

صلاة الاضلاع



دانشکده: علوم پایه

گروه: شیمی

اندازه‌گیری پالادیم به روش اسپکتروفتومتری
و اندازه‌گیری همزمان مس و پالادیم با روش افزایش استاندارد نقطه-اچ با واکنشگر
۱- (۲-تيازولیل آزو)-۲-نفتل

دانشجو: حمیده محمدیان سرچشمه

استاد راهنما:

دکتر قدمعلی باقریان دهقی

استاد مشاور:

دکتر منصور عرب چم جنگلی

پایان نامه ارشد جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد

دی ماه ۱۳۸۸

تقدیم به:

پدر عزیزم

به او که مظهر تلاش، صبر و استقامت است.
او که برای تحقق خواسته ها و آرزوهایم از هیچ تلاشی مضایقه ننموده است.

مادر مهربان و دلسوزم

به او که مظهر مهر و محبت است.
او که الفبای زندگی را به من آموخت.

خواهرم محبوبه و برادرانم مهدی و محمد حسین، آنان که همواره در کنارم بوده اند.

تشکر و قدر دانی

پروردگارا سر به آستان درگهت به شکر گزاری می سایم که توفیق علم آموزی را به من عطا نمودی تا از وجود علمی و معنوی اساتید محترم بهره مند شوم. اکنون که این دوره کوتاه اما سراسر خاطره را به پایان می رسانم، هر چند واژه ها را یارای آن نیست اما صمیمانه ترین سپاسگزاری ها را به حضور:

-استاد ارجمندم جناب آقای دکتر قدمعلی باقریان دهقی که با صبر و حوصله فراوان راهنمایی این پروژه را بر عهده داشتند و همواره الگوی علمی و اخلاقی ام بوده اند.

-استاد بزرگوارم جناب آقای دکتر منصور عرب چم جنگلی که با راهنمایی ها و پیشنهاد های ارزنده شان مرا یاری فرمودند و مشاوره پروژه را پذیرفتند.

-اساتید محترم، جناب آقای دکتر ناصر گودرزی و جناب آقای دکتر بهرام بهرامیان که زحمت مطالعه و داوری پایان نامه را پذیرفتند.

-کارشناسان محترم آزمایشگاه آقایان کلی، قربانیان و سرکار خانم برنجی که از هیچ کوششی دریغ نفرمودند.

-کارمند محترم دانشکده شیمی سرکار خانم جعفری به خاطر زحمات خالصانه و بی دریغشان

-دوستان عزیزم، دانشجویان ارشد شیمی و ارشد ریاضی ۸۶ که همواره در کنار من بودند و برایم خاطرات بسیار خوب و فراموش نشدنی را به یادگار گذاشتند.

تقدیم می کنم.

اندازه گیری اسپکتروفتومتری پالادیم با استفاده از ۱- (۲-تيازوليل آزو) -۲-نفتل

چکیده: در این پروژه یک روش اسپکتروفتومتری سریع، ساده با گزینش پذیری بالا برای اندازه

گیری پالادیم پیشنهاد شده است. پالادیم در محیط اسیدی و در حضور سدیم دو دسیل سولفات (SDS) به عنوان عامل مایسلی کننده با TAN کمپلکسی تشکیل می دهد که ماکزیمم جذب این کمپلکس در طول موج های ۷۲۴ و ۶۶۲ نانومتر می باشد. دامنه خطی غلظت در ۷۲۴ و ۶۶۲ نانومتر به ترتیب $0.100-6.00$ و $0.120-6.00$ میکروگرم بر میلی لیتر پالادیم می باشد. همچنین حدتشخیص روش به ترتیب 0.024 و 0.023 میکروگرم بر میلی لیتر می باشد. نتایج نشان می دهد بیشتر یون ها در غلظت های بالا مزاحمتی ایجاد نمی کنند. انحراف استاندارد نسبی برای ۶ اندازه گیری تکراری غلظت های $1/50$ ، $3/00$ ، $5/00$ میکروگرم بر میلی لیتر پالادیم در ۷۲۴ و ۶۶۲ نانومتر به ترتیب $1/58\%$ ، $1/32\%$ ، $1/63\%$ و $0/999\%$ ، $0/760\%$ ، $1/03\%$ بدست آمد. قابلیت روش در آنالیز نمونه های حقیقی با اندازه گیری پالادیم در نمونه آب شهر و آلیاژهای سنتزی ارزیابی شده است.

کلمات کلیدی: اسپکتروفتومتری، ۱- (۲-تيازوليل آزو) -۲-نفتل، پالادیم (II).

تعیین همزمان پالادیم و مس با استفاده از واکنشگر ۱-(۲-تيازوليل آزو)-۲-نفتل به روش افزايش استاندارد نقطه-اچ

چکیده: در این پروژه یک روش اسپکتروفتومترى ساده، حساس با گزينش پذيرى بالا به منظور تعیین همزمان پالادیم(II) و مس(II) با استفاده از روش افزايش استاندارد نقطه-اچ ارائه می شود. این روش بر اساس تشکیل کمپلکس بين پالادیم(II) و مس(II) با لیگاند ۱-(۲-تيازوليل آزو)-۲-نفتل در محیط مایسلى سدیم دو دسیل سولفات(SDS) می باشد. دامنه خطى غلظت برای پالادیم ۶/۰۰-۰/۱۰۰ میکروگرم بر میلی لیتر و برای مس ۳/۴۰-۰/۰۴۰ میکروگرم بر میلی لیتر می باشد. نتایج کاربرد روش افزايش استاندارد نقطه-اچ نشان می دهد که می توان بطور همزمان پالادیم(II) و مس(II) را تعیین مقدار نمود در حالى که نسبت غلظتى پالادیم(II) به مس(II) از ۷ به ۱ تا ۵ تغییر می کند. روش پیشنهاد شده برای تعیین همزمان پالادیم(II) و مس(II) در چندین نمونه آلیاژ و آب به طور موفقیت آمیزی به کار برده شده است.

کلمات کلیدی: روش افزايش استاندارد نقطه-اچ، ۱-(۲-تيازوليل آزو)-۲-نفتل، پالادیم(II)،

مس(II)، اسپکتروفتومترى، اندازه گیرى همزمان.

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
	فصل اول: مقدمه
۱-۱-۱-پالادیم.....	۲
۲-۱-۱-خصوصیات فیزیکی و شیمیایی.....	۲
۳-۱-۱-ترکیبات پالادیم.....	۳
۴-۱-۱-کاربردهای پالادیم.....	۴
۵-۱-۱-اثرات پالادیم بر روی سلامتی.....	۵
۶-۱-۱-مروری بر کارهای انجام شده بر روی پالادیم.....	۵
۲-۱-۲-اهمیت و کاربرد مس.....	۱۳
۱-۲-۱-تاریخچه.....	۱۳
۲-۲-۱-کاربردهای مس.....	۱۵
۳-۲-۱-تأثیرات زیست محیطی و نقش بیولوژیکی آن.....	۱۶
۴-۲-۱-فواید مس در بدن.....	۱۶
۵-۲-۱-اثرات مضر مس.....	۱۷
۶-۲-۱-مروری بر کارهای انجام شده در اندازه گیری همزمان پالادیم و مس.....	۱۸
	فصل دوم: تئوری
۱-۲-۱-مقدمه.....	۲۲
۱-۱-۱-قانون کمی جذب سنجی یا قانون بیر-لامبرت.....	۲۲
۲-۱-۱-۲-قانون لامبرت.....	۲۳
۳-۱-۱-۲-قانون بیر.....	۲۴
۴-۱-۱-۲-انحرافات از قانون بیر - لامبرت.....	۲۶
۵-۱-۱-۲-قانون بیر-لامبرت در سیستم چند جزئی.....	۲۶
۶-۱-۱-۲-تجزیه های کمی به وسیله اندازه گیری های جذبی.....	۲۷
۱-۶-۱-۲-کاربرد وسیع.....	۲۸
۲-۶-۱-۲-حساسیت زیاد.....	۲۸
۳-۶-۱-۲-گزینش پذیری متوسط تا زیاد.....	۲۸
۴-۶-۱-۲-صحت خوب.....	۲۸
۵-۶-۱-۲-آسانی و راحتی.....	۲۸
۲-۲-تعیین نسبت لیگاند به فلز در یک کمپلکس.....	۲۹

- ۲۹-۲-۱-روش تغییر نسبت مولی.....
- ۳۰-۲-۲-روش تغییرات پیوسته.....
- ۳۲-۲-۳-اثبات رابطه(۲-۲۳) در حالتی که $m=1$ می باشد.....
- ۳۴-۲-۴-اثبات رابطه(۲-۲۴) اثبات رابطه K_f در حالتی که $m=1$ می باشد.....
- ۳۶-۲-۵-روش رسم نمودار.....
- ۳۷-۲-۶-روش نسبت ضریب زاویه یا نسبت شیبی.....
- ۳۸-۲-۳-روش افزایش استاندارد نقطه اچ.....

فصل سوم: بخش تجربی

- ۴۵-۱-۳-اندازه گیری اسپکتروفتومتری پالادیم با استفاده از ۱-(۲-تيازولیل آزو)-۲-نفتل.....
- ۴۵-۱-۱-مواد شیمیایی مورد نیاز.....
- ۴۵-۳-۱-۲-تهیه محلول های مورد استفاده.....
- ۴۶-۳-۱-۳-دستگاه های مورد استفاده.....
- ۴۶-۳-۱-۴-طیف جذبی.....
- ۴۸-۳-۱-۵-بررسی پارامترها و بهینه سازی متغیرهای موثر بر واکنش.....
- ۴۹-۳-۱-۶-بررسی اثر pH.....
- ۵۰-۳-۱-۷-بررسی اثر حجم بافر.....
- ۵۱-۳-۱-۸-انتخاب نوع سورفکتانت.....
- ۵۲-۳-۱-۹-بررسی غلظت سورفکتانت SDS.....
- ۵۳-۳-۱-۱۰-بررسی اثر غلظت لیگاند TAN.....
- ۵۴-۳-۱-۱۱-بررسی اثر زمان.....
- ۵۵-۳-۱-۱۲-بررسی اثر دما.....
- ۵۷-۳-۱-۱۳-بررسی اثر قدرت یونی.....
- ۵۸-۳-۱-۱۴-شرایط بهینه.....
- ۵۹-۳-۱-۱۵-رسم منحنی کالیبراسیون و تعیین دامنه خطی.....
- ۶۱-۳-۱-۱۶-دقت و صحت روش.....
- ۶۲-۳-۱-۱۷-حد تشخیص.....
- ۶۲-۳-۱-۱۸-بدست آوردن فرمول کمپلکس و محاسبه ثابت تشکیل آن.....
- ۶۴-۳-۱-۱۹-بررسی مزاحمت ها.....
- ۶۷-۳-۱-۲۰-کاربرد روش در تجزیه نمونه های حقیقی.....
- ۶۹-۲-۳-اندازگیری همزمان مس و پالادیم به روش افزایش استاندارد نقطه اچ با TAN.....
- ۶۹-۲-۱-مواد شیمیایی مورد نیاز.....
- ۷۰-۲-۲-تهیه محلول های مورد استفاده.....

۷۰۳-۲-۳-دستگاه های مورد استفاده
۷۱۴-۲-۳-طیف جذبی
۷۲۵-۲-۳-بررسی پارامترها و بهینه سازی متغیرهای موثر بر واکنش
۷۳۶-۲-۳-بررسی اثر pH
۷۴۷-۲-۳-بررسی اثر حجم بافر
۷۶۸-۲-۳-انتخاب نوع سورفکتانت
۷۷۹-۲-۳-بررسی غلظت سورفکتانت SDS
۷۹۱۰-۲-۳-بررسی اثر غلظت لیگاند TAN
۷۰۱۱-۲-۳-بررسی اثر زمان
۷۱۱۲-۲-۳-بررسی اثر قدرت یونی
۸۳۱۳-۲-۳-بررسی اثر دما
۸۴۱۴-۲-۳-شرایط بهینه
۸۴۱۵-۲-۳-رسم منحنی کالیبراسیون و تعیین دامنه خطی مس
۸۶۱۶-۲-۳-روش افزایش استاندارد نقطه اچ
۸۸۱۷-۲-۳-تکرار پذیری روش
۸۸۱۸-۲-۳-دقت و صحت روش
۹۰۱۹-۲-۳-بررسی مزاحمت‌ها
۹۲۲۰-۲-۳-کاربرد روش در تجزیه نمونه حقیقی

فصل چهارم: بحث و نتیجه گیری

۹۵۱-۴-سیستم شیمیایی بکاربرده شده
۹۸۲-۴-اندازه گیری اسپکتروفتومتری پالادیم با استفاده از TAN
۹۸۱-۲-۴-نتایج حاصل از بهینه سازی شرایط
۱۰۰۲-۲-۴-ارقام شایستگی روش
۱۰۲۳-۲-۴-تجزیه نمونه‌های حقیقی
۱۰۲۴-۲-۴-مقایسه روش پیشنهادی با برخی از روش‌های اسپکتروفتومتری موجود در اندازه‌گیری پالادیم
۱۰۳۵-۲-۴-آینده نگری
۱۰۴۳-۴-اندازه‌گیری همزمان مس و پالادیم به روش افزایش استاندارد نقطه اچ با TAN
۱۰۴۱-۳-۴-بررسی پارامترها و بهینه سازی شرایط
۱۰۷۲-۳-۴-دامنه خطی مس و حساسیت آن
۱۰۷۳-۳-۴-روش افزایش استاندارد نقطه اچ
۱۰۹۴-۳-۴-گرینش پذیری روش

۱۱۰.....۴-۳-۵-صحت و دقت روش.....

۱۱۰.....۴-۳-۶-کاربرد روش در نمونه‌های حقیقی.....

۱۱۰.....۴-۳-۷-مقایسه روش با برخی از روش‌های موجود اسپکتروفتومتری در اندازه‌گیری همزمان پالادیم

و

۱۱۰.....مس.....

۱۱۱.....۴-۳-۸-آینده نگری.....

۱۱۲.....منابع و مراجع.....

چکیده

فهرست اشکال

صفحه

عنوان

فصل دوم: تئوری

- ۲-۱- عبور نور تکفام از محلول همگن..... ۲۲
- ۲-۲- انحراف از قانون بیر در نمودار A و T بر حسب C ۲۶
- ۲-۳- منحنی مربوط به روش نسبت مولی برای کمپلکس دی فنیل کاربازون با یون مرکوریک..... ۳۰
- ۲-۴- منحنی روش تغییرات پیوسته..... ۳۲
- ۲-۵- نمایش گرافیکی روش افزایش استاندارد نقطه اچ..... ۴۱

فصل سوم: بخش تجربی

- ۳-۱- طیف جذبی واکنشگر ۱- (۲- تیازولیل آزو)- ۲- نفتل..... ۴۷
- ۳-۲- طیف جذبی کمپلکس Pd-TAN (a تا d)..... ۴۸
- ۳-۳- بررسی اثر pH..... ۵۰
- ۳-۴- بررسی اثر حجم بافر..... ۵۱
- ۳-۵- اثر غلظت SDS بر حساسیت روش..... ۵۳
- ۳-۶- بررسی غلظت TAN..... ۵۴
- ۳-۷- اثر زمان بر میزان تشکیل کمپلکس Pd-TAN..... ۵۵
- ۳-۸- اثر دما..... ۵۷
- ۳-۹- بررسی اثر قدرت یونی..... ۵۸
- ۳-۱۰- منحنی کالیبراسیون..... ۶۱
- ۳-۱۱- روش تغییرات پیوسته..... ۶۴
- ۳-۱۲- طیف جذبی کمپلکس..... ۷۲
- ۳-۱۳- اثر pH بر حساسیت اندازه گیری پالادیم و مس..... ۷۴
- ۳-۱۴- بررسی اثر حجم بافر..... ۷۵
- ۳-۱۵- بررسی اثر غلظت SDS..... ۷۸
- ۳-۱۶- بررسی اثر غلظت TAN..... ۸۰
- ۳-۱۷- بررسی اثر زمان..... ۸۱
- ۳-۱۸- بررسی اثر قدرت یونی..... ۸۲
- ۳-۱۹- بررسی اثر دما..... ۸۳
- ۳-۲۰- منحنی کالیبراسیون مس..... ۸۵
- ۳-۲۱- منحنی افزایش استاندارد نقطه اچ برای تعیین همزمان مس و پالادیم..... ۸۷

۲۲-۳- منحنی افزایش استاندارد نقطه اچ برای مخلوط‌هایی با غلظت ثابت ۱/۰۰ میکروگرم بر میلی لیتر مس و غلظت‌های مختلفی از پالادیم..... ۸۷

۲۳-۳- منحنی افزایش استاندارد نقطه اچ برای مخلوط‌هایی با غلظت ثابت پالادیم و غلظت‌های مختلفی از مس..... ۸۸

فصل چهارم: بحث و نتیجه گیری

۱-۴- فرمول ساختاری رنگ‌های تiazolil آزو..... ۹۵

۲-۴- تعادل بین فرم‌های مختلف TAN ۹۶

۳-۴- ساختار لیگاند TAN..... ۹۷

فهرست جداول

صفحه

عنوان

فصل اول: مقدمه

- ۱-۱- خصوصیات فیزیکی و شیمیایی پالادیم..... ۳
- ۲-۱- نمونه‌هایی از ترکیبات مهم پالادیم با حالت اکسایش آن‌ها..... ۳
- ۳-۱- خصوصیات فیزیکی و شیمیایی مس..... ۱۵

فصل سوم: بخش تجربی

- ۱-۳- مواد شیمیایی مورد استفاده..... ۴۵
- ۲-۳- نتایج حاصل از بررسی pH..... ۵۰
- ۳-۳- نتایج حاصل از بررسی حجم بافر فتالاتی..... ۵۱
- ۴-۳- نتایج حاصل از بررسی نوع سورفکتانت در غلظت ۲/۰۰ میکرو گرم بر میلی لیتر پالادیم..... ۵۲
- ۵-۳- نتایج حاصل از بررسی نوع سورفکتانت در غلظت ۴/۰۰ میکرو گرم بر میلی لیتر پالادیم..... ۵۲
- ۶-۳- نتایج حاصل از بررسی غلظت SDS..... ۵۳
- ۷-۳- نتایج حاصل از بررسی غلظت لیگاند TAN..... ۵۴
- ۸-۳- نتایج حاصل از بررسی اثر زمان..... ۵۵
- ۹-۳- نتایج حاصل از بررسی اثر دما..... ۵۶
- ۱۰-۳- نتایج حاصل از بررسی قدرت یونی..... ۵۸
- ۱۱-۳- تغییرات جذب بر حسب غلظت پالادیم..... ۶۰
- ۱۲-۳- نتایج حاصل از کالیبراسیون..... ۶۱
- ۱۳-۳- نتایج حاصل از بررسی صحت و دقت در ۶۶۲ و ۷۲۴ نانومتر..... ۶۲
- ۱۴-۳- روش تغییرات پیوسته..... ۶۳
- ۱۵-۳- مقادیر K_f و ضریب استوکیومتری لیگاند در فرمول کمپلکس..... ۶۴
- ۱۶-۳- بررسی اثر گونه‌های خارجی و حد مجاز غلظت آن‌ها در محیط واکنش در اندازه‌گیری پالادیم ۱/۰۰ میکروگرم بر میلی لیتر در ۷۲۴ نانومتر..... ۶۶
- ۱۷-۳- بررسی اثر گونه‌های خارجی و حد مجاز غلظت آن‌ها در محیط واکنش در اندازه‌گیری پالادیم ۱/۰۰ میکروگرم بر میلی لیتر در ۶۶۲ نانومتر..... ۶۶
- ۱۸-۳- نتایج حاصل از بررسی روش در نمونه آب شهر شاهرود در ۷۲۴ نانومتر..... ۶۷
- ۱۹-۳- نتایج حاصل از بررسی روش در نمونه آب شهر شاهرود در ۶۶۲ نانومتر..... ۶۷
- ۲۰-۳- نتایج حاصل از اندازه‌گیری پالادیم در نمونه‌های آلیاژی در ۷۲۴ نانومتر..... ۶۸
- ۲۱-۳- نتایج حاصل از اندازه‌گیری پالادیم در نمونه‌های آلیاژی در ۶۶۲ نانومتر..... ۶۸
- ۲۲-۳- مواد شیمیایی مورد استفاده..... ۶۹

