ تا ۱۲ میلی‌لیتر باشد، راندمان استخراج تقریباً ثابت و ماکزیمم است. علت پایین‌تر بودن راندمان استخراج برای حجم ۵/۰ میلی‌لیتر نمونه آبی احتمالاً به علت عدم پایداری تشکیل حالت ابری در اثر تزریق مخلوط همگن حلال‌های استخراج‌کننده و پخش‌کننده می‌باشد. در حجم‌های ۸/۰ تا ۱۲/۰ میلی‌لیتر نمونه آبی، حالت ابری یکسان به نظر می‌رسید و نتایج راندمان استخراج هم این مطلب را تأیید می‌کند. در صورتی که غلظت پالادیم (II) در نمونه کم باشد می‌توان بر روی حجم ۱۲/۰ میلی‌لیتر نمونه آبی عمل

استخراج و پیش تغلیظ را انجام داد بدون اینکه راندمان استخراج تغییر کند. در بررسی‌های بعدی حجم فاز آبی ۱۰/۰ میلی‌لیتر انتخاب گردید.

جدول (۳-۱۴): بررسی اثر حجم نمونه آبی بر میزان استخراج پالادیم در میکروگرم ثابت (۲μg)

| حجم نمونه آبی | جذب پالادیم | راندمان استخراج (%) |
|---------------|-------------|---------------------|
| ۵/۰           | ۰/۱۴۹       | ۹۶                  |
| ۸/۰           | ۰/۱۵۲       | ۹۸                  |
| ۱۰/۰          | ۰/۱۵۵       | ۱۰۰                 |
| ۱۲/۰          | ۰/۱۵۵       | ۱۰۰                 |

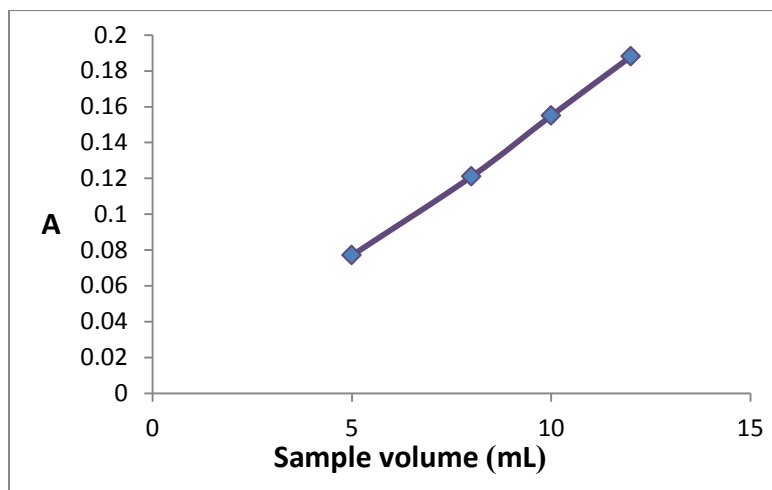


شکل (۳-۱۱): نمودار تأثیر حجم نمونه آبی بر میزان استخراج پالادیم در میکروگرم ثابت

شرایط آزمایش: میکروگرم پالادیم ۲/۰، غلظت لیگاند  $10^{-5} \times 12$  مولار، بافر فتالاتی با  $\text{pH}=2/5$  حجم حلال استخراج-کننده ۱۵۰ میکرولیتر، حجم حلال پخش‌کننده ۱۰۵۰ میکرولیتر، حلال رقیق‌کننده: اتانول

جدول (۳-۱۵) بررسی اثر حجم نمونه آبی بر میزان استخراج در غلظت ثابت (۰/۲۰ میلی گرم بر لیتر)

| حجم نمونه آبی | جذب پالادیم | راندمان استخراج |
|---------------|-------------|-----------------|
| ۵             | ۰/۰۷۷       | ۹۴              |
| ۸             | ۰/۱۲۱       | ۹۶              |
| ۱۰            | ۰/۱۵۵       | ۱۰۰             |
| ۱۲            | ۰/۱۸۴       | ۱۰۰             |



شکل (۳-۱۲): نمودار تأثیر حجم نمونه آبی بر میزان استخراج پالادیم با مقادیر مختلف آنالیت شرایط آزمایش: غلظت پالادیم ۰/۲۰ میلی گرم بر لیتر، غلظت لیگاند  $12 \times 10^{-5}$  مولار، بافر فتالاتی با  $\text{pH}=2/5$ ، حجم حلال استخراج کننده ۱۵۰ میکرولیتر، حجم حلال پخش کننده ۱۰۵۰ میکرولیتر، حلال رقیق کننده: اتانول

### ۸-۲-۸ شرایط بهینه میکرواستخراج مایع- مایع پخشی پالادیم

با توجه به بررسی و بهینه سازی پارامترهای موثر بر میکرواستخراج مایع-مایع پخشی محلول آبی

پالادیم (II)، شرایط بهینه زیر انتخاب و در رسم منحنی کالیبراسیون مورد استفاده قرار گرفت.

۱- ۱/۰ میلی لیتر بافر فتالاتی با  $\text{pH}=2/5$  در بالن ۱۰ میلی لیتری

۲- غلظت لیگاند (۲-مرکاپتوبنزوتیازول)  $12 \times 10^{-5}$  مولار

۳- ۱۵۰/۰ میکرولیتر کربن تتراکلرید به عنوان حلال استخراج کننده

۴- ۱۰۵۰ میکرو لیتر اتانول به عنوان حلال پخش کننده

۵- ۵ دقیقه سانتریفیوژ با سرعت ۳۰۰۰ دور در دقیقه

۶- زمان استخراج ۱/۰ دقیقه

۷- حجم فاز آبی ۱۰/۰ میلی لیتر

### ۳-۸ رسم منحنی کالیبراسیون پیش تغلیظ

کالیبراسیون مهمترین مرحله در توسعه یک روش تجزیه‌ای می‌باشد. با استفاده از کالیبراسیون، می‌توان رابطه‌ای مناسب بین غلظت نمونه مورد آنالیز و سیگنال ثبت شده در آشکارساز را به دست آورد. ارزش و کارایی یک روش آنالیز با توجه به گستره دامنه خطی آن و حساسیت و تکرارپذیری نتایج در آن قابل ارزیابی می‌باشد. این پارامترها با توجه به منحنی کالیبراسیون برای یک روش قابل استخراج می‌باشد.

برای رسم منحنی کالیبراسیون، عمل استخراج تحت شرایط بهینه انجام شد بدین صورت که در یک بالن ۱۰/۰ میلی لیتری، حجم معینی از محلول پالادیم (II) با غلظت‌های متفاوت وارد شد و به آن ۰/۲۰ میلی لیتر از محلول ۲-مرکاپتوبنزوتیازول ۰/۰۶۰ مولار و ۱/۰ میلی لیتر محلول بافر فتالاتی با  $\text{pH}=2/5$  افزوده شد و با آب مقطر تا حجم ۱۰/۰ میلی لیتر رقیق شد. پس از انتقال محلول به لوله سانتریفیوژ ۱/۲۰ میلی لیتر مخلوط همگنی از اتانول (حلال پخش کننده) حاوی ۱۵۰ میکرو لیتر کربن-تتراکلرید به سرعت توسط سرنگ ۱ میلی لیتری به محلول‌های نمونه آبی حاوی یون پالادیم تزریق شد و محلول‌های ابری به مدت ۵ دقیقه با سرعت ۳۰۰۰ دور در دقیقه سانتریفیوژ گردید. فاز ته‌نشین شده به طور کامل به یک ویال انتقال داده شد و با اتانول تا حجم ۳۰۰ میکرو لیتر رقیق شد و جذب آن با دستگاه اسپکتروفتومتر جذب اتمی. شعله‌ای اندازه‌گیری شد. بر روی محلول شاهد هم مثل نمونه عمل استخراج انجام شد با این تفاوت که به آن پالادیم (II) افزوده نشد. نتایج اختلاف جذب محلول‌های نمونه و شاهد به عنوان جذب پالادیم در جدول (۳-۱۶) و شکل‌های (۳-۱۳) و (۳-۱۴)

آورده شده است. بر اساس نتایج بدست آمده نمودار کالیبراسیون یون پالادیم در محدوده ۰/۲۰ تا ۰/۲۰ میلی گرم بر لیتر با  $R^2=0/9996$  و در محدوده ۱/۲ تا ۰/۲۰ میلی گرم بر لیتر با  $R^2=0/9999$  خطی می باشد، که معادله آن ها به ترتیب به صورت زیر به دست آمد.