- ۲۳-۳- نتایج حاصل از بررسی pH ۷۴
- ۲۴-۳- نتایج حاصل از بررسی حجم بافر فتالاتی ۷۵
- ۲۵-۳- نتایج حاصل از بررسی نوع سورفکتانت در غلظت ثابت ۲/۰۰ درصد وزنی-حجمی سورفکتانت و ۱/۰۰ میکرو گرم بر میلی لیتر مس ۷۶
- ۲۶-۳- نتایج حاصل از بررسی نوع سورفکتانت در غلظت ثابت ۲/۰۰ درصد وزنی-حجمی سورفکتانت و ۲/۰۰ میکرو گرم بر میلی لیتر مس ۷۶
- ۲۷-۳- نتایج حاصل از بررسی نوع سورفکتانت در غلظت ثابت ۱/۰۰ درصد وزنی-حجمی سورفکتانت و ۱/۰۰ میکرو گرم بر میلی لیتر مس ۷۷
- ۲۸-۳- نتایج حاصل از بررسی غلظت SDS ۷۸
- ۲۹-۳- نتایج حاصل از بررسی غلظت لیگاند TAN ۷۹
- ۳۰-۳- نتایج حاصل از بررسی اثر زمان ۸۱
- ۳۱-۳- نتایج حاصل از بررسی قدرت یونی ۸۲
- ۳۲-۳- نتایج حاصل از بررسی اثر دما ۸۳
- ۳۳-۳- تغییرات جذب بر حسب غلظت مس ۸۵
- ۳۴-۳- نتایج حاصل از کالیبراسیون ۸۶
- ۳۵-۳- نتایج حاصل از ۵ اندازه‌گیری تکراری برای آنالیز مخلوط‌های مس و پالادیم ۸۹
- ۳۶-۳- نتایج حاصل از بررسی روش افزایش استاندارد نقطه اچ چند مخلوط سنتزی با نسبت‌های غلظتی مختلف از مس و پالادیم ۹۰
- ۳۷-۳- بررسی اثر گونه‌های خارجی و حد مجاز غلظت آن‌ها در محیط واکنش در اندازه‌گیری پالادیم و مس با غلظت مساوی ۱/۰۰ میکروگرم بر میلی لیتر به روش افزایش استاندارد نقطه اچ ۹۱
- ۳۸-۳- نتایج حاصل از بررسی روش پیشنهادی در نمونه آب شهر شاهرود ۹۲
- ۳۹-۳- نتایج حاصل از کاربرد روش پیشنهادی در نمونه‌های آلیاژ ۹۳

فصل چهارم: بحث و نتیجه گیری

- ۱-۴- مقایسه روش‌های گزارش شده با روش پیشنهادی برای تعیین مقدار پالادیم ۱۰۳
- ۲-۴- مقایسه روش‌های گزارش شده با روش پیشنهادی برای تعیین همزمان پالادیم و مس ۱۱۱

فصل اول :

مقدمه

۱-۱- پالادیم

پالادیم عنصری فلزی به رنگ سفید است که در سال ۱۸۰۳ توسط ویلیام ولاستن^۱ دانشمند انگلیسی کشف گردید. این عنصر کمترین چگالی و پایین ترین نقطه ذوب را در فلزات گروه پلاتین دارد. در اثر گرما خاصیت رسانایی پیدا می کند و سرما موجب افزایش سختی و مقاومت آن می شود. این عنصر همراه کانی های پلاتین، مس و جیوه یافت می شود.

نام این عنصر از آستروئید پالاس گرفته شده است. پالاس نام یک الهه یونانی به نام الهه حکمت و فرزاندگی است.

این عنصر در مجاورت هوا در دمای معمولی اکسید و تیره نمی شود و می تواند با نیتریک اسید و سولفوریک اسید واکنش بدهد. در دمای اتاق این عنصر دارای خصوصیات غیر عادی مثل جذب بالای هیدروژن است که ترکیبی به نام هیدرید پالادیم را تولید می کند [۱].

پالادیم فعالیتی کاتالیزوری قوی دارد بویژه برای واکنش هیدروژناسیون و واکنشهای اکسیداسیون. از این فلز و ترکیبات آن برای مصارف جواهرات نیز استفاده می شود. طلای سفید ترکیبی از طلا است که بی رنگ شده و این بی رنگی توسط افزایش عنصر پالادیم صورت می گیرد. پالادیم مثل طلا چکش خوار است و می تواند به صورت صفحات نازک نیز در بیاید. این فلز در دندانسازی، ساخت ساعت، تجهیزات مربوط به جراحیهای پزشکی و اتصالات الکتریکی کاربرد دارد [۲].

۱-۱-۲- خصوصیات فیزیکی و شیمیایی [۲-۴]

پالادیم، فلزی با خلوص ۹۹/۹٪ برای استفاده دارویی، شیمیایی، بصورت ورقه شده، دانه های ریز، پودر، میله یا سیم در دسترس می باشد. جدول (۱-۱) خصوصیات فیزیکی و شیمیایی پالادیم را نشان می دهد.

^۱. William Wollaston.

جدول (۱-۱): خصوصیات فیزیکی و شیمیایی پالادیم

Pd	نماد شیمیایی
۴۶	عدداً اتمی
۱۰۶/۴۲	وزن اتمی
$[\text{Kr}]_{36} 4d^8 5s^2$	آرایش الکترونی
۱۵۵۴	نقطه ذوب ($^{\circ}\text{C}$)
۲۹۴۰	نقطه جوش ($^{\circ}\text{C}$)
۱۲/۰۲	دانسیتته (g/cm^3) در 20°C

۱-۱-۳- ترکیبات پالادیم [۷-۵]

پالادیم به سه حالت اکسایش وجود دارد. Pd^0 (فلزی)، Pd^{2+} ، Pd^{4+} پالادیم می‌تواند ترکیبات آلی فلزی را تشکیل دهد که تعداد کمی از آن‌ها به طور صنعتی استفاده می‌شوند. جدول (۱-۲) ترکیبات پالادیم را نشان می‌دهد.

حالت اکسایش	آرایش الکترونی	نمونه‌ها
$\text{Pd}(0)$	d^{10}	Pd , $[\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{p}]$, $\text{Pd}(\text{PF}_3)_4$
$\text{Pd}(\text{II})$	d^8	$[\text{Pd}(\text{OH}_2)_4]^{2+}(\text{aq})$, $[\text{Pd}(\text{CN})_4]^{2-}$, PdF_2 , $[\text{PdCl}_4]^{2-}$, $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$, PdCl_2
$\text{Pd}(\text{IV})$	d^6	PdO_2 , PdF_4 , $[\text{PdCl}_6]^{2-}$

جدول (۱-۲): نمونه‌هایی از ترکیبات مهم پالادیم با حالت اکسایش آن‌ها

کاربرد بعضی از ترکیبات مهم پالادیم به طور خلاصه در زیر توضیح داده شده است.

پالادیم (II) استات: به عنوان کاتالیزور استفاده می‌شود.

پالادیم (II) کلرید: در حوضچه‌های آبکاری، در دوربین‌های عکسبرداری، در قسمت‌های آبکاری شده

ساعت، در تهیه فلزات به عنوان کاتالیزورها استفاده می‌گردد. این ترکیب با درجه‌های خلوص متفاوت

برای استفاده شیمیایی یا دارویی در دسترس می‌باشد.

پالادیم (II) نیترات: به عنوان کاتالیزور در سنتزهای آلی و در جداسازی کلر و ید استفاده می‌گردد.
کمپلکس های پالادیم-آمین: این ترکیبات و واکنش های آنها در جداسازی صنعتی پالادیم مهم می‌باشند. در آبکاری بدون برق و آبکاری فلزی استفاده می‌شود.

۱-۱-۴- کاربردهای پالادیم [۸-۱۹]

۱- کاتالیزورها در فرآیندهای شیمیایی

پالادیم فعالیت کاتالیزوری قوی برای هیدروژناسیون، دهیدروژناسیون و اکسیداسیون دارد. کاتالیزورهای صنعتی پالادیم به شکل پودرهای ریز، سیم یا تور یا نگه دارنده‌های روی ماده اصلی مانند کربن فعال شده و سیلیکات‌های آلومینیم می‌باشند. برای نمونه می‌توان از کاتالیزور همگن مهمی مانند پالادیم کلرید (II) نام برد که در تبدیل اتیلن به استالدهید استفاده می‌شود و یا کاتالیزور پالادیم که برای تبدیل اتیلن به وینیل استات استفاده می‌شود.

۲- وسایل نوری و جواهرات

پالادیم در جواهرات، ضرب سکه و طلای سفید استفاده می‌شود. نقش اصلی پالادیم در ساخت جواهرات به عنوان جزء آلیاژ دهنده کمکی می‌باشد که آلیاژ حاصل در فنرها، چرخ دنده های ساعت و برای آینه ها در تجهیزات نجومی استفاده می‌گردد.

۳- کاربردهای الکترونیکی

فلز پالادیم یا خمیرهای پودری نقره-پالادیم در تهیه بیشتر اجزای الکترونیک کاربرد دارند در خازن‌های خیلی کوچک، هدایت کننده‌ها، برای اتصالات الکتریکی، برای تقویت کردن الکترونیکی سیستم های تعویض کردن جریان در تجهیزات مخابراتی استفاده می‌گردد.

۴-دندانپزشکی

آلیاژهای پالادیم (طلا-نقره-مس) می توانند برای هرنوع از کاربردهای دندانپزشکی (کاشت دندان، پرکردن، تاج گذاری، دندان مصنوعی) با تغییر ناچیز اجزاء آلیاژ می توانند استفاده شوند.

۵-کاتالیزورهای اگزوز اتومبیل

کاتالیزورهای اگزوز اتومبیل برای کاهش سطح اکسیدهای نیتروژن، کربن مونوکسید و هیدروکربن ها در اگزوز اتومبیل ها استفاده می شود.

۱-۱-۵-اثرات پالادیم بر روی سلامتی

پالادیم باعث سوزش پوست، چشم یا مجاری تنفسی و حساسیت پوست می شود و مایع آن باعث سوختگی پوست و چشم می شود. کلیه ترکیبات پالادیم سمیت بالایی دارند و سرطان زا هستند. کلرید پالادیم سمی است و اگر بلعیده شود یا از طریق پوست جذب شود، مضر است. در جانوران آزمایشگاهی کلرید پالادیم باعث آسیب مغز استخوان، کبد و کلیه شده است [۱]. کاربردهای ارائه شده و همین طور اثرات مضر که پالادیم بر روی سلامتی می تواند داشته باشد اهمیت اندازه گیری پالادیم را نشان می دهد.

۱-۱-۶-مروری بر کارهای انجام شده بر روی پالادیم

تا کنون روش های مختلفی برای تعیین مقدار پالادیم گزارش شده است که از آن جمله می توان به روش های اسپکترومتری جذب اتمی شعله ای [۲۰]، پلاسمای جفت شده القایی کوپل شده با طیف سنج جرمی (MS-ICP) [۲۱]، فلونئورسانس [۲۲]، پلاروگرافی [۲۳]، ولتامتری [۲۴]، کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا [۲۵] و روش های اسپکتروفتومتری [۲۶-۴۷] اشاره کرد. با توجه به اینکه روش پیشنهادی در این پایان نامه، یک روش اسپکتروفتومتری می باشد لذا چکیده ای از کارهای گزارش شده به روش اسپکتروفتومتری در زیر آورده شده است.

در سال ۱۹۷۲ پانتاکروم آزور بلو B^۱ به عنوان معرف برای تعیین پالادیم استفاده شد. ماکزیمم جذب کمپلکس در ۶۰۵ نانومتر گزارش شده است. قانون بیر تا ناحیه غلظتی ۲/۵۰ میکروگرم بر میلی لیتر برقرار است. ضریب جذب مولی $4/79 \times 10^4$ لیتر بر مول. سانتی متر، نسبت استوکیومتری پالادیم به معرف ۲:۱ و ثابت تشکیل کمپلکس $5/00 \times 10^{10}$ بدست آمده است [۲۶].

در سال ۱۹۸۵ از پروپیونیل پرومازین فسفات (PPP)^۲ برای تعیین اسپکتروفتومتری پالادیم و اسمیم استفاده شد. (PPP) یک کمپلکس نارنجی متمایل به قرمز را با نسبت ۱:۱ با پالادیم در دمای اتاق تشکیل داده است. ماکزیمم جذب این کمپلکس در طول موج ۴۹۰ نانومتر، ضریب جذب مولی $7/1 \times 10^3$ لیتر بر مول. سانتی متر و دامنه خطی غلظتی ۲۱/۰-۰/۲۰۰ میکروگرم بر میلی لیتر گزارش شده اند [۲۷].

در سال ۱۹۸۸ از سدیم اتیلن-بیس-سلند گلی کولات^۳ در محیط اسیدی برای تعیین پالادیم استفاده شد. قانون بیر در ناحیه غلظتی ۰/۳۵۰-۰/۲۵۰ میکروگرم بر میلی لیتر برقرار است. ضریب جذب مولی $2/40 \times 10^4$ لیتر بر مول. سانتی متر بدست آمده است [۲۸].

در سال ۱۹۹۰ یک روش حساس با استفاده از اریوکروم آزرول G^۴ (EAG) به عنوان معرف پیشنهاد شد. پالادیم با این معرف کمپلکس آبی رنگی تشکیل داده است که ماکزیمم جذب آن در ۶۴۵ نانومتر گزارش شده است. قانون بیر در ناحیه غلظتی ۱/۶۰-۰/۱۰۰ میکروگرم بر میلی لیتر برقرار است. ضریب جذب مولی $7/40 \times 10^4$ لیتر بر مول. سانتی متر بدست آمده است [۲۹].

در سال ۱۹۹۴ از فنیل فلوئوران^۵ در حضور هگزا دسیل پیریدینیوم برمید^۶ برای تشکیل کی لیت قابل حل در آب با ماکزیمم جذب در ۶۳۰ نانومتر استفاده شد. ضریب جذب مولی $8/5 \times 10^4$ لیتر بر

1. Pontachrom Azure Blue B
2. Propionyl Promazine Phosphate (PPP)
3. Sodium Ethylene-Bis-Selendglycollate
4. Eriochrome Azurol G (EAG)
5. Phenyl Fluorone
6. Hexa Decyl Pyridinum bormid

مول. سانتی متر می‌باشد. قانون بیر تا ناحیه غلظتی $7/25 \times 10^{-5}$ مولار پالادیم صادق است و نسبت استوکیومتری پالادیم به فلئوران ۱:۱ بدست آمده است [۳۰].

در سال ۱۹۹۵ یک روش اسپکتروفتومتری و یک روش اسپکتروفتومتری مشتقی برای تعیین پالادیم و رودیم استفاده شد. پالادیم (II) با ۵- (۳) و ۴-متوکسی هیدروکسی بنزیلیدین (رودانین)^۱ در عدم حضور و حضور ستیل پیریدینیوم برمید^۲ به ترتیب کمپلکس دو تایی ۱:۴ و کمپلکس سه تایی ۱:۳:۴ تشکیل شده است که طول موج ماکزیمم جذب آن‌ها به ترتیب در ۵۲۵ و ۵۳۰ نانومتر با ضرایب جذب مولی به ترتیب $5/77 \times 10^4$ ، $7/46 \times 10^4$ لیتر بر مول. سانتی متر گزارش شده است. رودیم (III) یک کمپلکس ۱:۴ در حضور ستیل پیریدینیوم برمید تشکیل داده است که ماکزیمم جذب آن در ۴۴۵ نانومتر و ضریب جذب مولی آن $5/13 \times 10^4$ لیتر بر مول. سانتی متر گزارش شده است. در ادامه روش اسپکتروفتومتری مشتقی برای تعیین پالادیم و رودیم استفاده شد. حد تشخیص روش به ترتیب برای پالادیم و رودیم $5/6$ و $1/2$ نانوگرم بر میلی لیتر بدست آمد [۳۱].

در سال ۱۹۹۶ یک روش اسپکتروفتومتری استخراجی برای تعیین پالادیم مورد بررسی قرار گرفته است. در این روش پالادیم (II) با لیگاند ۳ و ۴ و ۵-تری متوکسی بنزآلدهید تیوسمی کاربازون^۳ یک کمپلکس به رنگ زرد پررنگ در محیط اسیدی تشکیل می‌دهد که این کمپلکس در کلروفرم قابل حل است. ضریب جذب مولی در ۳۷۰ نانومتر $8/35 \times 10^4$ لیتر بر مول. سانتی متر و دامنه خطی برای پالادیم ۹/۰۰-۰/۷۰۰ میکروگرم بر میلی لیتر گزارش شده است [۳۲].

در سال ۱۹۹۸ پیریدو پیریدازین دی تیون (PPD)^۴ به عنوان یک معرف گزینش پذیر و انتخابی برای تعیین پالادیم به روش اسپکتروفتومتری و اسپکتروفتومتری مشتقی استفاده شده است. در محیط آبی و مایسلی، PPD با پالادیم کمپلکس ۱:۴ تشکیل داد. ضریب جذب کمپلکس در ۵۷۰ و ۶۲۵ در محیط آبی و مایسلی به ترتیب $4/68 \times 10^4$ و $5/74 \times 10^4$ لیتر بر مول. سانتی متر بدست آمد.

^۱. 5-(3,4-Methoxyhydroxybenzylidene)Rhodanine

^۲. Cetylpyridinium Bromide [CPB]

^۳. 3, 4, 5-Thrimethoxybenzaldehyde Thiosemicarbazone

^۴. Pyridopyridazine Dithione(PPD)

در محیط آبی و مایسلی به ترتیب تا غلظت ۲/۲ و ۲/۵ میکروگرم بر میلی لیتر تبعیت از قانون بیر مشاهده شد. حدتشخیص در محیط آبی و مایسلی به ترتیب ۰/۲۰۰ و ۰/۱۰۰ میکروگرم بر میلی لیتر و انحراف های نسبی در حضور و عدم حضور تریتون X-۱۰۰، ۱/۳٪ و ۲/۶٪ گزارش شده است. در روش مشتق چهارم اسپکتروفوتومتری، معادله رگرسیون $D_f = 4/3C + 1/5 \times 10^{-3}$ رنج خطی ۰/۲۳-۰/۱۳ میکروگرم بر میلی لیتر، حد تشخیص ۳/۷ نانوگرم بر میلی لیتر و انحراف استاندارد نسبی ۰/۷۸٪ برای ۰/۰۷۵ میکروگرم بر میلی لیتر پالادیم بدست آمد [۳۳].