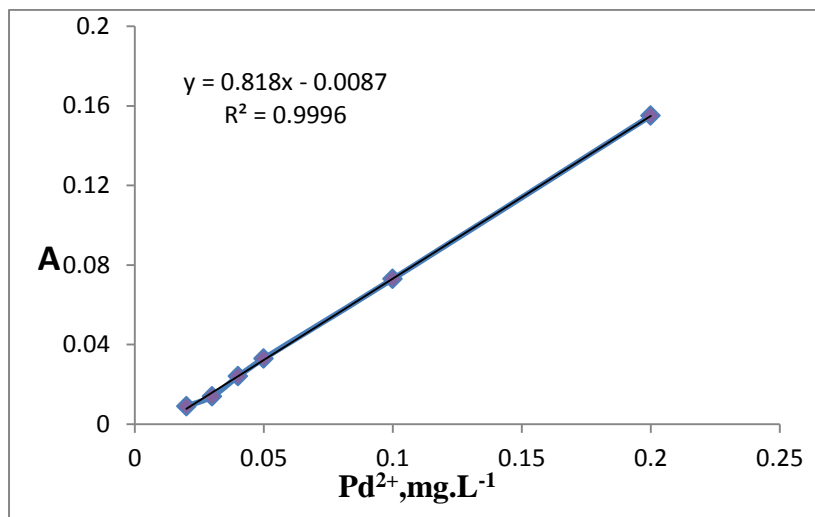
$$y = 0.818C_{Pd} - 0.0087 \quad R^2 = 0.9996 \quad (3-3)$$

$$y = 0.4855C_{Pd} + 0.0575 \quad R^2 = 0.9999 \quad (4-3)$$

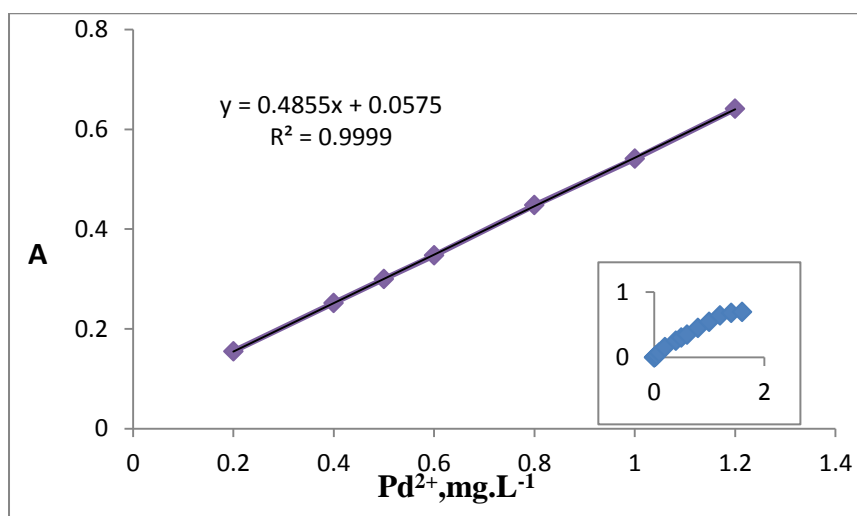
که در این رابطه  $y$  سیگنال تجزیه ای و  $C_{Pd}$  غلظت پالادیم (II) در محلول آبی بر حسب میلی گرم بر لیتر می باشد.

جدول (۳-۱۶): نتایج مربوط به رسم منحنی کالیبراسیون پیش تغلیظ

| جذب پالادیم | غلظت پالادیم (میلی گرم بر لیتر) |
|-------------|---------------------------------|
| ۰/۰۰        | ۰/۰۰۴                           |
| ۰/۰۰۴       | ۰/۰۱۰                           |
| ۰/۰۰۷       | ۰/۰۱۴                           |
| ۰/۰۰۹       | ۰/۰۲۰                           |
| ۰/۰۱۴       | ۰/۰۳۰                           |
| ۰/۰۲۴       | ۰/۰۴۰                           |
| ۰/۰۳۳       | ۰/۰۵۰                           |
| ۰/۰۷۳       | ۰/۱۰                            |
| ۰/۱۵۵       | ۰/۲۰                            |
| ۰/۲۵۲       | ۰/۴۰                            |
| ۰/۳۰۰       | ۰/۵۰                            |
| ۰/۳۴۷       | ۰/۶۰                            |
| ۰/۴۴۸       | ۰/۸۰                            |
| ۰/۵۴۱       | ۱/۰                             |
| ۰/۶۴۱       | ۱/۲                             |
| ۰/۶۷۷       | ۱/۴                             |
| ۰/۶۹۳       | ۱/۶                             |



شکل (۳-۱۳): منحنی کالیبراسیون پیش تغلیظ در محدوده ۰/۲۰-۰/۲۰ میلی گرم بر لیتر پالادیم



شکل (۳-۱۴): منحنی کالیبراسیون پیش تغلیظ در محدوده ۰/۲۰-۱/۲۰ میلی گرم بر لیتر پالادیم

## ۴-۸ بررسی اثر مزاحمت

برای بررسی قابلیت کاربرد روش میکرواستخراج مایع- مایع پخشی در اندازه‌گیری پالادیم (II) در نمونه‌های حقیقی، اثر مزاحمت‌های احتمالی کاتیون‌ها و آنیون‌های مختلف در پیش‌تغلیظ عنصر پالادیم با استفاده از این روش و اندازه‌گیری آن توسط دستگاه طیف‌سنج جذب اتمی شعله، مورد بررسی قرار گرفت. روش کار در بررسی اثر مزاحمت‌ها به صورت زیر بود:

ابتدا سیگنال محلول نمونه در غیاب گونه مزاحم اندازه‌گیری شد. بدین صورت که تحت شرایط بهینه شش محلول نمونه با غلظت  $0/20$  میلی‌گرم برلیتر پالادیم تهیه شد و عمل استخراج بر روی نمونه‌ها انجام شد و سیگنال تجزیه‌ای اندازه‌گیری شد و میانگین سیگنال‌ها ( $\bar{A}$ ) و انحراف استاندارد آن‌ها ( $S$ ) محاسبه شد و محدوده قابل قبول برای نوسان سیگنال آنالیت ( $\bar{A} \pm 3S$ ) بدست آمد. سپس برای بررسی اثر مزاحمت احتمالی هرگونه، یون مورد نظر با نسبت  $1000$  برابر وزنی- وزنی، نسبت به یون پالادیم (II) به محلول اولیه اضافه شد. در مرحله بعد بر روی این محلول عمل استخراج تحت شرایط بهینه صورت گرفت و سیگنال تجزیه‌ای مربوط به آن به دست آمد. اگر سیگنال تجزیه‌ای به دست آمده در حضور گونه مزاحم در دامنه  $\bar{A} \pm 3S$  قرار می‌گرفت به این معنا بود که یون مورد نظر با نسبت موجود، مزاحم نیست، در غیر این صورت نسبت وزنی گونه مزاحم آنقدر کاهش داده می‌شد تا سیگنال تجزیه‌ای در دامنه  $\bar{A} \pm 3S$  قرار گیرد. نتایج حاصل در جدول (۳-۱۷) نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهد که کاتیون‌های  $Ag^+$  و  $Hg^{2+}$  با نسبت وزنی- وزنی  $10$  برابر نسبت به یون پالادیم (II) دارای مزاحمت هستند. مزاحمت این کاتیون‌ها بگونه‌ای است که سبب کدر شدن محلول نمونه شده و پس از چند ثانیه تشکیل رسوب مشاهده می‌شود. برای رفع مزاحمت کاتیون  $Ag^+$ ، آنیون  $I^-$  با نسبت وزنی- وزنی  $1000$  برابر نسبت به پالادیم (II) به محلول اضافه شد. رسوب زرد رنگ  $AgI$  جدا شد و سپس استخراج بر روی محلول نمونه انجام شد. بدین ترتیب مزاحمت کاتیون  $Ag^+$  به  $200$  برابر وزنی- وزنی نسبت به پالادیم کاهش یافت. مزاحمت  $Hg^{2+}$  نیز با اضافه کردن آنیون  $I^-$  بعنوان



عامل پوشاننده با نسبت وزنی-وزنی ۱۰۰۰ برابر نسبت به پالادیم (II) تا ۲۰۰ برابر وزنی-وزنی کاهش یافت.