در سال ۱۹۹۹ یک روش اسپکتروفوتومتری برای تعیین پالادیم (II) با استفاده از واکنشگر رنگی ۲-(۵-نیترو-۲-پیریدیلازو)-۵-(ان-پروپیل-ان-۳-سولفو پروپیل-امینو) فنل^۱ در محیط اسیدی گزارش شده است. منحنی کالیبراسیون در ناحیه غلظتی ۰/۰-۲۵/۰ میکروگرم در ۱۰ میلی لیتر از قانون بیر تبعیت داشت و ضریب جذب مولی $6/2 \times 10^4$ لیتر بر مول. سانتی متر در ۶۱۲ نانومتر بدست آمد [۳۴].

در سال ۲۰۰۰ یک روش برای استخراج و تعیین اسپکتروفوتومتری پالادیم با ۲، ۲-دی تیو دی آنیلین (DTDA)^۲ ارائه شده است. کمپلکس پالادیم-۲، ۲-دی تیو دی آنیلین از یک محلول آبی با pH=۳ به درون ایزوبوتیل متیل کتون استخراج شد. مقدار ضریب جذب اندازه گیری شده در ۳۹۷ نانومتر، $1/47 \times 10^6$ لیتر بر مول. سانتی متر بدست آمده است. سیستم کمپلکس در ناحیه غلظتی ۰/۳۰۰-۲۲۰ نانوگرم بر میلی لیتر از قانون بیر تبعیت داشت. نسبت لیگاند به فلز در کمپلکس ۱:۱ گزارش شد [۳۵].

در سال ۲۰۰۰ روش تعیین اسپکتروفوتومتری پالادیم با N', N -دی فنیل بنزیمیدو ایل تیو اوره (DPBITU)^۳ پیشنهاد شده است که روشی ساده و سریع است. حدتشخیص آن ۸۰/۰ نانوگرم بر

1. 2-(5-Nitro-2-pyridylazo)-5-(N-Propyl-N-3-Sulfopropylamino)-Phenol

2. 2, 2'-Dithio Dianiline (DTDA)

3. N, N'-Diphenyl Benzimidoyl Thiourea (DPBITU)

میلی لیتر و ضریب جذب مولی $2/50 \times 10^4$ لیتر بر مول. سانتی متر در طول موج ماکزیمم ۳۶۵ نانومتر گزارش شده است [۳۶].

در سال ۲۰۰۱ یک روش مستقیم اسپکتروفوتومتری برای تعیین مقدار مس(II)، پالادیم(II)، و چند کاتیون دیگر پیشنهاد شده است. در این روش از سدیم ایزو آمیل زاندات^۱ به عنوان معرف استفاده شد همچنین از سورفکتانت به منظور حلالیت بیشتر استفاده گردید. قانون بیر به ترتیب برای مس(II)، پالادیم(II)، در ناحیه غلظتی $2/20-30/0$ ، $3/00-38/0$ میکروگرم بر میلی لیتر برقرار است. ماکزیمم جذب کمپلکس برای مس و پالادیم به ترتیب ۴۱۰ و ۳۶۰ نانومتر و ضریب جذب مولی به ترتیب برای مس و پالادیم $2/06 \times 10^4$ و $0/950 \times 10^4$ لیتر بر مول. سانتی متر بدست آمده است [۳۷].

در سال ۲۰۰۲ یک روش سنیتیکی اسپکتروفوتومتری جدید برای تعیین مقادیر بسیار کم پالادیم(II) ارائه شد. روش بر اساس اثر کاتالیزوری پالادیم روی اکسایش پیروگالل قرمز^۲ با هیدروژن پر اکسید در $pH=9/7$ می باشد. واکنش بطور اسپکتروفوتومتری با اندازه گیری کاهش در جذب پیروگالل قرمز در ۵۴۰ نانومتر برای ۴/۵ دقیقه از شروع واکنش دنبال شده است. منحنی کالیبراسیون در ناحیه $1/00-0/200$ میکروگرم بر میلی لیتر پالادیم خطی است. حدتشخیص $0/017$ میکروگرم بر میلی لیتر پالادیم و انحراف استاندارد نسبی برای ده اندازه گیری تکراری $0/030$ و $0/600$ میکروگرم بر میلی لیتر پالادیم مقدار $1/5\%$ و $0/900\%$ بدست آمد [۳۸].

در سال ۲۰۰۳ روش اسپکتروفوتومتری برای تعیین مقدار پالادیم با ۳-هیدروکسی-۲-متیل-۱-فنیل-۴-پیریدین^۳ پیشنهاد شد. اساس این روش بر پایه تشکیل کمپلکس پالادیم با واکنشگر مذکور و استخراج آن با کلروفرم است. استخراج در ناحیه $pH=1/5-3/0$ صورت گرفته است. ضریب جذب مولی در ۳۴۵ نانومتر $1/89 \times 10^6$ لیتر بر مول. سانتی متر بدست آمد. استفاده از مشتق سوم اسپکتروفوتومتری امکان تعیین همزمان پالادیم و طلا را در مخلوط آن‌ها فراهم کرده است بطوری که

¹. Sodium Isoamylxanthate

². Pyrogallol Red

³. 3-Hydroxy-2-Methyl-1-Phenyl-4-Pyridone

پالادیم در ناحیه غلظتی ۰/۲۸۰-۸/۰۰ میکروگرم بر میلی لیتر در حضور ۱/۰۰-۸/۰۰ میکروگرم بر میلی لیتر طلا و طلا در ناحیه غلظتی ۱/۰۰-۱۳/۰ میکروگرم بر میلی لیتر در حضور ۱/۰۰-۵/۰۰ میکروگرم بر میلی لیتر پالادیم تعیین مقدار شده اند [۳۹].

در سال ۲۰۰۳ یک روش ساده، سریع و حساس اسپکتروفتومتری برای تعیین پالادیم با استفاده از پیپرونال تیوسمی کاربازون^۱ (PATS) به عنوان معرف پیشنهاد شد. معرف کمپلکس ۱:۲ با پالادیم تشکیل داد. این کمپلکس زردرنگ و ماکزیمم جذب آن در طول موج ۳۶۳ نانومتر بود. قانون بیر در دامنه خطی غلظت بین ۰/۵۰۰-۲/۴۵ میکروگرم بر میلی لیتر صادق و ضریب جذب مولی آن $10^4 \times 3/80$ لیتر بر مول. سانتی متر گزارش شد [۴۰].

یک روش اسپکتروفتومتری با استفاده از واکنش پالادیم با ۱ و ۸-دی هیدروکسی-۲-(پیرازول-۵-یل آزو)-نفتالن-۳-۶-دی سولفونیک اسید^۲ جذب شده روی یک رزین تبادل یونی برای تعیین غلظت پالادیم در آب در سال ۲۰۰۴ بکار برده شد. معرف کمپلکس ۱:۱ با پالادیم تشکیل داد که ماکزیمم جذب در ۶۵۰ نانومتر گزارش شده است. حد تشخیص $10^{-7} \times 2/50$ مولار بدست آمد [۴۱].

در سال ۲۰۰۵ یک روش حساس، انتخابی و سریع برای تعیین پالادیم بر اساس واکنش سریع پالادیم با ۲-(۲-کوئینولیل آزو)-۵-دی متیل آمینو آنیلین^۳ پیشنهاد شد. در محیط اسیدی و در حضور ستیل تری متیل آمونیوم برمید ۲-(۲-کوئینولیل آزو)-۵-دی متیل آمینو آنیلین با پالادیم کمپلکس بنفش رنگی با نسبت مولی ۱:۲ و ضریب جذب مولی $10^5 \times 1/35$ لیتر بر مول. سانتی متر در ۶۰۰ نانومتر تشکیل شد. قانون بیر در ناحیه غلظتی ۰/۱۰۰-۰/۶۰۰ میکروگرم بر میلی لیتر برقرار است و حد تشخیص روش ۱/۲۰ میکروگرم بر لیتر گزارش شده است [۴۲].

در سال ۲۰۰۵ یک روش اسپکتروفتومتری ساده و حساس برای تعیین همزمان کبالت، نیکل و پالادیم بر اساس تشکیل کمپلکس آن ها با ۱-(۲-پیریدیل آزو)-۲-نفتل^۴ در محیط مایسلی توئین-

1. Piperonal ThioSemicarbazone (PATS)

2. 1, 8-Dihydroxy-2-(Pyrazol-5-ylazo)-Naphthalen-3-6-Disulphonic Acid (PACA)

3. 2-(2-Quinolylazo)-5-Dimethyl Aminoaniline (QADMAA)

4. 1-(2-Pyridylazo)-2-Naphtol (PAN)

۸۰ ارائه شد. به خاطر همپوشانی زیاد طیف‌های جذبی این سه کمپلکس از روش‌های PLS و DOSC-PLS^۱ استفاده شده است. ماکزیمم جذب کمپلکس Pd-PAN در ۶۱۵ نانومتر و ناحیه خطی غلظت ۰/۰۵۰-۴/۰۰ میکروگرم بر میلی لیتر گزارش شده است. مقادیر پیش بینی شده برای جذب با استفاده از DOSC-PLS توانایی بالای این روش در تعیین همزمان کبالت، نیکل و پالادیم را نشان می‌دهد [۴۳].

در سال ۲۰۰۶ روشی بر اساس واکنش سریع پالادیم با ۲- (۲-کوئینولیل آزو)-۵-دی اتیل آمینو بنزوئیک اسید^۲ و استخراج فاز جامد کی لیت پالادیم با یک فاز معکوس از جنس پلیمر پایه گذاری شده بر روی C₁₈ گزارش شده است. واکنش در محیط اسیدی و در حضور ستیل تری متیل آمونیوم برمید صورت گرفت که منجر به تشکیل کمپلکس بنفش رنگی با نسبت مولی ۱:۲ واکنشگر به پالادیم شد. فاکتور غنی سازی ۲۰۰ با شویش کی لیت از کارتریج با کمترین مقدار ایزوپروپیل الکل بدست آمد. ضریب جذب مولی کی لیت در محیط ایزوپروپیل الکل در طول موج ماکزیمم ۶۲۸ نانومتر ۱۰^۵×۱/۴۳ لیتر بر مول. سانتی متر بدست آمد. قانون بیر در ناحیه غلظتی ۱/۲۰-۰/۱۰ میکروگرم بر میلی لیتر برقرار است. انحراف استاندارد نسبی برای یازده نمونه تکراری در سطح ۰/۲۰۰ میکروگرم بر لیتر پالادیم ۲/۱۸٪ گزارش شده است [۴۴].

در سال ۲۰۰۷ یک روش ساده، حساس و انتخاب پذیر برای تعیین همزمان کبالت (II) و پالادیم (II) با استفاده از PLS و روش افزایش استاندارد نقطه اچ بکار برده شد. روش بر اساس تشکیل کمپلکس کبالت و پالادیم با ۴- (۲-پیریدیل آزو)رزوسینل^۳ در محیط اسیدی و در حضور سدیم دو دسیل سولفات (SDS) به عنوان عامل مایسلی کننده است. با بکار بردن حداقل مربعات جزئی (PLS)^۴ پالادیم و کبالت به ترتیب در ناحیه غلظتی ۰/۲۰۰-۲/۰۰ و ۰/۴۰۰-۴/۰۰ میکروگرم بر میلی لیتر

1. Direct Orthogonal Signal Correction

2. 2-(2-Quinolylazo)-5-Diethyl Aminobenzoic acid(QADEAB)

3. 4-(2-Pyridylazo) Resorcinol (PAR)

4. Partial Least Square(PLS)

تعیین شدند. روش افزایش استاندارد نقطه اچ نشان داد که پالادیم و کبالت می‌توانند بطور همزمان با نسبت غلظتی کبالت به پالادیم که بین ۷:۱ تا ۱:۸ تغییر داده شده تعیین شوند [۴۵].

یک روش اسپکتروفتومتری برای تعیین پالادیم، آهن، تلوریم در محیط اسیدی بعد از استخراج کمپلکس‌های آن‌ها با پارا- [۴- (۳- و ۵-دی متیل ایزو گزازولیل) آزو فنیل آزو] کالیکس (۴) آر^۱ در سال ۲۰۰۸ پیشنهاد شده است. قانون بیر در ناحیه غلظتی ۵/۰۰-۹۵/۰ میکروگرم در ۱۰ میلی لیتر محلول نهایی پالادیم صادق است. برای ده اندازه‌گیری تکراری برای ۲۰/۰ میکروگرم پالادیم (II)، انحراف استاندارد نسبی گزارش شده ۰/۳۶٪ است [۴۶].

^۱. P-[4-(3, 5-Dimethyl Isoxazoly)Azophenylazo] Calix(4) Arene [DMIAPAC]

۱-۲-اهمیت و کاربرد مس [۴۷، ۴۸]

۱-۲-۱-تاریخچه

مس را در زبان یونانی چالکوس^۱ و در زبان رومی ایس کیپروم^۲ می نامند و تمام این لغات، از لغت لاتین آن یعنی کوپروم^۳ مشتق شده است. گفته می شود که کلمه لاتین کوپروم نیز از جزیره قبرس اخذ گردیده است چرا که در ادوار گذشته، قبرس یک تولید کننده مهم مس بوده و مردمان عصر حجر نواحی مدیترانه، سنگ های سرخ محتوی مس که در جزیره^۴ قبرس یافت می شده است را تبدیل به آلات و ابزار گوناگون می نمودند. بعدها این اصطلاح ساده شد و به واژه^۴ انگلیسی کوپر^۴ تغییر یافته است. مس برای تعدادی از تمدن های قدیمی ثبت شده، شناخته شده بود. مصنوعات مصری که از مس و آلیاژ آن با قلع یافت شده تقریباً متعلق به ۳۰۰۰ سال قبل از میلاد هستند. مصریان دریافتند افزودن مقدار کمی قلع، قالب گیری مس را آسان تر می کند، بنابراین آلیاژهای برنزی که در مصر کشف می شوند تقریباً قدمتی همانند مس دارند. استفاده از مس در چین باستان حداقل به ۲۰۰۰ سال قبل از میلاد مربوط بوده و تا ۱۲۰۰ سال قبل از میلاد در این کشور برنز مرغوب ساخته شده است. در اروپا مرد یخی باستانی که متعلق به ۳۲۰۰ سال قبل از میلاد است، تبری با نوک مسی در دست دارد که درجه خلوص فلز آن ۹۹/۷٪ می باشد.

فلز مس تقریباً قرمز رنگ است که از خاصیت هدایت الکتریکی و حرارتی بسیار بالایی برخوردار است. این فلز جزو سه عنصر اصلی بوده که بشر آن را شناخت. مس به دلیل ثبات شیمیایی و تشکیل سریع غشاء نازکی از اکسید بر سطح آن، چنان مقاومتی نسبت به زنگ زدگی و آلودگی های

^۱. Chalkos

^۲. Aes cyprium

^۳. Cuprum

^۴. Copper

بیولوژیک پیدا می‌کند که از نظر کار در آب و به خصوص آب شور دریا، هیچ فلز یا آلیاژ دیگری نمی‌تواند با آن رقابت کند.

به جز مقدار کمی از مس که در اثر کاهش اکسید آن با کک تهیه می‌شود استخراج مس تا حدی پیچیده است. برای تهیه مس خالص می‌توان مس ناخالص را با روش الکترولیز خالص کرد که طی آن مس روی کاتد ته نشین می‌گردد.

یکی از ترکیبات مهم مس، مس (II) نیترات است. این ترکیب بدون این که تجزیه شود قابل خشک کردن نیست و برای تهیه نیترات خشک آن می‌توان فلز را در مخلوطی از N_2O_4 و اتیل استات حل کرد که در طی آن سنگ بلوری $Cu(N_2O_5) \cdot N_2O_4$ به دست می‌آید و بر اثر حرارت دادن در $90^\circ C$ درجه سانتی‌گراد به $Cu(NO_3)_2$ تبدیل می‌گردد. نیترات مس I در حالت جامد ساختمان پیچیده و طولانی دارد. به طور کلی کمپلکس‌های هشت وجهی مس سبز یا آبی رنگ هستند مگر این که انتقال بار دخالت کند و رنگ را تغییر دهد.

علاوه بر تعداد زیادی از رادیوایزوتوپ، دو ایزوتوپ پایدار ^{63}Cu و ^{65}Cu موجود است. تعداد بسیار زیادی از این رادیوایزوتوپ‌ها دارای نیمه عمرهایی به مقیاس دقیقه یا کمتر هستند. طولانی‌ترین نیمه عمر متعلق به ^{64}Cu است که مدت آن 12.7 ساعت با دو حالت فرسایشی که منجر به محصولات جداگانه می‌شود.

تعدادی از خواص فیزیکی و شیمیایی مس در جدول (۱-۳) آورده شده است.

جدول (۳-۱): خواص شیمیایی و فیزیکی مس

Cu	نماد شیمیایی
۲۹	عدد اتمی
۶۳/۵	وزن اتمی
[Ar]3d ¹⁰ , 4s ¹	آرایش الکترونی
۱/۸۳	نقطه ذوب (°C)
۲۵۶۷	نقطه جوش (°C)
۸/۹۶	دانسیتته (g/cm ³) در ۲۰ °C

۱-۲-۲- کاربرد های مس [۴۸]

مس فلزی قابل انعطاف و چکش خوار است که کاربردهای زیادی دارد از جمله می توان به موارد

زیر اشاره کرد .

۱-سیم های مسی -لوله های مسی

۲-موتورهای الکترو مغناطیسی

۳-در ماشین آلات و تجهیزات صنعتی و خانگی

۴-مجسمه سازی (مجسمه آزادی شامل ۱۷۹۰۰۰ پوند مس می باشد)

۵-آهنرباهای الکتریکی

۶-کلیدها و تقویت کننده های الکتریکی

۷-در لعاب سرامیکی و در رنگ آمیزی شیشه

۸-به عنوان آفت کش در کشاورزی

۹- در وسایل موسیقی

۱۰- صنایع نظامی

۱۱- لامپ های خلاء و لامپ های پرتو کاتدی

۱۲- هدایت کننده موج برای تشعشع مایکرو ویو

۱۳- در تهیه IC بجای آلومینیم

۱۴- به عنوان یک بیواستاتیک در بیمارستان ها

۱۵- برای پوشاندن قسمت های مختلف کشتی

۱۶- ضرب سکه

۱-۲-۳- تأثیرات زیست محیطی مس و نقش بیولوژیکی آن [۴۹]

وجود مس برای گیاهان و حیوانات ضروری است. مس در آنزیم‌های متنوعی، از جمله سوپراکسید دیسموتاز^۱ و سیتوکروم سی اکسیداز^۲ وجود دارد. مقدار مصرف روزانه مس در بزرگسالان ۵/۹ میلی گرم است و مقدار حد مجاز آن در آب آشامیدنی در بسیاری از کشورها ۲/۰۰-۱/۰۰ میکروگرم بر میلی لیتر است. مس در جریان خون عمدتاً روی پروتئین پلاسمایی به نام سرولوپلاسمین^۳ حرکت می‌کند.

اگر چه مس اول در روده جذب می‌شود این عنصر همیشه با آلومین به سوی کبد منتقل می‌شود. چنانچه مس در صفرا باقی بماند موجب بیماری می‌گردد که در صورت عدم درمان منجر به آسیب های کبدی و مغزی می‌شود. مس به مقدار کم در تولید کلروفیل، پروتئین، کربوهیدرات ها و همچنین در فعال ساختن برخی آنزیم‌ها دخالت می‌کند و در صورت کمبود مس برگ های درختان کوچک مانده و سرشاخه های جوان دچار برگ سوختگی می‌شود.

۱-۲-۴- فواید مس در بدن

از فواید مس در بدن انسان می‌توان به موارد زیر اشاره نمود [۵۰]:

۱- مس به اکسیده شدن گلوکز و در نتیجه آزاد شدن انرژی در بدن کمک می‌کند.

۲- جزئی از آنزیم ضروری برای سنتز هورمون آدرنالین می‌باشد.

1. Super Oxide Dismutase

2. Cytochrome C Oxidase

3. Ceruloplasmin

۳- به جذب آهن توسط بدن کمک می‌کند.

۴- با فعالیت آنزیم های روده ای در ارتباط نزدیک می‌باشد.

۵- به غده تیروئید برای تعادل در ترشح هورمون ها یاری می‌رساند.

۶- سطوح پایین مس، موجب خفگی سلول ها و فقدان اکسیژن در آنها می‌شود.

۷- به عملکرد مغز و اعصاب کمک می‌کند.

۸- سطح مس در بدن خانم ها با میزان هورمون استروژن در ارتباط است.

کمبود این عنصر نادر است و معمولاً در بیماران مبتلا به نارسایی کلیه، مبتلایان به سوء تغذیه و نوزادانی که در دراز مدت تنها با شیر گاو تغذیه شده باشند، دیده می‌شود.

۱-۲-۵- اثرات مضر مس

مس در محیط زیست تجزیه نمی‌شود و به همین علت وقتی در خاک باشد، در گیاهان و جانوران تجمع می‌یابد. در خاک های غنی از مس تعداد محدودی از گیاهان شانس بقا دارند. به همین علت است که در نزدیکی کارخانجات مس، پوشش گیاهی زیادی وجود ندارد. به خاطر اثرات مس بر گیاهان، این عنصر تهدیدی جدی برای مزارع محسوب می‌شود. مس می‌تواند فعالیت های خاک را مختل کند زیرا روی فعالیت میکرو ارگانیسم ها و کرم های خاکی اثرات منفی دارد. به خاطر وجود مس، تجزیه مواد آلی به شدت کند می‌شود. هنگامی که مزارع با مس آلوده شوند، جانوران غلظت بالاتری از مس را جذب می‌کنند که به سلامت آن ها آسیب می‌رساند.

معمولاً ما انسان ها در معرض مس قرار داریم. در محیط کار، انتشار مس منجر به ایجاد عوارض آنفولانزا مانندی می‌شود که به نام تب فلز شناخته می‌شود. این عوارض بعد از دو روز از بین می‌رود و در اثر حساسیت بیش از اندازه ایجاد می‌شود. قرار گرفتن طولانی مدت در معرض مس، باعث آبریزش بینی، دهان و چشم، سردرد، می‌شود. جذب مقدار زیادی مس باعث آسیب کبد و کلیه و حتی مرگ می‌شود. در بسیاری از مقالات علمی، رابطه میان قرار گرفتن در معرض غلظت بالای مس برای مدت

طولانی و کاهش هوش در نوجوانان مشخص شده است. قرار گرفتن در معرض دود و غبار مس هم موجب تب بخار فلز می‌شود که این بیماری غشای مخاطی بینی را تغییر داده و تضعیف می‌کند. در بیماری ویلسون، سمیت مس باعث سیروز هپاتیتی، آسیب مغز، بیماری‌های کلیوی و رسوبگذاری مس در قرنیه می‌شود [۵۰].

با توجه به مطالب ارائه شده اندازه‌گیری مس ضروری به نظر می‌رسد.

۱-۲-۶- مروری بر کارهای انجام شده در اندازه‌گیری همزمان مس و پالادیم

روش‌های مختلفی برای اندازه‌گیری همزمان پالادیم و مس بکار برده شده است از جمله آن‌ها می‌توان به روش پلاسمای جفت شده القایی (ICP) [۵۱]، آمپرومتری [۵۲]، پلاروگرافی [۵۳]، کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا (HPLC) [۵۴]، کروماتوگرافی مایع-مایع [۵۵]، کروماتوگرافی گازی [۵۶] و روش‌های اسپکتروفتومتری [۶۲-۵۷] اشاره کرد. در ادامه تعدادی از روش‌های اسپکتروفتومتری آورده شده است.

در سال ۱۹۷۰ از ۳-هیدروکسی-۱-اورتو-۳-دی فنیل تری آزین (HDPTA^۱) برای تعیین همزمان مس، پالادیم، کبالت، مولیبدن، آهن و نیکل به روش اسپکتروفتومتری استفاده شده است. برای همه این کمپلکس‌ها ماکزیمم جذب بین ۳۹۸ تا ۴۲۲ نانومتر و نسبت مولی کی لیت ها ML₂ گزارش شده است به جز آهن و کبالت که بصورت ML₃ بودند. در همه آن‌ها به جز مولیبدن کمپلکس‌های به رنگ روشن تشکیل شد که براحتی با بنزن قابل استخراج است [۵۷].

در سال ۱۹۷۱ از ۱- (اورتو-کربوکسی فنیل)-۳-هیدروکسی-۳-فنیل تری آزن^۲ به عنوان یک معرف اسپکتروفتومتری برای تعیین همزمان نیکل و پالادیم و مس استفاده شد. ماکزیمم جذب این کمپلکس‌ها به ترتیب در ۴۱۰، ۴۱۰، ۴۰۰ نانومتر گزارش شد و قانون بیر در ناحیه غلظتی ۰/۰۰-۲/۰۰-۰/۲۵۰ میکروگرم بر میلی لیتر نیکل، ۰/۵۰۰-۴/۰۰ میکروگرم بر میلی لیتر پالادیم، ۰/۵۰۰-۴/۰۰

¹. 3-Hydroxy-1,3-Diphenyl Triazine (HDPTA)

². 1-(o-Carboxyphenyl)-3-Hydroxy-3-Phenyltriazene

میکروگرم بر میلی لیتر مس برقرار است. نسبت مولی فلز و معرف برای هر سه فلز ۱:۱ بدست آمد [۵۸].

در سال ۱۹۹۸ یک مشتق جدید اگزازولیدین سنتز شد که به عنوان معرفی برای تعیین همزمان مس و پالادیم با استفاده از اسپکتروفتومتری مشتقی استفاده شد. ۵-ایمینو-۳-پارا-متوکسی فنیل)-۲-متیل اگزازولیدین-۴-تیوان (PMOX)^۱ کمپلکس‌های رنگی با این یون‌های فلزی در محیط مایسلی حاوی ستیل پیریدینیوم برمید تشکیل شده است. طیف مشتقی مرتبه اول این کمپلکس‌ها امکان تعیین همزمان مس و پالادیم به ترتیب در فاصله غلظتی ۰/۲۷۰-۲/۳۵ و ۰/۴۳۰-۴/۲۶ میکروگرم بر میلی لیتر را فراهم کرده است [۵۹].

در سال ۲۰۰۱ یک روش مستقیم اسپکتروفتومتری برای تعیین مقدار مس (II)، پالادیم (II)، و چند کاتیون دیگر پیشنهاد شد. در این روش از سدیم ایزو آمیل زاندا^۲ به عنوان معرف استفاده شد همچنین از سورفکتانت به منظور حلالیت بیشتر استفاده شد. قانون بیر به ترتیب برای مس (II)، پالادیم (II)، در ناحیه غلظتی ۰/۲۰-۳۰/۰، ۳/۰۰-۳۸/۰ میکروگرم بر میلی لیتر برقرار است. ماکزیمم جذب کمپلکس برای مس و پالادیم به ترتیب ۴۱۰ و ۳۶۰ نانومتر و ضریب جذب مولی به ترتیب برای مس و پالادیم $۲/۰۶ \times 10^4$ و $۰/۹۵۰ \times 10^4$ لیتر بر مول. سانتی متر گزارش شده است [۳۷].

در سال ۲۰۰۲ یک روش اسپکتروفتومتری با حساسیت زیاد برای تعیین همزمان مس و پالادیم با استفاده از یک معرف سنتز شده جدید N - دو دسیل - N' - (سدیم-پارا-آمینو-بنزن سولفونات)- تیواوره (DOPT)^۳ پیشنهاد شده است. در حضور این معرف کمپلکس‌های رنگی با ضریب جذب مولی $۱/۵۶ \times 10^5$ لیتر بر مول. سانتی متر برای مس در طول موج ماکزیمم ۳۰۰ نانومتر و ضریب جذب مولی $۷/۴۱ \times 10^4$ لیتر بر مول. سانتی متر برای پالادیم در طول موج ماکزیمم ۲۹۶ نانومتر تشکیل شد [۶۰].

¹. 5-Imino-3-(P-Methoxyphenyl)-2-Methyloxazolidin-4-Thione (PMOX)

². Sodium Isoamylxanthate

³. N-dodecyl-N'-(Sodium p-Amino-Benzenesulfonate)-Thiourea (DOPT)

در سال ۲۰۰۶ از ۳-هیدروکسی بنزالدهید تیو سمی کاربازون^۱ به عنوان معرفی برای تعیین همزمان مس و پالادیم در محیط اسیدی استفاده شده است. کمپلکس سبز مایل به زرد با ضریب جذب مولی $۸/۷۵ \times ۱۰^۳$ لیتر بر مول. سانتی متر برای مس و $۱/۲۵ \times ۱۰^۴$ لیتر بر مول. سانتی متر برای پالادیم ایجاد می شود [۶۱].

در سال ۲۰۰۷ یک روش اسپکتروفتومتری حساس، گزینش پذیر و مقرون به صرفه برای تعیین مقدار خیلی کم مس و پالادیم با (MDTC)^۲ به عنوان معرف پیشنهاد شد. ضریب جذب مولی $Cu(MDTC)_2$ و $Pd(MDTC)_2$ به ترتیب $۲/۴۶۷ \times ۱۰^۴$ و $۲/۹۸۹ \times ۱۰^۴$ لیتر بر مول. سانتی متر می باشد. ناحیه خطی غلظت برای مس $۰/۲۰۰-۱۵/۰$ میکروگرم بر میلی لیتر و برای پالادیم $۰/۱۰۰-۱۰/۰$ میکروگرم بر میلی لیتر است [۶۲].

^۱. 3-Hydroxy Benzaldehyde Thiosemicabazon
^۲. Morpholinedithiocarbamate(MDTC)

فصل دوم:

تئوری

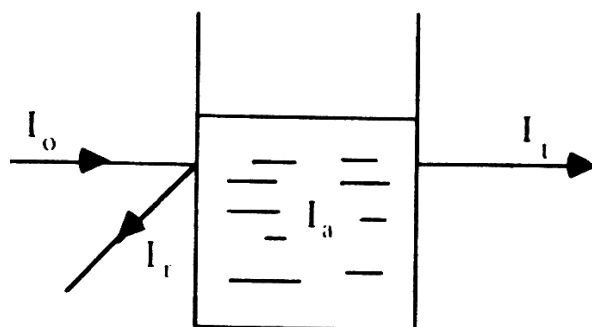
۲-۱-مقدمه [۶۳]

اندازه‌گیری کمی در روش‌های طیف نورسنجی جذبی بدین ترتیب است که یک دسته پرتو نوری تکفام^۱ یعنی نوری که دارای یک فرکانس باشد را به نمونه تابانده و سپس مقدار نور جذب شده توسط محلول اندازه‌گیری می‌شود. به طور کلی تمام روش‌هایی را که در آن‌ها تجزیه کمی بر اساس جذب نور توسط نمونه است جذب سنجی می‌نامند.

۲-۱-۱-قانون کمی جذب سنجی یا قانون بیر-لامبرت^۲

این قانون اساس تجزیه کمی در جذب سنجی را تشکیل می‌دهد. هرگاه یک نور تکفام (دارای یک فرکانس)، به شدت I_0 عمود بر سطح تابش وارد یک محلول همگن و شفاف به ضخامت l و غلظت مولکولی C گردد، قسمتی از آن جذب می‌شود (I_a)، بخشی منعکس می‌گردد (I_r)، (شکل ۲-۱). بنابراین رابطه زیر برقرار است:

$$I_0 = I_r + I_a + I_t \quad (۱-۲)$$



شکل (۱-۲): عبور نور تکفام از محلول همگن

^۱. Monochromatic
^۲. Beer-Lambert Law

I_r مقدار ناچیزی است، این مقدار زمانی که نمونه در سل شیشه‌ای اندازه‌گیری می‌شود برای سطح جدایی شیشه و هوا در حدود ۰.۴٪ است، که می‌توان با به کار بردن محلول شاهد^۱ اثر آن را خنثی نمود. پس خواهیم داشت:

$$I_0 = I_a + I_t \quad (2-2)$$

که در آن I_a مقدار کمی است و اندازه‌گیری مستقیم آن مشکل است در حالی که مقادیر I_0 و I_t به آسانی قابل اندازه‌گیری هستند و از تفاوت این دو مقدار I_a حاصل می‌شود. آنچه عملاً توسط دستگاه‌های اندازه‌گیری نشان داده می‌شود $\log I_0/I_t$ است که با I_a متناسب است و رابطه آن با غلظت به وسیله قانون بیر-لامبرت داده می‌شود.

۲-۱-۲- قانون لامبرت

قانون فوق بدین صورت بیان می‌شود که هرگاه یک دسته پرتو نورانی تکفام با شدت I از یک محلول جاذب شفاف به ضخامت dl عبور نماید، کاهش شدت نور یعنی dI متناسب با شدت نور تابیده در ضخامت محلول (l) است.

$$dI \propto Idl \quad (3-2)$$

$$dI = -K Idl \quad (4-2)$$

K ضریب ثابت و علامت منفی نشان دهنده کم شدن شدت نور است. اگر از رابطه فوق انتگرال بگیریم نتیجه می‌شود:

$$\int_{I_0}^{I_t} \frac{dI}{I} = -K \int_0^l dl \quad (5-2)$$

$$\ln \frac{I_t}{I_0} = -Kl \quad (6-2)$$

^۱. Blank

$$\log \frac{I_t}{I_0} = -\frac{K}{2.3} l \quad (7-2)$$

۲-۱-۳- قانون بیر

بیر ثابت کرد جذب نور توسط اجزای جاذب موجود در یک محلول، نه تنها تابع ضخامت محلول، بلکه تابع غلظت مولکولی نیز است. بنابراین اگر l ثابت باشد و غلظت را دو برابر کنیم همان اثر را خواهد داشت که در غلظت ثابت، l را دو برابر نماییم. پس در هر یک از دو حالت، مقدار $\log I_0/I_t$ دو برابر خواهد شد. بنابراین به همان ترتیب که در مورد قانون لامبرت استدلال شد می توان نوشت:

$$\log \frac{I_t}{I_0} = -\frac{\bar{K}}{2.3} C \quad (8-2)$$

که در آن \bar{K} یک مقدار ثابت است.

از ترکیب دو رابطه (۷-۲) و (۸-۲) رابطه مربوط به قانون بیر-لامبرت حاصل می شود:

$$\log \frac{I_t}{I_0} = -\epsilon l C \quad (9-2)$$

$$\log \frac{I_0}{I_t} = \epsilon l C \quad (10-2)$$

مقدار $\log I_0/I_t$ را با A نمایش می دهند و آن را دانسیته نوری^۱ یا مقدار جذب^۲ می نامند. پس رابطه بیر-لامبرت عبارت است از:

$$A = \epsilon l C \quad (11-2)$$

در رابطه فوق، C غلظت بر حسب مول بر لیتر و l ضخامت سل یا به عبارت دیگر طولی از محلول بر حسب سانتی متر است که نور از آن عبور می کند و ϵ مقداری ثابت به نام ضریب جذب

^۱. Optical Density

^۲. Absorbance

مولی^۱ است. این ضریب نشان دهنده حساسیت اندازه‌گیری است و با افزایش مقدار ϵ حساسیت نیز افزایش می‌یابد. مقدار ϵ به دما، جنس حلال، جسم حل شده و طول موج اندازه‌گیری بستگی دارد.

مقدار $T = \frac{I_t}{I_0}$ را میزان عبور^۲ و صد برابر آن را $T\%$ یا درصد عبور می‌نامند. رابطه A و T به

صورت زیر است:

$$A = -\log T \quad (12-2)$$

برای پیدا کردن رابطه بین A و $T\%$ می‌توان نوشت:

$$T\% = 100 \times \frac{I_t}{I_0} \Rightarrow \frac{I_t}{I_0} = \frac{T\%}{100} \Rightarrow \frac{I_0}{I_t} = \frac{100}{T\%} \quad (13-2)$$

$$A = 2 - \log T\% \quad (14-2)$$

برای یک محلول کاملاً شفاف $A=0$ و $T=1$ است و برای یک محلول کدر $A \rightarrow \infty$ و $T=0$ است.

گالوانومترها در دستگاه‌های اندازه‌گیری جذب نور هم بر حسب A و هم بر حسب T درجه بندی

شده‌اند و هر یک از درجات را می‌توان برای خواندن انتخاب کرد، ولی اندازه‌گیری A معمولتر است.

نمودار A بر حسب غلظت (C) یک خط مستقیم با ضریب زاویه l است، ولی گاهی در اثر

عواملی از خط راست منحرف می‌شود (شکل ۲-۲-الف). نمودار T بر حسب C خط مستقیم نیست و

یک نمودار هذلولی^۳ است (شکل ۲-۲-ب). در اغلب دستگاه‌ها، طیف جذبی نمونه بر روی صفحه

نمایشگر دستگاه ظاهر می‌شود و A و ϵ به سهولت قابل محاسبه است.

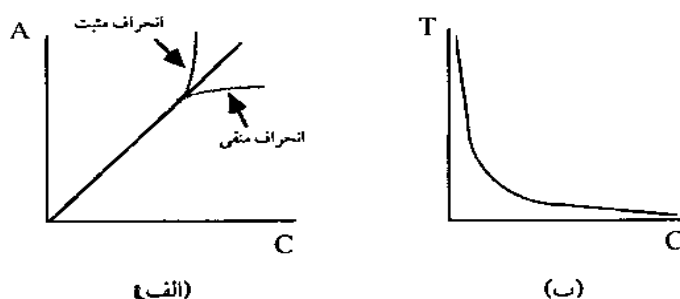
¹. Molar Absorptivity

². Transmittance

³. Hyperbolic

۲-۱-۴- انحرافات از قانون بیر-لامبرت

انحراف^۱ از قانون بیر لامبرت ممکن است در نتیجه سه عامل شیمیایی، فیزیکی و دستگاهی باشد. انحرافات شیمیایی در نتیجه تفکیک^۲، پلیمرشدن یا تجمع^۳، تغییرات مختلف از یک جسم به وجود می‌آید. انحرافات دستگاهی ناشی از آلودگی سل‌ها، تکفام نبودن تابش، خطی نبودن جریان حاصل از آشکارساز با شدت تابش و عدم پایداری منبع تغذیه دستگاه بوجود می‌آید. انحرافات فیزیکی به علت وابستگی ϵ به ضریب شکست محلول می‌باشد.