نتایج جدول (۳-۱۷) نشان می‌دهد که روش ارائه شده برای پیش تغلیظ و اندازه‌گیری پالادیم یک روش با گزینش پذیری خوب می‌باشد.

جدول (۳-۱۷): نتایج حاصل از بررسی اثر گونه‌های مزاحم در اندازه‌گیری یون پالادیم با غلظت ۰/۲۰ میلی‌گرم برلیتر

| گونه شیمیایی مورد بررسی  | حد مجاز گونه مزاحم (W/W) |
|--|--------------------------|
| $\text{Cr}^{3+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Li}^+, \text{Co}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{NO}_3^-, \text{Pb}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{NO}_2^-, \text{SCN}^-, \text{HCO}_3^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{Zn}^{2+}, \text{Na}^+, \text{I}^-, \text{F}^-, \text{Br}^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{SO}_3^{2-}, \text{Zn}^{2+}, \text{BrO}_3^-, \text{Cr}^{6+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Citrate}$ | ۱۰۰۰                     |
| $\text{Al}^{3+}, \text{Cu}^{2+}$   | ۵۰۰                      |
| $\text{Fe}^{3+}$   | ۱۰۰                      |
| $\text{Ag}^+, \text{Hg}^{2+}$  | ۱۰                       |

## ۵-۸ سایر ارقام شایستگی روش

در این قسمت روش بدست‌آوردن سایر ارقام شایستگی روش پیشنهادی، برای پیش‌تغلیظ و اندازه‌گیری پالادیم از قبیل حد تشخیص، دقت، صحت و فاکتور پیش‌تغلیظ آورده شده است.

### ۳-۵-الف حد تشخیص<sup>۱</sup>

حد آشکارسازی یک روش، غلظتی از نمونه است که پاسخ دستگاهی مربوط به آن بطور معنی‌داری با پاسخ محلول شاهد متفاوت باشد و به صورت زیر تعریف می‌شود.

<sup>1</sup> Limit of detection

$$LOD = \frac{3S_b}{m} \quad (3-3)$$

$S_b$  = انحراف استاندارد مربوط به پاسخ شاهد<sup>۱</sup>

$m$  = شیب منحنی کالیبراسیون پیش تغلیظ

برای تعیین حد تشخیص روش، ۱۰ محلول ۱۰/۰ میلی‌لیتری شاهد تهیه و تحت شرایط بهینه استخراج روی هر محلول شاهد انجام شد و جذب هر محلول با دستگاه اسپکتروفتومتر جذب اتمی شعله‌ای اندازه‌گیری شد. انحراف استاندارد این ۱۰ بار اندازه‌گیری جذب شاهد ۰/۰۰۱۰۷۵ و با استفاده از رابطه (۳-۳) حد تشخیص ۰/۰۰۲۵ میلی‌گرم بر لیتر برای پالادیم بدست آمد.

### ۳-۵-ب دقت و صحت

برای بررسی دقت و صحت روش، غلظت‌های متفاوتی از محلول پالادیم (II) در محدوده دامنه خطی منحنی کالیبراسیون انتخاب و در شرایط بهینه عمل استخراج بر روی آن‌ها انجام گرفت. برای هر یک از غلظت‌های انتخاب شده، ۶ بار اندازه‌گیری تکراری انجام گرفت و با استفاده از سیگنال‌های تجزیه‌ای به دست آمده برای هر نمونه و معادله منحنی کالیبراسیون پیش تغلیظ، غلظت معادل با هر سیگنال تجزیه‌ای محاسبه شد، و سپس انحراف استاندارد نسبی برای هر غلظت طبق معادله (۳-۴) محاسبه گردید. نتایج حاصل در جدول (۳-۱۸) نشان داده شده است.

$$\%RSD = \frac{s_c}{\bar{c}} \times 100 \quad (4-3)$$

$S_c$  = انحراف استاندارد غلظت

$\bar{c}$  = میانگین غلظت

$\%RSD$  = درصد انحراف استاندارد نسبی غلظت

مقدار  $t$  بحرانی در سطح اطمینان ۹۵٪ برای ۶ اندازه‌گیری، ۲/۵۷ می‌باشد. مقایسه مقادیر  $t$  محاسبه

شده با  $t$  جدول نشان‌دهنده عدم وجود خطای سیستماتیک در روش پیشنهادی می‌باشد و مقادیر

<sup>1</sup> blank

RSD٪ نشان دهنده دقت خوب روش است.

جدول (۳-۱۸): نتایج حاصل از دقت و صحت روش پیشنهادی برای اندازه‌گیری پلاادیم

| پلاادیم موجود در محلول آبی<br>(µg/L) | مقدار پلاادیم اندازه‌گیری شده<br>(µg/L) | %RSD<br>(n=6) | مقدار t | درصد<br>بازیابی |
|--------------------------------------|---|---------------|---------|-----------------|
| ۴۰/۰                                 | ۳۹/۶(±۱/۰) <sup>a</sup>                 | ۲/۵۳          | ۰/۹۸    | ۹۹              |
| ۵۰/۰                                 | ۵۰(±۱/۰)                                | ۳/۰۱          | ۰/۳۳    | ۹۹              |
| ۱۰۰/۰                                | ۱۰۰/۰(±۱/۰)                             | ۱/۶           | ۰       | ۱۰۰             |
| ۴۰۰/۰                                | ۴۰۰(±۴/۰)                               | ۱/۱۰          | ۰/۱۶    | ۱۰۰             |
| ۱۰۰۰/۰                               | ۱۰۰۰(±۴/۰)                              | ۰/۴۷۰         | ۰/۳۶    | ۱۰۰             |

a = انحراف استاندارد شش اندازه‌گیری تکراری

### ۳-۵- ج محاسبه فاکتور غنی‌سازی و درصد بازیابی روش

فاکتور غنی‌سازی از نسبت شیب منحنی کالیبراسیون بعد از پیش‌تغلیظ (شکل ۳-۱۴) به شیب

منحنی کالیبراسیون مستقیم مطابق رابطه (شکل ۳-۵) بدست می‌آید [۴۸].

$$EF = \frac{m_1}{m_2} \quad (۳-۵)$$

$m_1$ : شیب منحنی کالیبراسیون پیش‌تغلیظ

$m_2$ : شیب منحنی کالیبراسیون قبل از پیش‌تغلیظ

با در نظر گرفتن شرایط آزمایش در حالت بهینه فاکتور غنی‌سازی با استفاده از نسبت شیب دو

منحنی محاسبه گردید.

$$EF = \frac{0.818}{0.0221} = 35$$

راندمان استخراج یا درصد بازیابی، درصد کل آنالیت استخراج شده به درون فاز ته‌نشین شده است

که از رابطه (۳-۶) بدست می‌آید:

$$ER = \left[ \frac{V_{sed}}{V_{aq}} \right] EF \times 100 \quad (۳-۶)$$

که در آن  $EF$  فاکتور غنی سازی روش،  $V_{sed}$  حجم فاز داده شده به دستگاه جذب اتمی و  $V_{aq}$  نیز حجم نمونه آبی مصرفی می باشد. با توجه به اینکه  $V_{sed}$  برابر با  $0/30$  میلی لیتر، حجم فاز آبی نیز  $10/0$  میلی لیتر و فاکتور غنی سازی  $35/0$  می باشد، درصد بازیابی روش  $105/0$  به دست آمد. روش به دست آوردن درصد بازیابی تجربی روش نیز در بخش (۳-۲-۷) توضیح داده شده است. در بررسی آخرین پارامتر بهینه شده (بخش ۳-۲-۷-۱۱) مقدار متوسط راندمان تجربی استخراج  $100/0$  به دست آمد که با مقدار تئوری ( $105/0$ ) تطابق نسبتاً خوبی دارد.