شکل (۲-۲): انحراف از قانون بیر در نمودار A و T بر حسب C

۲-۱-۵- قانون بیر-لامبرت در سیستم چند جزئی^۴

اگر طول موج اندازه گیری λ باشد، قانون بیر-لامبرت به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$A^\lambda = \epsilon_1 l C_1 + \epsilon_2 l C_2 + \dots = \sum_1^n A_n^\lambda = l \sum_1^n \epsilon_n^\lambda C_n \quad (15-2)$$

در رابطه فوق A^λ ، ϵ_1 ، ϵ_2 ، l ، C_1 ، C_2 ، C_n ، ϵ_n^λ ، به ترتیب مقادیر جذب محلول در طول موج

λ ، ضریب جذب مولی گونه اول محلول، ضریب جذب مولی گونه دوم محلول، ضخامت سل، غلظت

1. Deviation
2. Dissociation
3. Association
4. Multi-Component

گونه اول در محلول، غلظت گونه دوم در محلول، غلظت گونه n ام در محلول، ضریب جذب مولی گونه n ام در طول موج λ می‌باشند و A_n^λ مقدار جذب برای یک محلول که شامل n گونه جاذب نور است که برابر با مجموع جذب های اجزای تشکیل دهنده آن در طول موج λ است. برای مثال محلولی را در نظر بگیرید که دو گونه I و II دارد و هریک از آنها در طول موج ماکسیمم دیگری جذب دارند. برای اندازه‌گیری غلظت هر یک از اجزاء، لازم است که A را در طول موج‌های λ_1 و λ_2 تعیین نمود:

$$A^{\lambda_1} = A_I^{\lambda_1} + A_{II}^{\lambda_1} = \varepsilon_I^{\lambda_1} l C_I + \varepsilon_{II}^{\lambda_1} l C_{II} \quad (16-2)$$

$$A^{\lambda_2} = A_I^{\lambda_2} + A_{II}^{\lambda_2} = \varepsilon_I^{\lambda_2} l C_I + \varepsilon_{II}^{\lambda_2} l C_{II} \quad (17-2)$$

چهار مقدار $\varepsilon_I^{\lambda_1}$ ، $\varepsilon_{II}^{\lambda_1}$ ، $\varepsilon_I^{\lambda_2}$ ، $\varepsilon_{II}^{\lambda_2}$ به ترتیب ضریب جذب مولی گونه I و گونه II در طول موج λ_1 ضریب جذب مولی گونه I و گونه II در طول موج λ_2 را می‌توان با اندازه‌گیری جذب محلول‌های استاندارد I و II در طول موج‌های λ_1 و λ_2 محاسبه نمود.

مقادیر A^{λ_1} و A^{λ_2} توسط آزمایش تعیین می‌شوند و مقدار l نیز معلوم است. بنابراین دو رابطه فوق بصورت دو معادله خطی همزمان هستند که غلظت‌ها از حل آن‌ها بدست می‌آیند. اگر یکی از دو جزء I و II در طول موج ماکزیمم دیگری جذب نداشته باشد، برای مثال $\varepsilon_{II}^{\lambda_1} = 0$ ، اولین معادله به صورت $A^{\lambda_1} = \varepsilon_I^{\lambda_1} l C_I$ در می‌آید که از روی آن می‌توان بطور مستقیم غلظت گونه I را محاسبه آن را در معادله دوم قرار داد.

۲-۱-۶- تجزیه‌های کمی به وسیله اندازه‌گیری‌های جذبی [۶۴]

طیف بینی جذبی یکی از مفیدترین وسایلی است که برای انجام تجزیه‌های کمی در دسترس شیمیدان قرار دارد. مشخصات مهم روش‌های طیف نورسنجی و نورسنجی به قرار زیرند:

۲-۱-۶-۱-کاربرد وسیع

تعداد زیاد و متنوعی از گونه های آلی و معدنی در گستره های ماوراء بنفش و مرئی جذب می کنند و در نتیجه به طور کمی قابل اندازه گیری اند.

۲-۱-۶-۲-حساسیت زیاد

ضرایب جذب مولی در گستره 10^4 تا 4×10^4 ، برای کمپلکس های انتقال بار گونه های معدنی، عادی اند. بنابراین تجزیه در گستره غلظت های 10^{-4} تا 10^{-5} مولار معمولی است.

۲-۱-۶-۳-گزینش پذیری متوسط تا زیاد

با انتخاب عاقلانه شرایط، می توان ناحیه ای از طول موج را مشخص کرد که در آن تنها جزء مورد اندازه گیری در نمونه، جزء جاذب باشد. مضافاً هر کجا که همپوشانی نوارهای جذبی اتفاق می افتد، بعضی مواقع تصحیح بر اساس اندازه گیری های اضافی در طول موج های دیگر، ممکن می شود. در نتیجه مرحله جداسازی می تواند حذف گردد.

۲-۱-۶-۴-صحت خوب

برای یک روش طیف نورسنجی یا نورسنجی نوعی، خطای نسبی در اندازه گیری های غلظتی، در گستره ۱ تا ۳ درصد قرار می گیرد.

۲-۱-۶-۵-آسانی و راحتی

اندازه گیری های طیف نورسنجی یا نورسنجی به آسانی و به سرعت با دستگاه های نوین انجام پذیرند.

۲-۲- تعیین نسبت لیگاند به فلز در یک کمپلکس [۶۵ و ۶۴]

چون ترکیبات آلی-فلزی بطور کلی در نواحی مرئی و ماوراء بنفش جذب انتخابی نشان می‌دهند، این خاصیت برای تعیین ترکیب و ثابت پایداری آن‌ها به کرات بکار برده می‌شود. نسبت ترکیب اجزاء در یک کمپلکس پایدار را می‌توان توسط یکی از تکنیک‌های زیر تعیین نمود.

۲-۲-۱- روش تغییر نسبت مولی^۱:

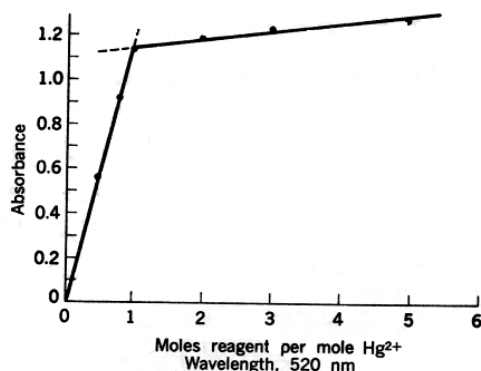
روش تغییر نسبت مولی توسط یو^۲ و جونز^۳ معرفی شده است. در روش تغییرات نسبت مولی، مقادیر جذب برای یک سری از محلول‌هایی که دارای مقادیر متغییر از یک جزء و مقدار ثابت از جزء دیگر می‌باشند اندازه‌گیری می‌شود و منحنی حاصل از مقادیر جذب بر حسب نسبت مول‌های لیگاند به فلز ترسیم می‌گردد. این منحنی از مرکز مختصات به صورت خط مستقیم شروع شده و تا جایی که مقادیر اکی والان اجزاء با یکدیگر ترکیب شده‌اند ادامه داشته و از آن پس به صورت افقی در می‌آید زیرا تمامی یکی از اجزاء در ترکیب مصرف شده و افزایش مقادیر اضافی جزء دیگر، کمپلکس جاذبی بوجود نخواهد آورد. اگر جزء اضافی خود دارای قدرت جذب در همان طول موج باشد منحنی حاصل پس از نقطه اکی- والان شیب مثبتی را نشان می‌دهد که دارای اندازه شیب کمتری نسبت به نقاط قبل از نقطه اکی والان خواهد بود.

شکل (۲-۳) نتیجه چنین آزمایشی را با بدست آوردن کمپلکس دی فنیل کاربازون با یون مرکوریک نشان می‌دهد [۶۵]. بر اساس این نمودار، نسبت لیگاند دی فنیل کاربازون به یون جیوه (II)، ۱ به ۱ است.

¹. Mole Ratio Method

². Yoe

³. Jones



شکل (۲-۳): منحنی مربوط به روش نسبت مولی برای کمپلکس دی فنیل کاربازون با یون مرکوریک

۲-۲-۲-۲ روش تغییرات پیوسته^۱:

روش تغییرات پیوسته که به جاب^۲ نسبت داده می‌شود و توسط وسبرگ^۳ و کوپر^۴ تغییراتی یافته است. روش تغییرات پیوسته نیاز به یک سری از محلول‌هایی با غلظت‌های متفاوت از دو جزء ترکیب شونده دارد بطوری که مجموعه این غلظت‌ها ثابت باشد. اختلاف بین شدت جذب اندازه‌گیری شده و شدت جذب محاسبه شده برای اجزاء مخلوط شده با این فرض که هیچ نوع فعل و انفعالی بین آن دو انجام نشده است نسبت به جزء مولی^۵ رسم می‌گردد. منحنی حاصل دارای یک ماکزیمم یا مینیمم در جزء مولی مربوط به کمپلکس خواهد بود.

مشخص بودن انحنای منحنی‌ها در نقطه تشکیل کمپلکس برای دو روش تشخیص کمپلکس بستگی به میزان ثابت پایداری کمپلکس دارد. اغلب درجه انحناء وسیله مناسبی برای اندازه‌گیری این ثابت بدست می‌دهد. در ادامه این روش به طور کامل توضیح داده می‌شود.

در این روش دو محلول با غلظت‌های یکسان از فلز (M) و لیگاند (L) تهیه کرده و حجم‌های متفاوتی از این دو محلول فلز V_M و لیگاند V_L را مخلوط کرده بطوری که حجم کل مقدار ثابتی بماند.

$$V_M + V_L = \text{Constant} \quad (۲-۱۸)$$

^۱. Continues Variation

^۲. Job

^۳. Vasburgh

^۴. Copper

^۵. Mole Fraction

سپس جذب این محلول‌ها در طول موج مناسب اندازه گیری می‌شود و تغییرات جذب را بر اساس جزء مولی فلز یا لیگاند ترسیم می‌شود. به سادگی اثبات می‌شود که جزء مولی همان جزء حجمی می‌باشد (۲-۱۹).

$$\text{تعداد کل مولهای فلز و لیگاند/تعداد مولهای فلز} = X_M = \text{جزء مولی فلز} = \frac{V_M M}{V_M M + V_L L} = \frac{V_M M}{V_M M + V_L M} = \frac{V_M}{V_M + V_L}$$

M و L به ترتیب غلظت مولار تجزیه ای فلز و لیگاند هستند. در رابطه فوق با توجه به برابر بودن M و L به جای L، M جایگزین شده و در نهایت M از صورت و مخرج کسر ساده شده است پس در نهایت داریم:

$$X_M = \frac{V_M}{V_{Total}} \quad (2-20)$$

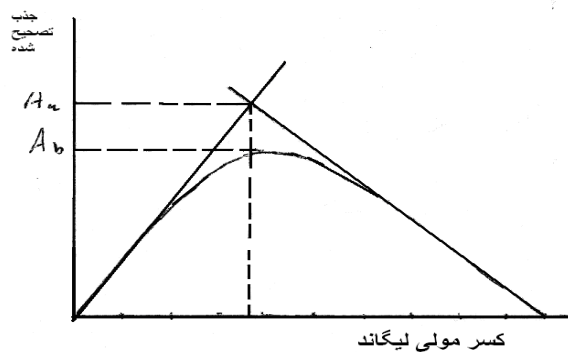
فرض می‌کنیم فلز و لیگاند هیچ کدام به تنهایی در طول موج انتخابی جذب نداشته باشند و تنها کمپلکس جذب داشته باشد در اینصورت:

$$\varepsilon_L = \varepsilon_M = 0 \text{ و } \varepsilon_{ML_n} \neq 0 \quad (2-21)$$

واکنش انجام شده در حالت کلی عبارت است از:



اگر منحنی (شکل ۲-۴) ترسیم شود:



شکل (۲-۴): منحنی روش تغییرات پیوسته

از جذب (یعنی A_a) و کسر مولی لیگاند در محل تقاطع حاصل از امتداد دو ساق منحنی می‌توان دو کمیت نسبت لیگاند به فلز و ثابت تشکیل کمپلکس را بدست آورد. با توجه به شکل (۲-۴) دو کمیت قابل محاسبه است:

۱- می‌توان اثبات کرد که در ماکزیمم منحنی نسبت لیگاند به فلز از رابطه زیر محاسبه می‌شود [۶۶].

$$\frac{n}{m} = \frac{X_L}{X_M} = \frac{X_L}{(1 - X_L)} \quad (۲۳-۲)$$

۲- می‌توان ثابت کرد که K_f از این رابطه محاسبه می‌شود:

$$K_f = \frac{A_b / A_a}{\left(1 - \frac{A_b}{A_a}\right) \left(X_L L - n X_M M \frac{A_b}{A_a}\right)^n} \quad (۲۴-۲)$$

۲-۲-۳- اثبات رابطه (۲۳-۲) در حالتی که $m=1$ می‌باشد:

اگر کسر مولی لیگاند برابر X باشد و غلظت مولار تجزیه‌ای آن برابر با aX و غلظت تجزیه‌ای مولار فلز برابر $a(1-X)$ باشد:



قبل از انجام واکنش غلظت‌های تجزیه‌ای مولار ML_n ، l ، M به ترتیب 0 ، aX ، $a(1-X)$ می‌باشد و بعد از واکنش، غلظت‌های تعادلی آن‌ها به ترتیب C_3 ، $aX - nC_3$ ، $a(1-X) - C_3$ می‌باشد.

$$C_1 = [a(1-X) - C_3] \quad (26-2)$$

$$C_2 = [aX - nC_3] \quad (27-2)$$

$$C_3 = \text{غلظت تعادلی کمپلکس} \quad (28-2)$$

با استفاده از معادلات (26-2) و (27-2) و (28-2) داریم:

$$K_f = \frac{C_3}{C_1 C_2^n} \rightarrow C_3 = K_f C_1 C_2^n \quad (29-2)$$

اگر $\varepsilon_L = \varepsilon_M = 0$ و اگر جذب C_3 یعنی $(A = \varepsilon b C_3)$ را بر حسب X_L رسم کنیم در ماکزیمم

منحنی داریم:

$$\frac{dA}{dX} = 0 \Rightarrow \frac{dA}{dX} = \frac{d(\varepsilon b C_3)}{dX} = \frac{dC_3}{dX} = 0$$

$$\frac{dA}{dX} = \frac{dC_3}{dX} = 0 \quad (30-2)$$

اگر از روابط (26-2)، (27-2)، (29-2) نسبت به X مشتق بگیریم خواهیم داشت:

$$(26-2) \Rightarrow \frac{dC_1}{dX} = -a - \frac{dC_3}{dX} = -a - 0 = -a \quad (31-2)$$

$$(27-2) \Rightarrow \frac{dC_2}{dX} = a - n \frac{dC_3}{dX} = a - 0 = a \quad (32-2)$$

$$(29-2) \Rightarrow \frac{dC_3}{dX} = K_f \left[C_2^n \frac{dC_1}{dX} + n C_1 C_2^{n-1} \frac{dC_2}{dX} \right] \quad (33-2)$$

اگر در رابطه (33-2) مقادیر مساوی از رابطه‌های (31-2)، (32-2)، (30-2) قرار دهیم خواهیم داشت:

$$0 = C_2^n (-a) + n C_1 C_2^{n-1} (a) \Rightarrow a C_2^n = a n C_1 C_2^{n-1} \Rightarrow C_2 C_2^{n-1} = n C_1 C_2^{n-1} \Rightarrow$$

$$C_2 = nC_1 \quad (34-2)$$

اگر رابطه (۲۶-۲)، (۲۷-۲) را در رابطه (۳۴-۲) جایگذاری کنیم خواهیم داشت:

$$aX - nC_3 = n[a(1-X) - C_3] \Rightarrow n = \frac{X_L}{1-X_L} \quad (35-2)$$

۲-۲-۴-اثبات (۲۴-۲) رابطه K_f در حالتی که $m=1$ است:

$$M + nL \Leftrightarrow ML_n \quad K_f = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n} \quad (36-2)$$

باید غلظت‌های تعادلی لیگاند، فلز و کمپلکس را بر حسب کمیت‌های معلوم A_a ، A_b ، X و غلظت‌های تجزیه‌ای لیگاند و M (یعنی a) حساب کرده، جایگزین کنیم، همه کمیت‌های اخیر معلومند و K_f قابل محاسبه است.

اگر واکنش لیگاند با فلز ۱۰۰٪ کامل باشد یعنی تمام فلز به کمپلکس تبدیل گردد در این صورت

جذب A_a خواهد بود. اگر واکنش تعادلی باشد، جذب A_b است. بنابراین:

$$A_a = \varepsilon b C_{ML_n} \quad (37-2) \quad \text{اگر واکنش کامل باشد داریم:}$$

$$A_b = \varepsilon b [ML_n] \quad (38-2) \quad \text{اگر واکنش تعادلی باشد داریم:}$$

از تقسیم رابطه (۳۸-۲) بر (۳۷-۲) خواهیم داشت:

$$[ML_n] = \frac{A_b}{A_a} C_{ML_n} \quad (39-2)$$

$$C_{ML_n} = \frac{V_M M}{V_{Total}} = X_M M = a(1-X_L) \quad (40-2)$$

با جایگزین کردن (۴۰-۲) در (۳۹-۲) خواهیم داشت:

$$[ML_n] = \frac{A_b}{A_a} a(1-X_L) \quad (41-2)$$

از طرفی داریم:

$$C_M = [M] + [ML_n] \quad (42-2)$$

$$C_M = \frac{V_M M}{V_{Total}} = C_{ML_n} \quad (43-2)$$

از رابطه (42-2) و (43-2) داریم:

$$[M] = \frac{V_M M}{V_{Total}} - [ML_n] \quad (44-2)$$

اگر روابط (40-2)، (41-2) را در رابطه (44-2) قرار دهیم خواهیم داشت:

$$[M] = a(1 - X_L) - \frac{A_b}{A_a} a(1 - X_L) \quad (45-2)$$

$$[M] = a(1 - X_L) \left(1 - \frac{A_b}{A_a}\right) \quad (46-2)$$

از طرفی داریم:

$$C_L = [L] + n[ML_n] \quad (47-2)$$

$$C_L = \frac{V_L M}{V_{Total}} = X_L M = aX_L \quad (48-2)$$

با استفاده از روابط (47-2) و (48-2) رابطه زیر بدست می‌آید:

$$[L] = aX_L - n[ML_n] \quad (49-2)$$

اگر رابطه (41-2) را در (49-2) جایگزین کنیم خواهیم داشت:

$$[L] = aX_L - n \frac{A_b}{A_a} (1 - X_L) \Rightarrow [L] = a \left[X_L - n \frac{A_b}{A_a} (1 - X_L) \right] \quad (50-2)$$

اگر مقادیر از رابطه (41-2)، (46-2) و (50-2) در رابطه K_f قرار دهیم خواهیم داشت:

$$K_f = \frac{\frac{A_b}{A_a}(1-X_L)a}{a(1-X_L)\left(1-\frac{A_b}{A_a}\right)\left\{a\left[X_L-n(1-X_L)\frac{A_b}{A_a}\right]\right\}^n} \quad (51-2)$$

که با ساده شدن عبارت $a(1-X_L)$ از صورت و مخرج کسر خواهیم داشت:

$$K_f = \frac{\frac{A_b}{A_a}(1-X_L)}{\left(1-\frac{A_b}{A_a}\right)\left\{a\left[X_L-n(1-X_L)\frac{A_b}{A_a}\right]\right\}^n} \quad (52-2)$$

در رابطه فوق از روی منحنی جذب بر حسب X_L می توان X_L ، n ، A_a ، A_b را بدست آورد. a هم که غلظت تجزیه‌ای لیگاند یا فلز است، بنابراین K_f قابل محاسبه است.

۲-۲-۵-روش رسم نمودار:

جذب بدست آمده مجموع جذب کمپلکس، لیگاند و فلز خواهد بود یعنی:

$$A = A_{Mesur} = (\varepsilon_1 C_1 + \varepsilon_2 C_2 + \varepsilon_3 C_3) b \quad (53-2)$$

جذب فلز و لیگاند قبل از انجام واکنش عبارتند از:

$$A_{M+L} = [\varepsilon_1 a(1-X_L) + \varepsilon_2 a X_L] b \quad (54-2)$$

$$\text{غلظت تجزیه‌ای فلز} = \frac{V_M M}{V_{Total}} = X_M M = a(1-X_L) \quad (55-2)$$

$$\text{غلظت تجزیه‌ای لیگاند} = \frac{V_L M}{V_{Total}} = X_L M = a X_L \quad (56-2)$$

جذبی که روی منحنی برده می‌شود باید جذب خالص باشد یعنی باید رابطه (۲-۵۳) را از رابطه (۲-۵۴)

(۵۴) کم شود در اینصورت داریم:

$$A = Y = A_{Measure} - A_{M+L} \quad (57-2)$$

$$Y = A_{Measure} - [\varepsilon_1 a(1 - X) + \varepsilon_2 aX]b \quad (58-2)$$

برای تک تک محلول‌ها $A_{Measure}$ را یادداشت می‌کنیم و X_L را محاسبه می‌کنیم سپس A_{M+L} را برای محلول خالص فلز و لیگاند بدست می‌آوریم. سپس Y را بدست آورده و بر حسب X_L رسم می‌کنیم. از آنجا می‌توان X_L ، η ، A_a ، A_b را بدست آورد و با جایگزین کردن آن‌ها در رابطه K_f مقدار آن بدست می‌آید.

۲-۲-۶- روش نسبت ضریب زاویه یا نسبت شیبی^۱: [۶۴]

این روش بیشتر برای تعیین فرمول کمپلکس‌هایی به کار می‌رود که بطور ضعیفی تشکیل می‌شوند و در حضور مازاد یکی از واکنشگرها واکنش تشکیل کمپلکس به سمت کامل شدن پیش می‌رود:



در حضور فلز مازاد، غلظت کمپلکس با غلظت لیگاند تعیین می‌شود:

$$[M_m L_l] = \frac{C_L}{l} \quad (60-2)$$

در این حالت جذب در طول موج ماکزیمم برابر:

$$A_L = \varepsilon b \frac{C_L}{l} \quad (61-2)$$

در حضور لیگاند مازاد، M واکنش دهنده محدود کننده است، بنابراین داریم:

$$[M_m L_l] = \frac{C_M}{m} \quad (62-2)$$

و مقدار جذب از رابطه زیر بدست می‌آید:

$$A_M = \varepsilon b \frac{C_M}{m} \quad (63-2)$$

^۱. Slope Ratio Method

از تقسیم رابطه (۲-۶۳) به رابطه (۲-۶۱) نسبت های استوکیومتری بدست می آید.

$$\frac{A_M}{A_L} = \frac{C_M l}{C_L m} \Rightarrow \frac{A_M C_L}{A_L C_M} = \frac{l}{m} \quad (۲-۶۴)$$

۲-۳- روش افزایش استاندارد نقطه اچ [۶۷]

در شیمی تجزیه کالیبراسیون فرآیندی است که پاسخ (سیگنال) را به خاصیت آنالیت مورد نظر (معمولا غلظت آن) بصورت یک رابطه ریاضی مربوط می سازد. هر فرآیند کالیبراسیون به دو مرحله مجزای کالیبراسیون (مدل سازی) و پیش بینی^۱ تقسیم بندی می شود. در مرحله کالیبراسیون، در چند غلظت از محلول های استاندارد آنالیت، پاسخ اندازه گیری می شود. سپس مدلی بر اساس ارتباط بین پاسخ و غلظت آنالیت (و یا بر عکس) ساخته می شود. در مرحله پیش بینی، مدل ساخته شده مورد ارزیابی قرار گرفته و در صورت نیاز تغییراتی در آن ایجاد می شود و سپس با اندازه گیری پاسخ برای نمونه مجهول، غلظت آنالیت در آن بر اساس مدل انتخابی تعیین می گردد. روش های کالیبراسیون را می توان به دو بخش تقسیم کرد:

۱- کالیبراسیون یک متغیره

۲- کالیبراسیون چند متغیره

در کالیبراسیون یک متغیره، تنها یک متغیر وابسته و یک متغیر مستقل وجود دارد. بهترین نمونه آن استفاده از قانون بیر در اندازه گیری غلظت گونه ها به روش اسپکتروفتومتری جذب مولکولی است. روش های یک متغیره در صورتی که نمونه بسیار ساده بوده و عاری از هر گونه مزاحمت باشد مورد استفاده قرار می گیرند. بنابراین استفاده از کالیبراسیون یک متغیره نیازمند انتخاب روش هایی با گزینش پذیری بالا می باشد. همچنین جهت اعمال این روش ها باید از سیستم مورد آنالیز شناخت کافی داشت. در صورت عدم وجود روش های گزینش پذیر، با استفاده از کالیبراسیون چند متغیره می توان یک گونه را در حضور گونه های مزاحم یا چند آنالیت را در کنار یگدیگر و بدون

^۱. Prediction

جداسازی آنالیز کرد. بارزترین مثال در این زمینه، اندازه گیری اسپکتروفتومتری چند گونه در مخلوط بر پایه اندازه گیری جذب در چندین طول موج انتخابی (حداقل برابر تعداد گونه ها و در طول موج های مناسب) طبق قانون بیر می باشد. برخی از روش های کالیبراسیون چند متغیره مانند روش های کالیبراسیون حداقل مربعات کلاسیک^۱، رگرسیون جزء اصلی^۲ (PCR) و حداقل مربعات جزئی^۳ (PLS) برای اندازه گیری های همزمان ارائه شده اند. هر چند این روش ها با استفاده از کمومتریکس نتایجی با دقت و صحت بالا ایجاد می کنند ولی به علت اینکه این روش ها تمام طیف می باشند و در اکثر موارد، طول موج های انتخابی (تعداد متغیرهای مستقل) بسیار بیشتر از تعداد اجزاء موجود در نمونه می باشد، لذا این روش ها نیاز به انجام محاسبات طولانی دارند که بدون استفاده از یک نرم افزار مناسب امکان پذیر نمی باشد.

یکی دیگر روش های کالیبراسیون چند متغیره، روش افزایش استاندارد نقطه اچ می باشد. در این روش بر خلاف سایر روش های کالیبراسیون چند متغیره ذکر شده در بالا، بسادگی می توان با اندازه گیری جذب مخلوط دو جزئی در دو طول موج مناسب و بدون نیاز به انجام محاسبات طولانی و پیچیده غلظت اجزاء را در مخلوط بدست آورد، بنابراین روش افزایش استاندارد نقطه اچ بسیار ساده می باشد.

زمانی از روش افزایش استاندارد استفاده می شود که نتوان یک محلول شاهد مشابه با محلول شاهد نمونه حقیقی تهیه کرد، یعنی نمی توان محلول استاندارد ساخت که شاهد آن مشابه شاهد نمونه باشد. در این حالت، اغلب حجم های متفاوت و کوچک از محلول استاندارد به حجم های معین نمونه اصلی اضافه می شود بطوری که تغییر حجمی مشاهده نشود. چون تغییر حجمی صورت نمی گیرد بنابراین بافت ها در کلیه نمونه ها یکسان می شود و اثر مزاحمت بافت روی آنالیت در همه نمونه ها

¹. Classical Least Squares

². Principle Component Regression

³. Partial Least Squares

یکسان شده و از بین می‌رود [۶۸]. بنابراین روش افزایش استاندارد می‌تواند خطاهای ناشی از بافت را برطرف کند، اما نمی‌تواند خطاهای ناشی از اجزای دیگر سیستم را برطرف نماید [۶۹].

روش افزایش استاندارد نقطه اچ در سال ۱۹۸۸، ارائه گردید که بر پایه اصل اسپکتروفتومتری دو طول موجی و روش افزایش استاندارد می‌باشد. مهمترین مزیت روش افزایش استاندارد نقطه اچ آن است که می‌تواند خطاهای ناشی از حضور یک واکنشگر شاهد و مزاحم را بر طرف نماید [۶۹]. این روش خطای غیر قابل اصلاح ایجاد شده در اثر حضور یک مزاحمت مستقیم را به یک خطای سیستماتیک ثابت قابل اصلاح تبدیل می‌کند. با این روش امکان اندازه‌گیری دو گونه که طیف‌های آن‌ها به مقدار زیادی یا حتی به طور کامل همپوشانی دارند، فراهم می‌شود. با روش افزایش استاندارد نقطه اچ با یک سری منحنی کالیبراسیون می‌توان غلظت دو گونه (آنالیت و مزاحم) را بطور همزمان تعیین کرد [۷۰].

با این روش می‌توان خطاهای ثابت و متناسب ایجاد شده بوسیله بافت نمونه را بطور مستقیم تصحیح کرد. برای انجام این کار باید در دو طول موج کار کرد بطوری که در آن دو طول موج سیگنال تجزیه‌ای حاصل از یکی از گونه‌ها (X) ثابت باشد و برای گونه دیگر (Y) تا حد ممکن متفاوت باشد. با رسم سیگنال تجزیه‌ای اندازه‌گیری شده در دو طول موج بر حسب غلظت اضافه شده روی یک نمودار، دو خط راست بدست می‌آید که یک نقطه مشترک با مختصات $(-C_H, A_H)$ دارند، که $-C_H$ غلظت گونه X در مجهول و A_H سیگنال تجزیه‌ای ناشی از گونه Y است [۷۱]. در زیر تئوری روش افزایش استاندارد نقطه اچ آورده شده است [۷۲].

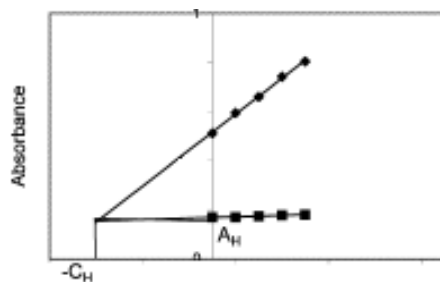
یک محلول حاوی آنالیت X و مزاحم Y در نظر می‌گیریم. دو طول موج λ_1 و λ_2 را انتخاب می‌کنیم (شرایط انتخاب طول موج بعداً شرح داده خواهد شد). سپس مقدار معلومی از X به طور متوالی به مخلوط اضافه کرده و جذب حاصله در دو طول موج اندازه‌گیری می‌شود:

$$A_{(1)} = b_0 + b + M_1 C \quad (65-2)$$

$$A_{(2)} = A_0 + A' + M_2 C \quad (66-2)$$

که در آن b_0 و A_0 ، سیگنال‌های تجزیه‌ای اصلی گونه X در طول موج‌های به ترتیب λ_1 و λ_2 می‌باشند ($A_0 \neq b_0$). A' و b سیگنال‌های تجزیه‌ای گونه Y در λ_1 و λ_2 هستند. M_1 و M_2 شیب‌های خطوط کالیبراسیون افزایش استاندارد در λ_1 و λ_2 هستند و C غلظت گونه افزوده شده (X) می‌باشد.

اگر مقادیر جذب اندازه‌گیری شده در دو طول موج λ_1 و λ_2 بر حسب غلظت X اضافه شده روی یک نمودار رسم گردد، دو خط راست بدست می‌آید که در یک نقطه مشترک H با مختصات $(-C_H, A_H)$ یکدیگر را قطع می‌کنند. (شکل (۲-۵))



شکل (۲-۵): نمایش گرافیکی روش افزایش استاندارد نقطه اچ

در نقطه H می‌توان نوشت: $A_1 = A_2 = A_H$ پس می‌توان نوشت:

$$b_0 + b + M_1(-C_H) = A_0 + A' + M_2(-C_H) \quad (67-2)$$

$$-C_H = \frac{(A_0 - b_0) + (A' - b)}{M_1 - M_2} \quad (68-2)$$

با توجه به معادله (۲-۶۸) نتیجه می‌شود که اگر Y یک گونه مزاحم مشخص باشد و سیگنال تجزیه‌ای Y (یعنی b در λ_1 و A' در λ_2) با افزایش‌های آنالیت X تغییر نکند در این صورت $A'=b$ بوده و برابر مقدار ثابتی است. پس می‌توان نوشت:

$$-C_H = \frac{A_0 - b_0}{M_1 - M_2} \quad (۶۹-۲)$$

چون $-C_H$ فقط به متغیرهای مربوط به آنالیت وابسته است بنابراین $C_H = C_X$ می باشد. اگر مقدار $-C_H$ را در معادله (۶۵-۲) قرار گیرد خواهیم داشت:

$$A_H = b_0 + b + M_1(-C_H) \quad (۷۰-۲)$$

با توجه به معادله (۶۹-۲) می توان نوشت :

$$b_0 = M_1 C_H \quad (۷۱-۲)$$

اگر معادله (۷۱-۲) در معادله (۷۰-۲) قرار داده شود، خواهیم داشت:

$$A_H = b \quad (۷۲-۲)$$

اگر مقدار $-C_H$ در معادله (۶۶-۲) قرار داده شود، خواهیم داشت:

$$A_H = A_0 + A' + M_2(-C_H) \quad (۷۳-۲)$$

با توجه به معادله (۶۹-۲) می توان نوشت:

$$A_0 = M_2 C_H \quad (۷۴-۲)$$

اگر معادله (۷۴-۲) در معادله (۷۳-۲) قرار داده شود، خواهیم داشت:

$$A_H = A' \quad (۷۵-۲)$$

همان گونه که قبلا اشاره شد A' و b سیگنال‌های تجزیه‌ای Y به ترتیب در λ_1 و λ_2 هستند.

بنابراین A_H فقط به سیگنال Y در طول موج‌های انتخابی بستگی دارد.

برای تعیین غلظت گونه مزاحم Y می توان یکی از دو کار زیر را انجام داد:

الف) در این حالت فرض می کنیم که Y (که قبلا به عنوان مزاحم در نظر گرفته شده بود) آنالیت است

و X گونه مزاحم است لذا با انتخاب طول موج‌های جدید، روش افزایش استاندارد نقطه اچ را برای

گونه Y انجام می دهیم در حالی که غلظت X ثابت است.

ب) از A_H استفاده می‌کنیم که در این صورت بایستی با استفاده از محلول‌های استاندارد Y ، یک منحنی کالیبراسیون از رسم A_H بر حسب غلظت Y تهیه گردد.

در انتخاب طول موج‌های دو گانه λ_1 و λ_2 باید اصول زیر در نظر گرفته شوند:

- در این طول موج‌های انتخاب شده سیگنال‌های آنالیت باید رابطه خطی با غلظت‌ها داشته باشد.
- باید جذب‌های مزاحم در دو طول موج یکسان باشد.
- سیگنال تجزیه‌ای بدست آمده از یک مخلوط شامل آنالیت و مزاحم باید برابر جمع سیگنال هر جزء به تنهایی باشد.
- اختلاف شیب‌های دو خط در دو طول موج انتخابی تا حد ممکن بزرگ باشد تا صحت و حساسیت بیشتر شود [۷۳].

فصل سوم:

بخش تجربی

۱-۳- اندازه گیری اسپکتروفتومتری پالادیم با استفاده از ۱-(۲-تيازوليل آزو)-۲-نفتل^۱

همان طور که در بخش مروری بر کارهای انجام شده ملاحظه گردید، تعداد محدودی روش اسپکتروفتومتری برای اندازه گیری پالادیم ارائه شده است که این روش ها حساسیت کمی دارند [۷۴ و ۳۷]، یا دارای حد تشخیص بالا [۷۴ و ۷۵ و ۷۶ و ۷۷] و وقت گیر [۳۵ و ۳۸ و ۳۹] هستند. در این پایان نامه یک روش اسپکتروفتومتری سریع با گزینش پذیری بالا برای اندازه گیری پالادیم ارائه شده است.

۱-۱-۳- مواد شیمیایی مورد نیاز

کلیه مواد مورد استفاده در این پروژه دارای خلوص تجزیه‌ای بوده که این مواد همراه با فرمول شیمیایی و نام شرکت سازنده آن‌ها در جدول (۱-۳) آورده شده است.

جدول (۱-۳): مواد شیمیایی مورد استفاده

شرکت	فرمول	ماده
مرک ^۲	HCl	هیدروکلریک اسید
مرک	C ₂ H ₆ O	اتانول
مرک	CH ₃ (CH ₂) ₁₁ OSO ₃ Na	سدیم دو دسیل سولفات (SDS)
مرک	KHC ₈ H ₄ O ₄	پتاسیم هیدروژن فتالات
فلوکا ^۳	C ₁₃ H ₉ N ₃ SO	۱-(۲-تيازوليل آزو)-۲-نفتل (TAN)
مرک	Pd(NO ₃) ₂	محلول پالادیم استاندارد ۱۰/۰۰۰ µg/mL

۱-۲-۳- تهیه محلول‌های مورد استفاده

در تهیه محلول‌ها از آب دو بار تقطیر استفاده شده است.

-محلول ۱۰/۰٪(w/v) سدیم دو دسیل سولفات (SDS) از حل کردن ۱۰/۰۰ گرم SDS در یک

¹. 1-(2-ThiazolylAzo)-2-Naphtol

². Merck

³. Fluka

بالن حجمی ۱۰۰ میلی لیتر و رقیق کردن آن تا خط نشانه با آب دو بار تقطیر بدست آمد.
-محللول^۴ ۵/۸۷×۱۰^{-۴} مولار ۱- (۲-تیازولیل آزو)-۲-نفتل از حل کردن ۰/۰۱۵۰ گرم از این ماده در ۱۰۰ میلی لیتر اتانول بدست آمد.

-محللول‌های استاندارد پالادیم(II) از رقیق کردن محللول استاندارد ۱۰۰۰۰ میکروگرم بر میلی لیتر پالادیم به طور روزانه تهیه گردید.

-محللول بافر فتالاتی با pH=۲/۲۰ از مخلوط کردن محللول‌های ۰/۲۰۰ مولار پتاسیم هیدروژن فتالات و محللول ۰/۱۰۰ نرمال هیدروکلریک اسید و تنظیم pH محللول به کمک pH-متر تهیه شد [۷۸].

برای بررسی مزاحمت سایر یون‌ها، محللول‌های لازم از حل کردن مقادیر مناسب از نمک‌های نیترات، سولفات، سدیم، پتاسیم در آب و یا اسید تهیه شدند.

۳-۱-۳- دستگاه‌های مورد استفاده

برای ثبت طیف محللول‌ها در ناحیه مرئی از یک اسپکتروفوتومتر شیمادزو^۱ مدل UV-160 مجهز به یک جفت سل شیشه‌ای ۱/۰ سانتی متری و برای اندازه‌گیری‌های pH از دستگاه pH-متر متراهم^۲ مدل ۷۴۴ مجهز به یک الکتروود مرکب شیشه-کالومل (۳/۰۰ مولار) استفاده شد.