### ۳-۵-د ضریب مصرف<sup>۱</sup>

ضریب مصرف در یک روش پیش تغلیظ به صورت حجمی از محلول آبی بر حسب میلی لیتر تعریف می شود که فاکتور پیش تغلیظ را یک واحد افزایش می دهد [۴۸]. کمتر بودن این ضریب در یک روش پیش تغلیظ، کارایی بیشتر روش را نشان می دهد. با توجه به اینکه در حجم پیش تغلیظ  $10$  میلی لیتر، فاکتور پیش تغلیظ روش  $35/0$  به دست آمده است، ضریب مصرف این روش  $0/27$  میلی لیتر محاسبه می گردد. در جدول (۳-۱۹) برخی از پارامترهای تجزیه ای در اندازه گیری پالادیم آورده شده است.

جدول (۳-۱۹): برخی پارامترهای تجزیه ای در اندازه گیری پالادیم برای  $10/0$  میلی لیتر حجم نمونه آبی

| پارامتر   | مقدار تجزیه ای  |
|---|---|
| محدوده ی خطی (میلی گرم بر لیتر)                               | $0/20-1/20$   |
| معادله منحنی کالیبراسیون (میلی گرم بر لیتر)                   | $y = 0.818C_{Pd} - 0.0087$<br>$y = 0.4855C_{Pd} + 0.0575$ |
| ضریب همبستگی نمودار کالیبراسیون ( $R^2$ )                     | $0/9999$  |
| حد تشخیص (میلی گرم بر لیتر)                                   | $0/0025$  |
| میانگین انحراف استاندارد نسبی (%) برای غلظت $0/050$ ( $n=6$ ) | $2/95$  |
| فاکتور غنی سازی   | $35/0$  |
| ضریب مصرف (میلی لیتر)   | $0/27$  |

<sup>1</sup> Consumption Index

## ۸-۶ اندازه‌گیری پالادیم در نمونه‌های حقیقی

به منظور بررسی توانایی روش پیشنهادی برای استفاده در نمونه‌های حقیقی با بافت‌های مختلف، این روش برای پیش‌تغلیظ و اندازه‌گیری پالادیم در نمونه‌های آب، سیر و خاک به کار برده شد. برای اندازه‌گیری پالادیم در آب شهر تهران و آب شهر شاهرود از روش افزایش استاندارد استفاده و به صورت زیر عمل شد:

ابتدا نمونه آب با کاغذ صافی، صاف گردید. سپس به چهار بالن حجمی ۱۰ میلی‌لیتری، به هر یک ۸ میلی‌لیتر از نمونه آب منتقل گردید و به بالن شماره ۱ تا ۴ به ترتیب، ۰/۰، ۱۰۰، ۲۰۰ و ۳۰۰ میکرولیتر محلول ۴ میکروگرم بر میلی‌لیتر پالادیم افزوده و به هر بالن، ۲۰۰ میکرو لیتر از محلول ۲- مرکاپتوبنزنوتیازول ۰/۰۰۶۰ مولار و ۱/۰ میلی‌لیتر محلول بافر فتالاتی با  $\text{pH}=2/5$  افزوده و با آب مقطر تا حجم ۱۰/۰ میلی‌لیتر رقیق شد و در شرایط بهینه بر روی آن عمل استخراج انجام و جذب آن اندازه‌گیری گردید. محلول شاهد هم با انتقال ۸/۰ میلی‌لیتر آب مقطر، ۲۰۰ میکرولیتر ۲- مرکاپتوبنزنوتیازول ۰/۰۰۶۰ مولار و ۱/۰ میلی‌لیتر بافر  $\text{pH}=2/5$  به یک بالن ۱۰ و به حجم رساندن آن با آب مقطر تهیه شد. پس از انجام استخراج و انتقال قطره ته‌نشین شده به یک ویال و رقیق کردن قطره با اتانول، جذب آن اندازه‌گیری و از جذب هر محلول نمونه کسر گردید تا سیگنال تجزیه‌ای بدست آید. پس از رسم منحنی افزایش استاندارد و برون‌یابی و اعمال ضریب مناسب، غلظت پالادیم محاسبه شد. که نتایج در جدول (۳-۲۰) آورده شده است. مقدار  $t$  بحرانی در سطح اطمینان ۹۵ درصد برای ۳ اندازه‌گیری، ۴/۰۳ می‌باشد. مقایسه مقادیر  $t$  محاسبه شده با  $t$  جدول گویای این است که روش پیشنهادی برای تعیین مقادیر پالادیم در نمونه‌های آب با صحت خوبی همراه است. همچنین مقادیر RSD دقت خوب روش را نشان می‌دهد.

جدول (۳-۲۰): نتایج حاصل از اندازه‌گیری پالادیم در آب

| نمونه               | پالادیم اضافه شده<br>(میکروگرم بر لیتر) | پالادیم اندازه‌گیری شده<br>(میکروگرم بر لیتر) | %RSD<br>(n=3) | مقدار t<br>تجربی | درصد<br>بازیابی |
|---------------------|---|---|---------------|------------------|-----------------|
| آب<br>شهر<br>تهران  | -                                       | <LOD  | -             | -                | -               |
|                     | ۴۰/۰                                    | ۳۹ ± (۱/۰) <sup>a</sup>                       | ۳/۸           | ۰/۸              | ۹۸              |
|                     | ۱۰۰/۰                                   | ۱۰۰ ± (۲/۰)                                   | ۲/۰۷          | ۰/۵              | ۱۰۱             |
|                     | ۴۰۰/۰                                   | ۴۰۰ ± (۲/۰)                                   | ۰/۵۰          | ۰/۰۹             | ۱۰۰             |
| آب<br>شهر<br>شاهرود | -                                       | <LOD  | -             | -                | -               |
|                     | ۴۰/۰                                    | ۳۹ ± (۱/۰)                                    | ۳/۸           | ۰/۵۰             | ۹۹              |
|                     | ۱۰۰/۰                                   | ۱۰۰ ± (۲/۰)                                   | ۲/۶           | ۰                | ۱۰۰             |
|                     | ۴۰۰/۰                                   | ۴۰۲ ± (۴/۰)                                   | ۱/۱           | ۰/۷۷             | ۱۰۰             |

a = انحراف استاندارد سه اندازه‌گیری تکراری

برای آنالیز نمونه خاک به این صورت عمل شد که نمونه‌های خاک از چند نقطه اطراف خیابان شریعتی در تهران جمع‌آوری شد. نمونه در دمای ۱۰۰ درجه سلیسیوس به مدت ۲ ساعت خشک شد. سپس از داخل الک عبور داده شد تا ذرات بزرگ جدا گردد. سپس ۵/۰ گرم از نمونه وزن شد و به داخل بشر انتقال داده شد و ۱۵/۰ میلی‌لیتر تیزاب سلطانی به بشر حاوی نمونه اضافه شد و مخلوط تا حد خشک شدن حرارت داده شد. سپس دوباره ۱۰/۰ میلی‌لیتر تیزاب سلطانی به باقی‌مانده اضافه شد و مخلوط حرارت داده شد تا عمل هضم به طور کامل انجام گیرد. بعد از سرد شدن محلول حدود ۲۰ میلی‌لیتر آب مقطر به آن اضافه و صاف شد و داخل بالن ۵۰ به حجم رسانده شد [۴۹]. سپس به چهار بالن حجمی ۱۰ میلی‌لیتری، به هر یک ۸ میلی‌لیتر از نمونه خاک منتقل گردید و به بالن شماره ۱ تا ۴ به ترتیب، ۰/۰، ۱۰۰، ۲۰۰ و ۳۰۰ میکرولیتر محلول ۴ میکروگرم بر میلی‌لیتر پالادیم افزوده و به هر بالن ۲۰۰ میکرو لیتر از محلول ۲-مرکاپتوبنزوتیازول ۰/۰۰۶۰ مولار و ۱/۰ میلی‌لیتر محلول بافر

فتالاتی با pH=۲/۵ افزوده و با آب مقطر تا حجم ۱۰/۰ میلی لیتر رقیق شد و در شرایط بهینه بر روی آن عمل استخراج انجام و جذب آن اندازه گیری گردید. محلول شاهد هم با انتقال ۸/۰ میلی لیتر آب مقطر، ۲۰۰ میکرو لیتر ۲-مرکاپتوبنزنوتیازول ۰/۰۰۶۰ مولار و ۱/۰ میلی لیتر بافر pH=۲/۵ به یک بالن ۱۰ و به حجم رساندن آن با آب مقطر تهیه شد. پس از انجام استخراج و انتقال قطره ته نشین شده به یک ویال و رقیق کردن قطره با اتانول، جذب آن اندازه گیری و از جذب هر محلول نمونه کسر گردید تا سیگنال تجزیه ای بدست آید. پس از رسم منحنی افزایش استاندارد و برونیابی و اعمال ضریب مناسب، غلظت پالادیم محاسبه شد نتایج در جدول (۳-۲۱) آورده شده است. مقدار t بحرانی در سطح اطمینان ۹۵ درصد برای ۳ اندازه گیری، ۴/۰۳ می باشد. مقایسه مقادیر t محاسبه شده با t جدول گویای این است که روش پیشنهادی برای تعیین مقادیر پالادیم در نمونه های خاک با صحت خوبی همراه است. همچنین مقادیر RSD دقت خوب روش را نشان می دهد

جدول (۳-۲۱): نتایج حاصل از اندازه گیری پالادیم در خاک

| پالادیم موجود در خاک | درصد بازیابی | مقدار t تجربی | %RSD (n=3) | پالادیم اندازه گیری شده (میکروگرم بر لیتر) | پالادیم اضافه شده (میکروگرم بر لیتر) | نمونه |
|----------------------|--------------|---------------|------------|--|--------------------------------------|-------|
| ۰/۸۶                 | -            | -             | ۲/۹        | $34/3 \pm (1/0)^a$                         | -                                    | خاک   |
|                      | ۹۷           | ۱/۱۲          | ۲/۷        | $73/0 \pm (2/0)$                           | ۴۰/۰                                 |       |
|                      | ۹۸           | ۱/۴           | ۱/۹        | $132/3 \pm (2/0)$                          | ۱۰۰/۰                                |       |
|                      | ۱۰۰          | ۰/۳۲          | ۰/۷۴       | $433/7 \pm (3/0)$                          | ۴۰۰/۰                                |       |

a = انحراف استاندارد سه اندازه گیری تکراری

برای آنالیز نمونه سیر<sup>۱</sup> به این صورت عمل شد که ابتدا سیر به قطعات نازک بریده شد و سپس به مدت یک هفته در مجاورت هوا خشک شد. در مرحله بعد، نمونه‌ها در آون در دمای ۴۵ درجه سلیسیوس به مدت ۲۰ دقیقه قرار داده شدند تا تمامی آب موجود در بافت آن‌ها تبخیر شده و به وزن ثابتی برسند. سپس نمونه‌های خشک شده به وسیله آسیاب پودر شدند و ۲/۵۰ گرم از آن وزن شد و به یک بشر انتقال داده شد و ۱۰/۰ میلی‌لیتر اسید نیتریک غلیظ به بشر اضافه و سپس مخلوط تا حد خشک شدن حرارت داده شد. دوباره ۱۰/۰ میلی‌لیتر اسید نیتریک غلیظ به بشر اضافه شد و تا نزدیک خشک شدن حرارت داده شد تا هضم به طور کامل انجام شود. بعد از سرد شدن محلول حدود ۲۰ میلی‌لیتر آب مقطر به آن اضافه و صاف گردید و داخل بالن ۵۰ به حجم رسانده شد [۵۰]. سپس به چهار بالن حجمی ۱۰ میلی‌لیتری، به هر یک ۸ میلی‌لیتر از نمونه آب منتقل گردید و به بالن شماره ۱ تا ۴ به ترتیب، ۰/۰، ۱۰۰، ۲۰۰ و ۳۰۰ میکرولیتر محلول ۴ میکروگرم بر میلی‌لیتر پالادیم افزوده و به هر بالن ۲۰۰ میکرو لیتر از محلول ۲-مرکاپتوبنزوتیازول ۰/۰۰۶۰ مولار و ۱/۰ میلی‌لیتر محلول بافر فتالاتی با pH=۲/۵ افزوده و با آب مقطر تا حجم ۱۰/۰ میلی‌لیتر رقیق شد و در شرایط بهینه بر روی آن عمل استخراج انجام و جذب آن اندازه‌گیری گردید. محلول شاهد هم با انتقال ۸/۰ میلی‌لیتر آب مقطر، ۲۰۰ میکرولیتر ۲-مرکاپتوبنزوتیازول ۰/۰۰۶۰ مولار و ۱/۰ میلی‌لیتر بافر pH=۲/۵ به یک بالن ۱۰ و به حجم رساندن آن با آب مقطر تهیه شد. پس از انجام استخراج و انتقال قطره ته‌نشین شده به یک ویال و رقیق کردن قطره با اتانول، جذب آن اندازه‌گیری و از جذب هر محلول نمونه کسر گردید تا سیگنال تجزیه‌ای بدست آید. پس از رسم منحنی افزایش استاندارد و برون‌یابی و اعمال ضریب مناسب، غلظت پالادیم محاسبه شد. نتایج در جدول (۳-۲۲) آورده شده است. مقدار t بحرانی در سطح اطمینان ۹۵ درصد برای ۳ اندازه‌گیری، ۴/۰۳ می‌باشد. مقایسه مقادیر t محاسبه شده با t جدول گویای این است که روش پیشنهادی برای تعیین مقادیر پالادیم در نمونه‌های سیر با صحت خوبی همراه است. همچنین مقادیر RSD دقت خوب روش را نشان می‌دهد

---

<sup>1</sup> Garlic



جدول (۳-۲۲): نتایج حاصل از اندازه‌گیری پالادیم در سیر

| نمونه | پالادیم اضافه شده<br>(میکروگرم بر لیتر) | پالادیم اندازه‌گیری شده*<br>(میکروگرم بر لیتر) | %RSD<br>(n=3) | نتایج آزمون t | درصد بازیابی |
|-------|---|--|---------------|---------------|--------------|
| سیر   | -                                       | <LOD   | -             | -             | -            |
|       | ۴۰/۰                                    | ۴۰/۷±(۱/۰) <sup>a</sup>                        | ۳/۷           | ۰/۷۵          | ۱۰۲          |
|       | ۱۰۰/۰                                   | ۱۰۱/۳±(۳/۰)                                    | ۳/۵           | ۰/۶۴          | ۱۰۱          |
|       | ۴۰۰/۰                                   | ۳۹۵/۳±(۳/۰)                                    | ۰/۷۷          | ۲/۷           | ۹۹           |

a = انحراف استاندارد سه اندازه‌گیری تکراری

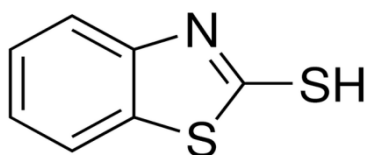


## فصل چهارم:

بحث و نتیجه گیری

## ۹-۱ سیستم شیمیایی مورد استفاده

در این تحقیق با استفاده از روش میکرو استخراج مایع-مایع پخشی و دستگاه اسپکترومتری جذب اتمی شعله‌ای مقادیر کم پالادیم(II) اندازه‌گیری شد. لیگاند مورد استفاده در این روش ۲-مرکاپتوبنزوتیازول (2-MBT) می‌باشد که با پالادیم به صورت گزینش‌پذیر کمپلکس می‌دهد و ساختار گسترده لیگاند در شکل (۴-۱) نشان داده شده است.