۳-۱-۴- طیف جذبی

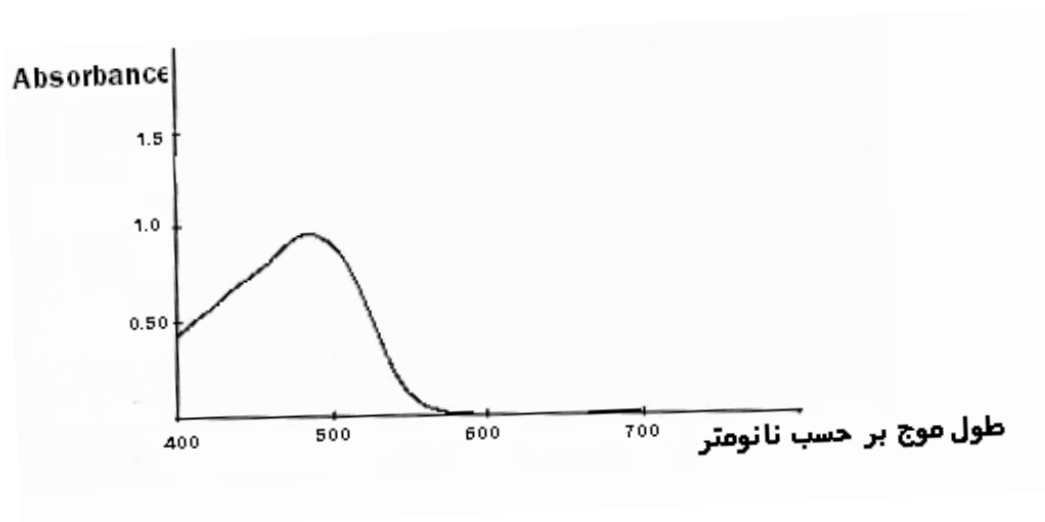
برای ثبت طیف‌های جذبی نمونه به طریق زیر عمل شد:

به یک بالن حجمی ۱۰ میلی لیتری، ۲/۰ میلی لیتر محللول (w/v) ۱۰/۰٪ SDS، ۱/۰ میلی لیتر محللول^۴ ۵/۸۷×۱۰^{-۴} مولار TAN، مقادیر مختلف محللول پالادیم (۱۰/۰ تا ۴۰/۰ میکروگرم) و در نهایت ۲/۰ میلی لیتر محللول بافر فتالاتی با pH=۲/۲۰ اضافه گردید. پس از به حجم رساندن بالن حجمی با

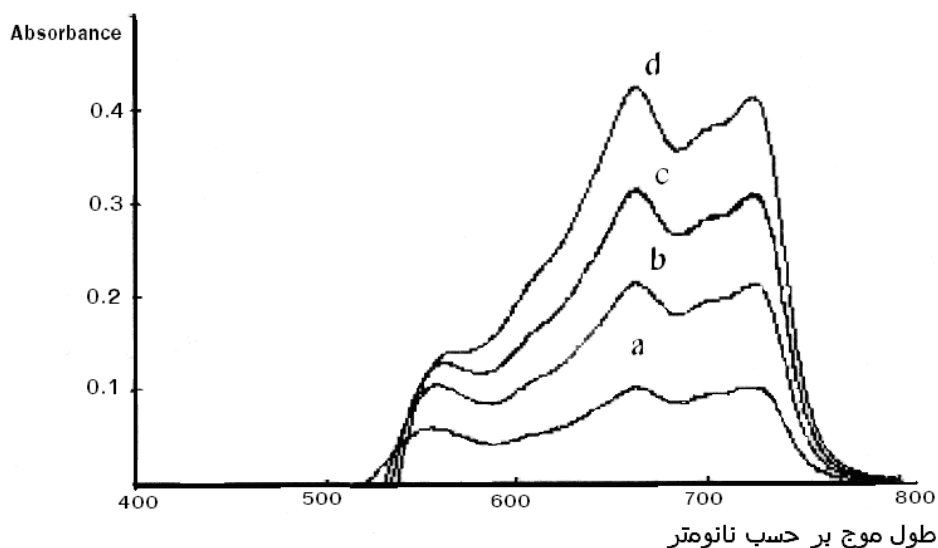
^۱. Shimadzo

^۲. Metrohm

آب مقطر و یکنواخت کردن آن، قسمتی از محلول به سل دستگاه اسپکتروفتومتر منتقل شد و طیف آن ها نسبت به محلول شاهد در گستره طول موجی ۴۰۰-۸۰۰ نانومتر ثبت گردید (شکل ۳-۲-۳ تا d). ماکزیمم جذب کمپلکس Pd-TAN در طول موج های ۶۶۲ نانومتر و ۷۲۴ نانومتر می باشد. برای تهیه محلول شاهد مانند روش فوق عمل کرده با این تفاوت که به محلول شاهد محلول پالادیم اضافه نمی شود. طیف جذبی محلول شاهد نسبت به آب مقطر در شکل (۳-۱) نشان داده شده است. ماکزیمم جذب لیگاند TAN در ۴۸۶ نانومتر می باشد. طیف جذبی کمپلکس در شکل (۳-۲) نشان داده شده است.



شکل (۳-۱): طیف جذبی واکنشگر ۱- (۲-تیزولیل آزو)-۲-نفتل (TAN) شرایط: ۲/۰۰ درصد وزنی-حجمی SDS، $5/87 \times 10^{-5}$ مولار محلول TAN و بافر فتالاتی با $\text{pH}=2/20$



شکل (۳-۲): طیف جذبی کمپلکس Pd-TAN (a تا d)

شرایط: ۲/۰۰ درصد وزنی-حجمی SDS، $5/87 \times 10^{-5}$ مولار محلول TAN، محلول پالادیم (a) ۱/۰۰، (b) ۲/۰۰، (c) ۳/۰۰، (d) ۴/۰۰ میکروگرم بر میلی لیتر پالادیم و بافر فتالاتی با $\text{pH}=2/20$

سیگنال تجزیه ای در اندازه گیری های انجام شده جذب محلول لیگاند نسبت به شاهد در دو طول موج ماکزیمم ۶۶۲ و ۷۲۴ نانومتر می باشد.

۳-۱-۵- بررسی پارامترها و بهینه سازی متغیرهای موثر بر واکنش

به منظور فراهم نمودن بهترین حساسیت و در نتیجه بهترین حد تشخیص، متغیرهای موثر بر میزان جذب کمپلکس Pd(II) با TAN در طول موج های ماکزیمم ذکر شده مورد بررسی قرار گرفته و بهینه شدند.

در بررسی متغیرهای موثر از روش بهینه سازی یک متغیر در یک زمان^۱ استفاده گردید. در این روش همه متغیرها ثابت در نظر گرفته می شوند و فقط پارامتری که باید بهینه شود تغییر داده می شود.

پارامترهایی که در این پروژه مورد بررسی قرار گرفتند به ترتیب عبارتند از:

pH -۱

^۱. One-at-a-time

- ۲- حجم بافر
- ۳- نوع سورفکتانت
- ۴- غلظت سورفکتانت
- ۵- غلظت TAN (غلظت لیگاند)
- ۶- زمان تشکیل کمپلکس
- ۷- دما
- ۸- قدرت یونی

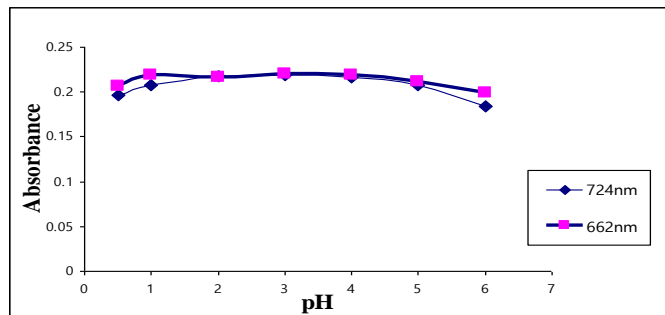
۳-۱-۶- بررسی اثر pH

اثر pH بر جذب کمپلکس Pd-TAN در ناحیه ۶/۰۰-۵/۰۰ مورد بررسی قرار گرفت. در این بررسی از بافرهای فتالاتی و استاتی استفاده شد. این بررسی در حضور ۲/۰۰ درصد وزنی-حجمی SDS، محلول $3/92 \times 10^{-5}$ مولار TAN، ۲/۰۰ میکروگرم بر میلی لیتر پالادیم و ۲/۰ میلی لیتر محلول‌های بافر با pH های مختلف انجام شد و جذب هر محلول نسبت به محلول شاهد آن در pH مورد بررسی، در طول موج های ۶۶۲ و ۷۲۴ نانومتر اندازه‌گیری شد.

نتایج حاصل از این بررسی در جدول (۳-۲) و شکل (۳-۳) نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهد جذب برای کمپلکس Pd-TAN در طول موج ۶۶۲ نانومتر در دامنه $pH=5/00-6/00$ ثابت و مستقل از pH می‌باشد و در طول موج ۷۲۴ نانومتر در دامنه $pH=5/00-6/00$ ثابت و مستقل از pH می‌باشد. لذا برای بررسی‌های بعدی بافر با $pH=6/20$ فتالاتی انتخاب شد.

جدول (۳-۲): نتایج حاصل از بررسی اثر pH

جذب کمپلکس در		pH
۷۲۴ نانومتر	۶۶۲ نانومتر	
۰/۲۰۷	۰/۱۹۶	۰/۵۰۰
۰/۲۱۹	۰/۲۱۸	۱/۰۰
۰/۲۱۷	۰/۲۱۷	۲/۰۰
۰/۲۲۰	۰/۲۱۹	۳/۰۰
۰/۲۱۹	۰/۲۱۶	۴/۰۰
۰/۲۱۲	۰/۲۰۸	۵/۰۰
۰/۱۹۹	۰/۱۸۴	۶/۰۰



شکل (۳-۳): بررسی اثر pH

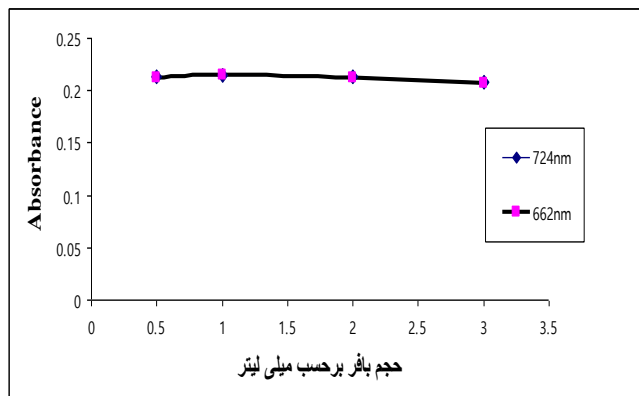
شرایط: ۲/۰۰ درصد وزنی-حجمی SDS، TAN $3/92 \times 10^{-5}$ مولار، پالادیم (II) ۲/۰۰ میکروگرم بر میلی لیتر.

۳-۱-۷- بررسی اثر حجم بافر

اثر حجم بافر فتالاتی با $pH=2/20$ در دامنه ۳/۰-۵/۰ میلی لیتر از بافر مورد بررسی قرار گرفت. این بررسی در حضور ۲/۰۰ درصد وزنی-حجمی SDS، محلول TAN $3/92 \times 10^{-5}$ مولار و ۲/۰۰ میکروگرم بر میلی لیتر پالادیم و حجم‌های مختلفی از بافر فتالاتی با $pH=2/20$ انجام شد. نتایج حاصل از این بررسی در جدول (۳-۳) و شکل (۳-۴) نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهد که میزان جذب کمپلکس Pd-TAN در کل دامنه غلظتی از بافر فتالاتی ثابت است. حجم ۲/۰ میلی لیتر از بافر برای مطالعات و بررسی‌های بعدی انتخاب شد.

جدول (۳-۳): نتایج حاصل از بررسی حجم بافر فتالاتی

جذب کمپلکس در		حجم بافر بر حسب میلی لیتر
۶۶۲ نانومتر	۷۲۴ نانومتر	
۰/۲۱۲	۰/۲۱۳	۰/۵۰
۰/۲۱۵	۰/۲۱۴	۱/۰
۰/۲۱۲	۰/۲۱۳	۲/۰
۰/۲۰۷	۰/۲۰۸	۳/۰



شکل (۳-۴): بررسی اثر حجم بافر

شرایط: ۲/۰۰ درصد وزنی-حجمی SDS، TAN $3/92 \times 10^{-5}$ مولار، ۲/۰۰ میکروگرم بر میلی لیتر پالادیم (II) و pH=۲/۲۰.

۳-۱-۸- انتخاب نوع سورفکتانت

نوع معرف مایسلی کننده متغیر تعیین کننده‌ای در حساسیت روش و میزان محلول بودن کمپلکس مورد نظر می باشد. برای انتخاب نوع مناسب سورفکتانت بصورت زیرعمل شد. ابتدا ۲/۰ میلی لیتر محلول (w/v) ۱۰/۰٪ از سدیم دو دسیل سولفات (SDS)، یا تریتون ۱۰۰-X و یا توئین-۱۸۰ به یک بالن حجمی ۱۰ میلی لیتری منتقل شد. سپس به ترتیب ۱/۰ میلی لیتر محلول $3/92 \times 10^{-4}$ مولار TAN، ۲/۰ یا ۴/۰ میلی لیتر محلول پالادیم (II) با غلظت ۱۰/۰ میکروگرم بر میلی لیتر و ۲/۰ میلی لیتر بافر فتالاتی با pH=۲/۲۰ به آن افزوده و با آب مقطر به حجم رسانده شد. سپس قسمتی از محلول به سل دستگاه اسپکتروفتومتر منتقل و جذب آن در طول موج های ۷۲۴ و

¹. Tween-80

۶۶۲ نانومتر نسبت به شاهد اندازه‌گیری شد. نتایج حاصل از بررسی در جداول (۳-۴) و (۳-۵) آورده شده است.

جدول (۳-۴): نتایج حاصل از بررسی نوع سورفکتانت در غلظت ۲/۰۰ میکروگرم بر میلی لیتر پالادیم.

نوع سورفکتانت	جذب کمپلکس در		ضریب جذب ($L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$)	
	۷۲۴ نانومتر	۶۶۲ نانومتر	۷۲۴ نانومتر	۶۶۲ نانومتر
SDS	۰/۲۱۰	۰/۲۱۵	۱۱۱۷۰	۱۱۴۶۳
Tween-80	۰/۱۵۸	۰/۱۸۳	۸۴۰۴/۲	۹۷۳۴/۱
Triton X-100	۰/۱۹۵	۰/۲۱۲	۱۰۳۷۲	۱۱۲۷۶

جدول (۳-۵): نتایج حاصل از بررسی نوع سورفکتانت در غلظت ۴/۰۰ میکروگرم بر میلی لیتر پالادیم.

نوع سورفکتانت	جذب کمپلکس در		ضریب جذب ($L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$)	
	۷۲۴ نانومتر	۶۶۲ نانومتر	۷۲۴ نانومتر	۶۶۲ نانومتر
SDS	۰/۴۱۵	۰/۴۲۴	۱۱۰۳۷	۱۱۲۷۷
Tween-80	۰/۳۱۹	۰/۳۵۹	۸۴۸۴	۹۵۴۸
Triton X-100	ذرات کلوئیدی تشکیل می گردد			

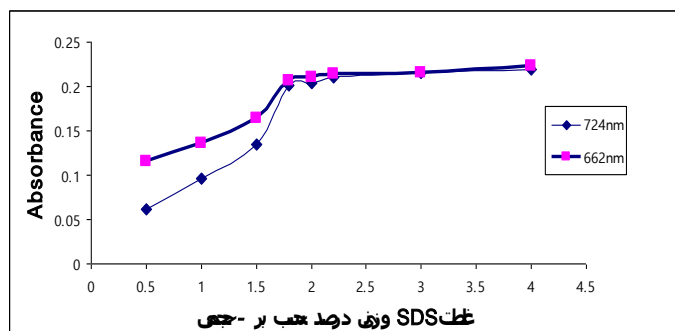
با توجه به نتایج جداول (۳-۴) و (۳-۵) SDS، به عنوان سورفکتانت انتخاب شد.

۳-۱-۹- بررسی غلظت سورفکتانت SDS

اثر غلظت سدیم دو دسیل سولفات (SDS) در دامنه ۴/۰۰-۰/۵۰۰ درصد وزنی-حجمی بصورت زیر بررسی شد. برای تهیه محلول نمونه، در یک بالن حجمی ۱۰ میلی لیتری به ترتیب حجم‌های مختلف از SDS ۱۰/۰ درصد وزنی-حجمی، ۱/۰ میلی لیتر محلول $10^{-4} \times 3/92$ مولار TAN، ۲/۰ میلی لیتر محلول پالادیم ۱/۰۰ میکروگرم بر میلی لیتر و ۲/۰ میلی لیتر بافر فتالاتی با $pH=2/20$ به آن افزوده و با آب مقطر به حجم رسانده شد. پس از یکنواخت نمودن محلول داخل بالن، قسمتی از آن به سل دستگاه اسپکتروفتومتری منتقل و جذب آن در طول موج‌های ۷۲۴ و ۶۶۲ نانومتر نسبت به شاهد اندازه‌گیری شد. نتایج حاصل از بررسی در جدول (۳-۶) و شکل (۳-۵) آورده شده است.

جدول (۳-۶): نتایج حاصل از بررسی غلظت SDS

جذب کمپلکس در		غلظت SDS بر حسب درصد (w/v)
۷۲۴ نانومتر	۶۶۲ نانومتر	
۰/۰۶۱	۰/۱۱۵	۰/۵۰۰
۰/۰۹۶	۰/۱۳۵	۱/۰۰
۰/۱۳۴	۰/۱۶۴	۱/۵۰
۰/۲۰۱	۰/۲۰۷	۱/۸۰
۰/۲۰۳	۰/۲۱۰	۲/۰۰
۰/۲۱۰	۰/۲۱۴	۲/۲۰
۰/۲۱۵	۰/۲۱۶	۳/۰۰
۰/۲۱۹	۰/۲۲۲	۴/۰۰



شکل (۳-۵): اثر غلظت SDS بر حساسیت روش

شرایط: محلول $3/92 \times 10^{-5}$ مولار TAN، $2/00$ میکروگرم بر میلی لیتر پالادیم و بافر فتالاتی با $\text{pH}=2/20$.

با در نظر گرفتن حساسیت و اطمینان از محلول بودن کمپلکس در غلظت‌های بالای پالادیم

غلظت $2/00$ درصد وزنی-حجمی SDS به عنوان بهینه در بررسی های بعدی انتخاب شد.

۳-۱-۱۰- بررسی اثر غلظت لیگاند TAN

در حضور غلظت $2/00$ درصد وزنی-حجمی از SDS و محلول $2/00$ میکروگرم بر میلی لیتر

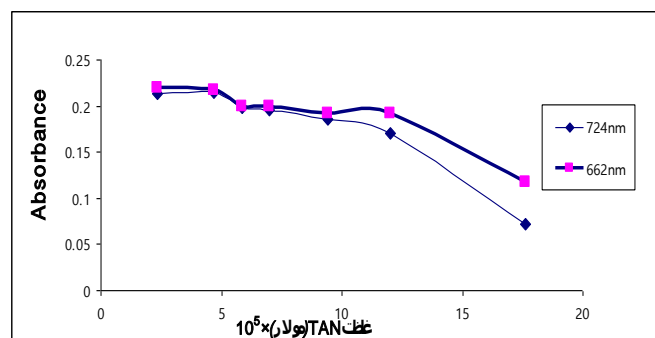
پالادیم و $2/0$ میلی لیتر بافر فتالاتی با $\text{pH}=2/20$ اثر غلظت TAN بر میزان جذب کمپلکس

Pd-TAN در ناحیه غلظتی $17/6 \times 10^{-5}$ - $2/35 \times 10^{-5}$ مولار مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل در

جدول (۷-۳) و شکل (۶-۳) نشان داده شده است. غلظت $5/87 \times 10^{-5}$ مولار TAN به عنوان بهینه انتخاب گردید.