شکل (۴-۱): ساختار گسترده لیگاند ۲-مرکاپتوبنزوتیازول

۲-مرکاپتوبنزوتیازول یک لیگاند غیر ویژه است که با تعدادی از کاتیون‌ها مانند پالادیم، نیکل، پلاتین، کادمیم و روی تشکیل کمپلکس می‌دهد. نسبت استوکیومتری پالادیم(II) با لیگاند ۲-مرکاپتو-بنزوتیازول بصورت  $M:L=1:2$  می‌باشد [۵۱].

نتایج تجربی راندمان استخراج نشان می‌دهد یون‌های پالادیم (II) پس از واکنش با ۲-مرکاپتوبنزوتیازول تمایل به استخراج کمی از فاز آبی به فاز آلی (حلال استخراج کننده) را دارند. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که از واکنش یون‌های پالادیم(II) با ۲-مرکاپتوبنزوتیازول یک کمپلکس آبگریز تشکیل می‌گردد که تمایل زیاد به استخراج به فاز آلی دارد که اساس روش پیشنهادی می‌باشد. با توجه به اینکه پالادیم از یک حجم بزرگ نمونه آبی به یک حجم کوچک فاز آلی استخراج می‌گردد می‌توان غلظت‌های کم پالادیم (II) را پیش تغلیظ و تعیین مقدار نمود.

## ۹-۲ ارقام شایستگی روش

بررسی‌ها نشان می‌دهد که در ناحیه غلظتی ۰/۰۲۰-۱/۲۰ میلی‌گرم بر لیتر پالادیم (II) و سیگنال تجزیه‌ای رابطه خطی وجود دارد. معادلات مربوطه و نیز مقادیر ضریب تعیین در جدول (۳-۱۹) آمده است.

مطابق جدول (۳-۱۸)، مقادیر انحراف استاندارد نسبی برای شش اندازه‌گیری تکراری در غلظت‌های ۰/۰۴۰، ۰/۰۵۰، ۰/۱۰، ۰/۴۰ و ۱/۰ میلی‌گرم بر لیتر به ترتیب برابر با ۲/۵۳، ۳/۰۱۰، ۱/۶۰، ۱/۱۰ و ۰/۴۷۰ درصد می‌باشد که نشان دهنده دقت خوب روش است. همچنین مقادیر درصد بازیابی برای غلظت‌های ذکر شده در این جدول به ترتیب برابر با ۹۹/۰، ۹۹/۶، ۱۰۰، ۱۰۰ و ۱۰۰ می‌باشد که بیانگر صحت خوب روش است.

بر اساس نتایج ارائه شده در جدول (۳-۱۷) بیشتر کاتیون‌ها و آنیون‌ها در اندازه‌گیری پالادیم (II) مزاحم نیستند و روش از گزینش پذیری بالایی برخوردار است. نتایج حاصل از اندازه‌گیری پالادیم در نمونه‌های آب، خاک و سیر در جدول‌های (۳-۲۰)، (۳-۲۱) و (۳-۲۲) آمده است. این نتایج نشان می‌دهد که می‌توان روش پیشنهادی را با دقت و صحت خوبی در اندازه‌گیری پالادیم (II) در نمونه‌های حقیقی به کار گرفت.

## ۹-۳ مقایسه روش پیشنهادی با برخی روش‌های موجود

به منظور مقایسه روش پیشنهادی با سایر روش‌های گزارش شده، در جدول (۴-۱) فهرست برخی از روش‌های پیش تغلیظ برای اندازه‌گیری پالادیم به همراه بعضی از ارقام شایستگی آورده شده است. با توجه به داده‌های جدول (۴-۱) میزان حد تشخیص و نیز دامنه خطی روش پیشنهادی نسبت به روش‌های گزارش شده در مراجع [۲۱] و [۶۴] مناسب‌تر می‌باشد. روش پیشنهادی دارای فاکتور پیش تغلیظ بزرگتر (در حجم‌های مساوی از نمونه آبی) نسبت به روش‌های گزارش شده در مراجع [۱۴]، [۱۸] و [۵۲] می‌باشد.

جدول (۴-۱): مقایسه روش پیشنهادی با برخی از روش‌های گزارش شده برای تعیین مقدار پلادیم

| روش کار     | روش اندازه‌گیری | حجم محلول آبی (mL) | حد تشخیص (میکروگرم بر لیتر) | دامنه خطی (میکروگرم بر لیتر) | فاکتور پیش تغلیظ | مرجع |
|-------------|-----------------|--------------------|-----------------------------|------------------------------|------------------|------|
| FF-DSPE     | FAAS            | ۵                  | ۰/۳۵                        | ۰/۰۰۱۰-۰/۱۰                  | ۲۶۷              | [۲۵] |
| MOF         | FAAS            | -                  | ۰/۰۰۰۳۷                     | ۱-۱۰۰                        | ۲۰۸              | [۲۴] |
| CPE         | ICP-OES         | ۱۰                 | ۰/۰۰۰۳۰                     | ۰/۰۰۰۵۰-۰/۱۰                 | ۲۰               | [۱۴] |
| M-CIAME     | Spect           | ۱۰                 | ۰/۰۰۰۲۰                     | ۰/۰۰۰۶۰-۰/۱۰                 | ۹۷۰              | [۹]  |
| MV-AD       | FIAS-GFAAS      | ۲/۷۰               | ۰/۰۱۸                       | ۰/۰۲۰-۱/۰                    | -                | [۱۱] |
| SFODME-USDM | FAAS            | ۱۵                 | ۰/۰۰۰۶۰                     | ۰/۰۰۰۲۰-۰/۴۰                 | ۵۰               | [۲۱] |
| HF-LPM      | ETV-ICP-MS      | ۱۰                 | ۰/۰۰۷۹۰                     | ۰/۰۰۰۰۲-۰/۰۳۰                | ۲۴               | [۱۸] |
| DLLME       | FO-LADS         | ۱۰                 | ۰/۲۵                        | ۲-۱۰۰                        | ۱۶۲              | [۱۶] |
| FI          | GF-AAS          | ۲/۷۰               | ۰/۰۱۶                       | ۰/۰۲۰-۱/۰                    | -                | [۵]  |
| DLLME       | GF-AAS          | ۱۰                 | ۰/۰۰۷۰                      | ۰/۰۲۰-۰/۶۰                   | ۳۵۰              | [۱۹] |
| DLLME       | GF-AAS          | ۵                  | ۰/۰۰۲۴۰                     | ۰/۰۰۰۱۰-۰/۰۰۵۰               | ۱۵۶              | [۲۰] |
| DLLME       | FAAS            | ۵                  | ۹۰                          | ۱۰۰-۲۰۰۰                     | ۴۵               | [۲۱] |

|            |     |                 |         |    |           |              |
|------------|-----|-----------------|---------|----|-----------|--------------|
| [۱۷]       | -   | ۱۵-۷۰۰۰         | ۰/۰۰۱۴۰ | ۱۰ | FAAS      | LL-<br>DLLME |
| [۱۵]       | ۲۳۱ | -۰/۰۵۰<br>۰/۰۲۵ | ۰/۰۰۰۷۰ | ۱۰ | ETAA<br>S | SD-<br>DLLME |
| [۵۱]       | ۲۱  | ۱۵-۱۱۰۰         | ۸       | ۱۰ | FAAS      | DLLME        |
| این<br>روش | ۳۵  | ۲۰-۱۲۰۰         | ۲/۵     | ۱۰ | FAAS      | DLLME        |

#### ۴-۹ نتیجه گیری

❖ روش میکرو استخراج مایع-مایع پخشی بکار برده شده برای پیش تغلیظ مقادیر کم پالادیم(II) قبل از اندازه گیری آن با اسپکترومتری جذب اتمی شعله‌ای یک روش ساده و سریع می‌باشد.

❖ سادگی، سرعت بالای استخراج، عدم نیاز به شرایط دمایی خاص، مصرف حجم کم حلال آلی، کم هزینه بودن، راندمان و فاکتور غنی سازی بالا و سازگاری با محیط زیست از مزایای روش پیشنهادی می‌باشد.

❖ روش پیشنهادی قابل کاربرد برای جداسازی، پیش تغلیظ و تعیین مقدار یون‌های پالادیم(II) در نمونه‌های آب، خاک و مواد غذایی با دقت و صحت خوبی است.

#### ۵-۹ آینده نگری

❖ کاربرد لیگاند ۲-مرکاپتوبنزوتیازول با تکنیک میکرو استخراج مایع-مایع پخشی برای پیش تغلیظ یون‌های پالادیم و اندازه گیری جذب اتمی پالادیم بدون نیاز به رقیق سازی فاز ته نشین شده با روش طیف سنجی جذب اتمی الکترو ترمال که باعث افزایش حساسیت و فاکتور پیش تغلیظ می‌شود.

- ❖ استفاده از روش‌های دیگر میکرو استخراج مایع-مایع پخشی برای جداسازی و پیش تغلیظ مقادیر کم پالادیم(II) با لیگاند ۲-مرکاپتوبنزوتیازول.
- ❖ استفاده از ۲-مرکاپتوبنزوتیازول به همراه تکنیک‌های میکرواستخراج برای پیش تغلیظ سایر کاتیون‌ها از جمله  $\text{Ag}^+$  و  $\text{Hg}^{2+}$ .
- ❖ استفاده از سایر روش‌های دستگاهی از جمله اسپکترومتری مرئی-ماورابنفش، اسپکترومتری جذب اتمی الکتروترمال و اسپکترومتری نشری پلاسمای جفت شده القایی برای اندازه‌گیری مقادیر کم پالادیم با روش میکرو استخراج مایع-مایع پخشی.



- [1] www.ngdir.com.
- [2] W. Chen, S. Shimada, M. Tanaka, (2002). Synthesis and Structure of Formally Hexavalent Palladium Complexes, **Science Magazine**, 295. pp 308-310.
- [3] H. Ek. Kristine, M. M. Gregory, S. Rauch, (2004). Environmental routes for platinum group elements to biological materials-a review, **Science of the Total Environment**, 334. pp 21–38.
- [4] www.palladium coins.com.
- [5] K. Leopold, M. Maier, S. weber, M. Schuster, (2008). Long-term study of palladium in road tunnel dust and sewage sludge ash, **Environmental Pollution** , 156. PP 341-347.
- [6] Pei liang, Ehong zhao, Fengli, (2009). Dispersive liquid-liquid microextraction preconcentration of palladium in water sample and determination by graphite furnace atomic absorption spectrometry, **Talanta**, 77. pp 1854-1857 .
- [7] M. Davodabadi Farahani, F. Shemirani, M. Gharebaghi, (2013). Ferro fluid-based dispersive solid phase extraction of palladium , **Talanta**, 109. PP 121-127.
- [8] V. Kaur, J. Singh Aulakh, A. Kumar Malik, (2007). A new approach for simultaneous determination of Co(II), Ni(II), Cu(II) and Pd(II) using 2-thiophenylaldehyde-3-thiosemicarbazone as reagent by solid phase microextraction –high performance liquid chromatography , **Analytica Chimica Acta**, 603 pp 44-50.
- [9] M. Vaezzadeh, F. Shemirani, B. Majidi, (2010). Microextraction technique based ionic liquid for preconcentration and determination of palladium in food additive, sea water, tea and biological sample, **Food and Chemical Toxicology**, 48 pp 1455-1460.
- [10] M. Soylak, M. Tuzen, (2008). Coprecipitation of gold(III), Palladium(II) and Lead(II) for their atomic absorption spectrometric determination , **Journal of Hazardous Materials**, 152 pp 656-661.
- [11] K. Boch, M. Schuster, G. Risse, M. Schwarzer, (2002) Microwave-assisted digestion procedure for the determination of Palladium in road dust, **Analytica Chimica Acta**, 459 pp 257-265.
- [12] G.Z. Tsogas, D.L. Giokas, A.G. Vlessidis, N.P. Evmiridis, (2008). On the re-assessment of the optimum condition for determination of platinum, palladium and rhodium in environmental sample by electrothermal atomic absorption spectrometry and microwave digestion, **Talanta**, 76 pp 635-641.

- [13] X. Guo, Man He, Beibei Chen, Bin Hu,(2012). Solidified floating organic drop microextraction combined with ETV-ICP-MS for the determination of trace heavy metals in environmental water samples, **Talanta**, 94 pp 70-76.
- [14] L. Tavakoli, Y. Yamini, H. Ebrahimzadeh, A. Nezhadali Sh. Shariati, F. Nourmohammadian, (2008). Development of cloud point extraction for simultaneous extraction and determination of gold and palladium using ICP-OES, **Journal of Hazardous Materials** 152 pp 737–743
- [15] B. Majidi, F. Shemirani, (2012). Solvent-based de-emulsification dispersive liquid-liquid microextraction of palladium in environmental samples and determination by electrothermal atomic absorption spectrometry, **Talanta** 93 pp 245– 251 .
- [16] N. Shokoufi, F. Shemirani, Y. Assadi,(2007). Fiber optic-linear array detection spectrophotometry in combination with dispersive liquid–liquid microextraction for simultaneous preconcentration and determination of palladium and cobalt, **Analytica Chimica Acta** 597 pp 349–356 .
- [17] S. Z. Mohammadi, D. Afzali, M. A. Taher, Y. M. Baghelani, (2010). Determination of trace amounts of palladium by flame atomic absorption spectrometry after ligandless-dispersive liquid–liquid microextraction, **Microchimica Acta**, 168. pp 123–128.
- [18] Linbo Xia, Yunli Wu and Bin Hu, (2007). Hollow-fiber liquid-phase microextraction prior to low-temperature electrothermal vaporization ICP-MS for trace element analysis in environmental and biological samples, **Journal of mass spectrometry** 42 pp 803-810 .
- [19] M. Shamsipur, M. Ramezani, M. Sadeghi, (2009). Preconcentration and determination of ultra trace amounts of palladium in water samples by dispersive liquid-liquid microextraction and graphite furnace atomic absorption spectrometry, **Microchimica Acta**, 166. pp 235–242.
- [20] P. Liang, E. Zhao, F. Li, (2009) Dispersive liquid–liquid microextraction preconcentration of palladium in water samples and determination by graphite furnace atomic absorption spectrometry, **Talanta**, 77. pp 1854–1857.
- [21] T. Ahmadzadeh Kokya, K. Farhadi, (2009). Optimization of dispersive liquid–liquid microextraction for the selective determination of trace amounts of palladium by flame atomic absorption spectroscopy, **Journal of Hazardous Materials**, 169. pp 726–733.

- [22] M. Mohamadi, A. Mostafavi, (2010). A novel solidified floating organic drop microextraction based on ultrasound-dispersion for separation and preconcentration of palladium in aqueous samples, **Talanta** 81 PP 309–313.
- [23] Y. Yamini, M. Moradi, E. Tahmasebi, (2012) High-throughput quantification of palladium in water samples by ion pair based-surfactant assisted microextraction, **Analytica Chimica Acta** 728 PP 26– 30.
- [24] A. Bagheri, M.Taghizadeh, M. Behbahani, A. Asgharinezhad, M. Salarian, A. Dehghani, H. Ebrahimzadeh, M. M.Amini, (2012). Synthesis and characterization of magnetic metal-organic framework (MOF) as a novel sorbent, and its optimization by experimental design methodology for determination of palladium in environmental samples, **Talanta** 99 PP 132–139
- [25] M. Davudabadi Farahani, F. Shemirani, M. Gharehbaghi, (2013). Ferrofluid-based dispersive solid phase extraction of palladium, **Talanta** 109 PP 121-127 .
- [26] Dadfarnia S. and Haji Shabani A.M. (2010) "Recent development in liquid phase microextraction for determination of trace level concentration of metals **Analytica. Chimica. Acta**, 658, pp 107–119.
- [27] M. R. Milani Hosseini, Y. Assadi,(2008). Combination of dispersive liquid-liquid microextraction with flame atomic absorption spectrometry using micro sample introduction for determination of lead in water sample , **Analytica Chimica Acta**, 610 pp 135-141.
- [28] C. Nerin. (2007) focus on sample handling, **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, 388 pp 1001-1002.
- [29] E. Psillakis, N.Kalgerki, (2003). Developments in liquid-phase microextraction, **Trends Analytical Chemistry**, 22. pp 565-574.
- [30] T. S. Ho, J. L. E. Reubsæet, H. S. Anthonsen, S. Pedersen-Bjergaard and K.E. Rasmussen, (2005). Liquid-phase microextraction based on carrier mediated transport combined with liquid chromatography-mass spectrometry new concept for the determination of polar drugs in a single drop of human plasma, **Journal of Chromatography A**, 1072. pp 29-36.
- [31] A. J. Handley, Editor, (1999) Extraction methods in organic analysis Sheffield Academic Press, Sheffield, p 649 .

- [32] D. L. Chen, R. F. Ismagilov, (2006). Microfluidic cartridges preloaded with nanoliter plugs of reagents: an alternative to 96-well plates for screening, **Current Opinion in Chemical Biology**, 10 pp 226-231.
- [33] R. A. Trenholm, B. J. Vanderford, S. A. Snyder, (2009). On-line solid phase extraction LC-MS/MS analysis of pharmaceutical indicators in water: A green alternative to conventional methods, **Talanta**, 79. pp 1425-1432.
- [34] F. Pena-pereira, I. Lavilla, C. Bendicho, (2010) Liquid-phase microextraction technique within the framework of green chemistry, **Trends in Analytical Chemistry**, 29 pp 617-627.
- [35] S. Armenta, S. Garrigues, M. Guardia, Green Analytical (2008) Chemistry, **Trends in Analytical Chemistry**, 27 pp 497-517.
- [36] T. S. Ho, J. L. E. Reubsaet, H. S. Anthonsen, S. P. Bjergard, K. E. Ramussen, (2005). **Journal of Chromatography A**, 1072, pp 29-36.
- [37] M. Rezaee, Y. Assadi, M. R. Hosseini, E. Aghaee, F. Ahmadi, S. Berijani, (2006). Development and evaluation of a dispersive liquid-liquid microextraction based test method for quantization of total anionic surfactants: advantages against reference method, **Journal of Chromatography A**, 1116 pp 1-9.
- [38] B. Zhaol, H. K. Lee, (2002). Low toxic dispersive liquid-liquid microextraction using holosolvents for extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons in water sample, **Analytical Chemistry**, 74 pp 2486-2492.
- [39] L. S. Jager, A. R. J. Andrews, (2002). A hollow fiber solvent microextraction approach to measure drug-protein binding, **Analytica Chimica Acta**, 458 pp 311-320
- [40] S. Berijani, Y. Assadi, M. Anbia, M. R. Milani Hosseini, E. Aghaee, (2006). Determination of chlorophenols in water sample using simultaneous dispersive liquid-liquid microextraction and derivatization followed by chromatography electron-capture detection, **Journal of Chromatography A**, PP 1-9.
- [41] F. Pena-Pereira, (2009). Miniaturized preconcentration methods based on liquid-liquid extraction and their application in inorganic ultratrace analysis and speciation: A review, **Spectrochimica Acta Part B**, 64. pp 1-15.
- [42] M. Rezaee, (2010). Evolution of dispersive liquid-liquid microextraction method: A review, **Journal of Chromatography A**, 1217. pp 2342-2357.
- [43] H. Fean, W. Hao, Y. Chin, (2006). Combining drop to drop solvent microextraction with gas chromatography-mass spectrometry using electronic ionization

and self ion-molecule reaction method to determine methoxy acetophenone isomers in one drop of water, **Analytical Chemistry**, 78 pp 1707-1712.

[44] H. M. Al-saidi, A. A. Emara, (2011). The recent developments in dispersive liquid-liquid microextraction for preconcentration and determination of inorganic analytes, **Journal of Saudi Chemical Society**, 25 pp 46-53.

[45] Z. Xiao-Huan, W. Qiu-Hua, Z. Mei-Yue, X. Guo-Hong, (2009). Developments of dispersive liquid-liquid microextraction technique, **Chinese Journal of Analytical Chemistry**, 37 pp 161-168.

[46] J. C. Li, J. W. Zhang, (2011). Ultrasound-assisted emulsification microextraction combined with flame atomic absorption spectrometry for determination trace lead in water sample, **Journal of Chemical Society**, 12 pp 822-829 .

[47] J. W. Zhang Y. K. Wang, (2011). Ultrasound-assisted emulsification solidified floating organic drop microextraction for the determination of trace cadmium in water sample by flame atomic absorption spectrometry , **Journal of Brazilian Chemical Society**, 22 pp 446-453 .

[48] K. Pyrzynska, K. Kilian, (2007). On-line sorption-based systems for determination of cadmium with atomic spectrometry detectors, **Water Research**, 41 pp 2839-2851 .

[49] G.Z. Tsogas, D.L. Giokas, A.G. Vlessidis, N.P. Evmiridis, (2008). On there-assessment of the optimum condition for determination of platinum, palladium and rhodium in environmental sample by electrothermal atomic absorption spectrometry and microwave digestion, **Talanta**, 76 . pp 635-641.

[50] F. Ismail, M. R. Anjum, A. N. Mamon, T. G. Kazi, (2011). Trace metal contents of vegetables and fruits of hyderabad ratal market, **Pakistan Journal of Nutrition**, 10. pp 365-372.

[51] Banerji, R. Byrne(1982). Metal complex of 2-mecapto benzothiazole, **Transition Met.Chem**, 7.pp 5-10.

[52] پویان. محسن، (۱۳۹۱)، پایان نامه ارشد: کاربرد میکرو استخراج مایع-مایع پخشی به همراه اسپکتروسکوپی جذب اتمی شعله‌ای برای تعیین مقادیر بسیار کم پالادیم(II) در نمونه‌های محیطی ، دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی شاهرود.

## Abstract

In this study, a simple and reliable method is proposed for rapid and selective extraction and determination of the trace levels of Pd<sup>2+</sup> ions by dispersive liquid-liquid microextraction (DLLME and flame atomic absorption spectrometry (FAAS) detection. In this approach, 2-mercaptobenzothiazole (2-MBT) was used as a chelating agent that forms a stable and hydrophobic complex with palladium(II) ions. Ethanol and carbon tetrachloride were selected as the disperser and extraction solvents, respectively. The influence of parameters such as pH, type and volume of buffer, type and volume of the extraction solvent, type and volume of the disperser solvent, ligand concentration, extraction time, centrifugation time and ionic strength were investigated and optimized. The effect of interfering ions were also investigated. Under the optimized conditions, Two linear calibration curve was achieved in the range of 0.020-1.20 mgL<sup>-1</sup>, with a detection limit of 0.0025 mgL<sup>-1</sup> and enrichment factor of 35. The relative standard deviations for six replicate determinations of 0.040, 0.050, 0.10, 0.40 and 0.10 mgL<sup>-1</sup> of palladium(II) were 2.53, 3.01, 1.60, 1.10 and 0.47%, respectively. This method was successfully applied for determination of palladium(II) ions in water, soil and plant samples.

**Keywords:** Palladium(II), 2-Mercaptobenzothiazole (2-MBT), Flame atomic absorption spectrometry, Dispersive liquid-liquid microextraction .



Shahrood University of Technology

**Application of Dispersive liquid-liquid Microextraction For  
determination of Trace Palladium (II) In Enviromental Sample With  
Flame Atomic Absorption Spectrometry**

**Farzaneh Kajbaf**

**Supervisors:**

**Dr. Ghadam Ali Bagherian Dehaghi**

**Adviser:**

**Dr. Fatemeh Masdarolomor**

**2014**