جدول (۷-۳): نتایج حاصل از بررسی غلظت لیگاند TAN

جذب کمپلکس در		غلظت TAN (مولار) $\times 10^5$
۷۲۴ نانومتر	۶۶۲ نانومتر	
۰/۲۱۴	۰/۲۲۰	۲/۳۵
۰/۲۱۵	۰/۲۲۰	۴/۷۰
۰/۱۹۱	۰/۲۰۰	۵/۸۷
۰/۱۹۶	۰/۲۰۰	۷/۰۰
۰/۱۹۰	۰/۱۹۸	۹/۴۰
۰/۱۷۵	۰/۱۹۲	۱۲/۰
۰/۰۷۱	۰/۱۱۸	۱۷/۶



شکل (۶-۳): بررسی اثر غلظت TAN

شرایط: غلظت ۲/۰۰ درصد وزنی-حجمی از SDS، محلول ۲/۰۰ میکروگرم بر میلی لیتر پالادیم و بافر فتالاتی با $pH=2/20$.

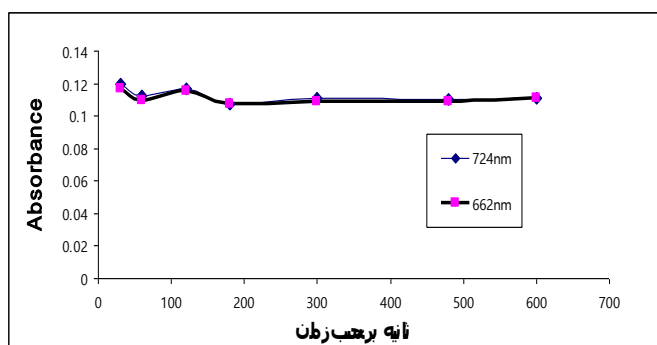
۳-۱-۱۱- بررسی اثر زمان

اثر زمان روی جذب کمپلکس Pd-TAN در حضور غلظت ۲/۰۰ درصد وزنی-حجمی SDS، $5/87 \times 10^{-5}$ مولار TAN و غلظت ۱/۰۰ میکروگرم بر میلی لیتر پالادیم و ۲/۰ میلی لیتر محلول بافر فتالاتی با $pH=2/20$ در فاصله زمانی ۳۰-۶۰۰ ثانیه بررسی شد. برای انجام این کار جذب محلول نمونه نسبت به شاهد در طول موجهای ماکزیمم، هر ۳۰ ثانیه اندازه گیری و ثبت شد. نتایج در جدول

(۸-۳) و شکل (۷-۳) نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهد که زمان روی میزان تشکیل کمپلکس اثری ندارد و واکنش تشکیل کمپلکس سریع می‌باشد.

جدول (۸-۳): نتایج حاصل از بررسی اثر زمان

جذب کمپلکس در		غلظت TAN
۷۲۴ نانومتر	۶۶۲ نانومتر	(مولار) $\times 10^5$
۰/۲۱۴	۰/۲۲۰	۲/۳۵
۰/۲۱۵	۰/۲۲۰	۴/۷۰
۰/۱۹۱	۰/۲۰۰	۵/۸۷
۰/۱۹۶	۰/۲۰۰	۷/۰۰
۰/۱۹۰	۰/۱۹۸	۹/۴۰
۰/۱۷۵	۰/۱۹۲	۱۲/۰
۰/۰۷۱	۰/۱۱۸	۱۷/۶



شکل (۷-۳): اثر زمان بر میزان تشکیل کمپلکس Pd-TAN

شرایط: ۲/۰۰ درصد وزنی-حجمی SDS، $5/87 \times 10^{-5}$ مولار TAN، غلظت ۱/۰۰ میکروگرم بر میلی لیتر پالادیم و بافر فتالاتی با $pH=2/20$.

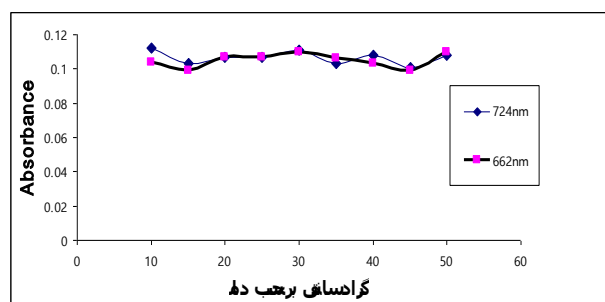
۳-۱-۱۲- بررسی اثر دما

اثر دما روی جذب کمپلکس Pd-TAN در حضور غلظت ۲/۰۰ درصد وزنی-حجمی SDS و $5/87 \times 10^{-5}$ مولار TAN و غلظت ۱/۰۰ میکروگرم بر میلی لیتر پالادیم و ۲/۰ میلی لیتر بافر فتالاتی با $pH=2/20$ در ناحیه دمایی ۵۰-۰/۰ درجه سانتی گراد بررسی شد. برای اندازه‌گیری در هر دما، ابتدا کلیه محلول‌ها و آب مقطر حداقل به مدت ۳۰ دقیقه در حمام آب با دمای مورد نظر قرار داده شده اند

تا به تعادل دمایی برسند. نتایج در جدول (۳-۹) و شکل (۳-۸) نشان داده شده است. نتایج نشان می-دهد که دما اثری بر روی میزان جذب کمپلکس ندارد.

جدول (۳-۹): نتایج حاصل از بررسی اثر دما

جذب کمپلکس در		دما (°C)
۷۲۴ نانومتر	۶۶۲ نانومتر	
SDS در این دما رسوب می دهد	SDS در این دما رسوب می دهد	۰/۰
SDS در این دما رسوب می دهد	SDS در این دما رسوب می دهد	۵
۰/۱۱۲	۰/۱۰۴	۱۰
۰/۱۰۸	۰/۱۰۱	۱۵
۰/۱۰۷	۰/۱۰۷	۲۰
۰/۱۰۷	۰/۱۰۷	۲۵
۰/۱۱۱	۰/۱۱۰	۳۰
۰/۱۰۳	۰/۱۰۶	۳۵
۰/۱۰۸	۰/۱۰۳	۴۰
۰/۱۰۷	۰/۱۰۲	۴۵
۰/۱۰۸	۰/۱۱۰	۵۰



شکل (۳-۸): اثر دما

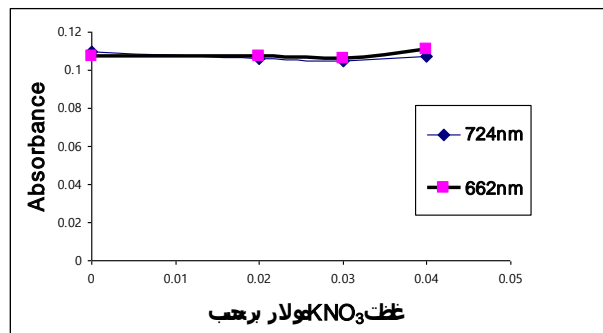
شرایط: ۲/۰۰ درصد وزنی-حجمی SDS، $5/87 \times 10^{-5}$ مولار TAN، غلظت ۱/۰۰ میکروگرم بر میلی لیتر پالادیم و بافر فتالاتی با pH=۲/۲۰

۳-۱-۱۳- بررسی اثر قدرت یونی

پارامتر دیگری که می‌تواند روی یک واکنش شیمیایی در حال تعادل اثر بگذارد اثر قدرت یونی است. برای بررسی اثر قدرت یونی از محلول پتاسیم نیترات استفاده شد. در یک بالن حجمی ۱۰ میلی لیتری حجم‌های متفاوتی از محلول پتاسیم نیترات ۲/۰۰ مولار ریخته شد. ترتیب افزایش به این صورت بود: ۲/۰ میلی لیتر محلول SDS ۱۰/۰ درصد وزنی-حجمی، ۱/۰ میلی لیتر محلول $5/87 \times 10^{-4}$ مولار TAN، ۱/۰ میلی لیتر محلول پالادیم ۱۰/۰ میکروگرم بر میلی لیتر، حجم‌های متفاوتی از محلول پتاسیم نیترات ۲/۰۰ مولار و ۲/۰ میلی لیتر محلول بافر فتالاتی با $\text{pH}=2/20$ اضافه شده و در نهایت بالن حجمی تا خط نشانه با آب دو بار تقطیر رقیق شد. سپس محلول یکنواخت و قسمتی از آن به سل دستگاه منتقل و جذب در طول موج‌های ۶۶۲ نانومتر و ۷۲۴ نانومتر اندازه‌گیری شد. نتایج حاصل در جدول (۳-۱۰) و شکل (۳-۹) نشان داده شده است.

جدول (۳-۱۰): نتایج حاصل از بررسی قدرت یونی

جذب کمپلکس در		غلظت پتاسیم نیترات (مولار)
۷۲۴ نانومتر	۶۶۲ نانومتر	
۰/۱۱۱	۰/۱۰۷	۰/۰۰
۰/۱۰۶	۰/۱۰۷	۰/۰۲۰۰
۰/۱۰۵	۰/۱۰۶	۰/۰۳۰۰
۰/۱۰۷	۰/۱۱۱	۰/۰۴۰۰
ذرات کلوئیدی تشکیل گردید		۰/۰۶۰۰



شکل (۳-۹): بررسی اثر قدرت یونی

شرایط: محلول SDS ۲/۰۰ درصد وزنی-حجمی، $5/87 \times 10^{-5}$ مولار TAN، ۱/۰۰ میکروگرم بر میلی لیتر پالادیم و بافر فتالاتی با pH=۲/۲۰.

نتایج حاصل نشان می‌دهد که در دامنه ۰/۰۰ تا ۰/۰۴۰۰ مولار پتاسیم نیترات قدرت یونی تأثیری بر جذب کمپلکس و حساسیت روش ندارد.

۳-۱-۱۴-شرایط بهینه

با توجه به نتایج تجربی حاصل در بررسی و بهینه سازی پارامترهای موثر بر جذب کمپلکس Pd-TAN در طول موج‌های ماکزیمم مربوطه، شرایط بهینه زیر انتخاب شده و در آزمایش‌های بعدی مورد استفاده قرار گرفت:

۱- ۲/۰ میلی لیتر بافر فتالاتی با pH=۲/۲۰

۲- غلظت ۲/۰۰ درصد وزنی-حجمی از سور فکتانت سدیم دو دسیل سولفات

۳- غلظت $5/87 \times 10^{-5}$ مولار از TAN

۴- دمای محیط

۳-۱-۱۵-رسم منحنی کالیبراسیون و تعیین دامنه خطی

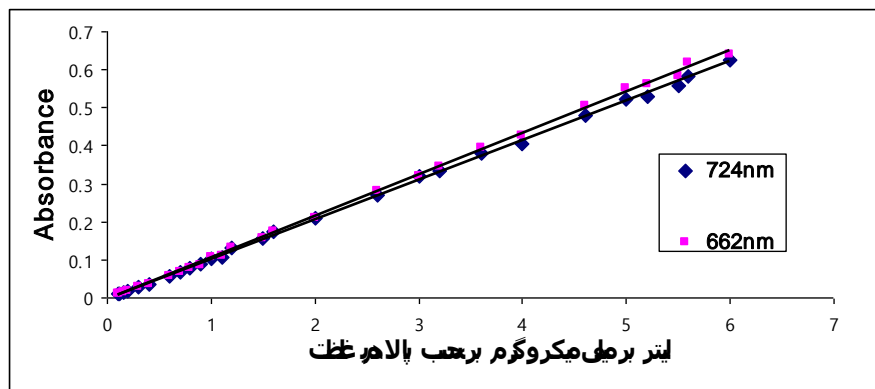
در شرایط بهینه غلظتی منحنی کالیبراسیون (درجه بندی) برای اندازه گیری پالادیم بدست آمد.

روش کار برای استخراج منحنی کالیبراسیون به صورت زیر بود:

به یک بالن حجمی ۱۰ میلی لیتری به ترتیب ۲/۰ میلی لیتر از محلول SDS ۱۰/۰ درصد وزنی-حجمی، ۱/۰ میلی لیتر TAN $10^{-4} \times 5/87$ مولار و سپس حجم های لازم از محلول استاندارد پالادیم و در نهایت ۲/۰ میلی لیتر بافر فتالاتی $\text{pH}=2/20$ اضافه گردید و تا خط نشانه بالن با آب دو بار تقطیر به حجم رسانده و یکنواخت شد. سپس قسمتی از محلول به سل دستگاه اسپکتروفتومتر منتقل شد و جذب محلول در طول موج های ماکزیمم ۶۶۲ و ۷۲۴ نانومتر برای پالادیم نسبت به شاهد اندازه گیری شد. معادله بهترین خط برای منحنی درجه بندی از روش رگرسیون حداقل مربعات استخراج شد. نتایج حاصل در جداول (۱۱-۳) و (۱۲-۳) و شکل (۱۰-۳) آورده شده است.

جدول (۳-۱۱): تغییرات جذب بر حسب غلظت پالادیم

غلظت پالادیم بر حسب $\mu\text{g.ml}^{-1}$	جذب کمپلکس در	
	۷۲۴ نانومتر	۶۶۲ نانومتر
۰/۱۰۰	۰/۰۰۹	۰/۰۰۹
۰/۱۲۰	۰/۰۱۰	۰/۰۰۹
۰/۱۶۰	۰/۰۱۴	۰/۰۱۵
۰/۲۰۰	۰/۰۱۸	۰/۰۱۷
۰/۳۰۰	۰/۰۲۷	۰/۰۲۷
۰/۴۰۰	۰/۰۳۷	۰/۰۳۸
۰/۶۰۰	۰/۰۵۸	۰/۰۵۸
۰/۷۰۰	۰/۰۶۸	۰/۰۶۷
۰/۸۰۰	۰/۰۷۹	۰/۰۷۹
۰/۹۰۰	۰/۰۹۰	۰/۰۸۷
۱/۰۰	۰/۱۰۴	۰/۱۱۰
۱/۱۰	۰/۱۰۸	۰/۱۱۱
۱/۲۰	۰/۱۳۰	۰/۱۳۱
۱/۵۰	۰/۱۵۷	۰/۱۵۷
۱/۶۰	۰/۱۷۴	۰/۱۷۴
۲/۰۰	۰/۲۰۹	۰/۲۲۰
۲/۶۰	۰/۲۷۱	۰/۲۷۹
۳/۰۰	۰/۳۲۰	۰/۳۲۰
۳/۲۰	۰/۳۳۴	۰/۳۴۵
۳/۶۰	۰/۳۷۹	۰/۳۹۵
۴/۰۰	۰/۴۰۵	۰/۴۲۸
۴/۶۰	۰/۴۸۰	۰/۵۰۴
۵/۰۰	۰/۵۲۲	۰/۵۵۵
۵/۲۰	۰/۵۳۰	۰/۵۶۱
۵/۵۰	۰/۵۵۸	۰/۵۸۱
۵/۶۰	۰/۵۸۳	۰/۶۲۰
۶/۰۰	۰/۶۲۷	۰/۶۳۹



شکل (۳-۱۰): منحنی کالیبراسیون

شرایط: ۲/۰۰ درصد وزنی-حجمی از سورفکتانت SDS، $5/87 \times 10^{-5}$ مولار TAN و بافر فتالاتی با $pH=2/20$.

جدول (۳-۱۲): نتایج حاصل از کالیبراسیون

جذب کمپلکس در		
۷۲۴ نانومتر	۶۶۲ نانومتر	
۰/۱۲۰-۶/۰۰	۰/۱۲۰-۶/۰۰	ناحیه خطی بر حسب (میکرو گرم بر میلی لیتر)
$A=0/1040C_{Pd}-0/002$ (n=۲۶)	$A=0/1092C_{Pd}-0/005$ (n=۲۶)	معادله رگرسیون
۰/۹۹۹۶	۰/۹۹۹۶	R

نشانه‌های A، R و C_{Pd} به ترتیب نشان دهنده میزان جذب کمپلکس، ضریب همبستگی و غلظت پالادیم (بر حسب میکرو گرم بر میلی لیتر) می‌باشد.

۳-۱-۱۶-دقت و صحت روش

برای مطالعه دقت و صحت روش در دامنه خطی منحنی کالیبراسیون چند محلول با غلظت‌های متفاوت از پالادیم انتخاب شدند و در شرایط بهینه بر روی هر نمونه ۶ بار اندازه‌گیری صورت گرفت با استفاده از میزان جذب برای هر نمونه و معادله منحنی کالیبراسیون، مقدار پالادیم برای هر نمونه محاسبه گردید. با استفاده از نتایج حاصله، مقدار متوسط غلظت پالادیم برای هر نمونه و انحراف استاندارد نسبی نتایج محاسبه گردید. نتایج حاصل در جدول (۳-۱۳) آورده شده است.

جدول (۳-۱۳): نتایج حاصل از بررسی صحت و دقت در ۶۶۲ و ۷۲۴ نانومتر

مقدار واقعی پالادیم μg/ml	پالادیم اندازه گیری شده μg/ml		درصد بازیابی		RSD% (N=۶)	
	۶۶۲ نانومتر	۷۲۴ نانومتر	۶۶۲ نانومتر	۷۲۴ نانومتر	۶۶۲ نانومتر	۷۲۴ نانومتر
۱/۵۰	۱/۵۱	۱/۴۹	۱۰۱	۹۹/۳	۰/۹۹۱	۱/۵۸
۳/۰۰	۲/۹۸	۲/۹۸	۹۹/۳	۹۹/۳	۰/۷۶۰	۱/۳۲
۵/۰۰	۴/۹۸	۴/۹۹	۹۹/۶	۹۹/۸	۱/۰۳	۱/۶۳

۳-۱-۱۷- حد تشخیص

حد تشخیص به عنوان کمترین غلظتی است که نسبت سیگنال به نویز برابر ۳ باشد. برای تعیین حد تشخیص روش ۱۰ اندازه گیری تکراری روی شاهد انجام شد و جذب آن‌ها در طول موج‌های ماکزیمم اندازه‌گیری شد. سپس انحراف استاندارد جذب شاهد محاسبه گردید و بر اساس فرمول (۳-۱) حد تشخیص بدست آمد.

$$D.L = \frac{3S_b}{m} \quad (۳-۱)$$

حد تشخیص روش بر حسب میکروگرم بر میلی لیتر بدست آمد.

میکروگرم بر میلی لیتر $D.L = 0.0253 \div 0.1092 = 0.232$ در ۶۶۲ نانومتر

میکروگرم بر میلی لیتر $D.L = 0.0247 \div 0.1040 = 0.237$ در ۷۲۴ نانومتر

۳-۱-۱۸- بدست آوردن فرمول کمپلکس و محاسبه ثابت تشکیل آن

برای تعیین فرمول و ثابت تشکیل کمپلکس Pd-TAN از روش تغییرات پیوسته استفاده شد. برای انجام این کار بصورت زیر عمل شد.

یازده بالن حجمی ۲۵ میلی لیتری تمیز انتخاب و شماره گذاری شد و به هر بالن ۲/۰۰ میلی لیتر محلول SDS ۱۰/۰ درصد وزنی-حجمی منتقل شد. سپس حجم‌های ۰/۰، ۱/۰، ۲/۰، ۳/۰، ... و ۱۰ میلی لیتر 10^{-4} مولار TAN به ترتیب به بالن‌های ۱ تا ۱۱ منتقل گردید. به این بالن‌ها به

ترتیب حجم‌های ۱۰، ۹/۰، ۸/۰، ۷/۰، ... و ۰/۰ میلی لیتر از محلول پالادیم $10^{-4} \times 1/88$ مولار منتقل شد و پس از افزودن ۲/۰ میلی لیتر بافر فتالاتی با $\text{pH}=2/20$ به هر بالن، با آب مقطر به حجم رسانده و یکنواخت شدند. سپس جذب هر محلول نسبت به شاهد در ۶۶۲ و ۷۲۴ نانومتر اندازه‌گیری شد که نتایج آن در جدول (۳-۱۴) آورده شده است.

جدول (۳-۱۴): روش تغییرات پیوسته

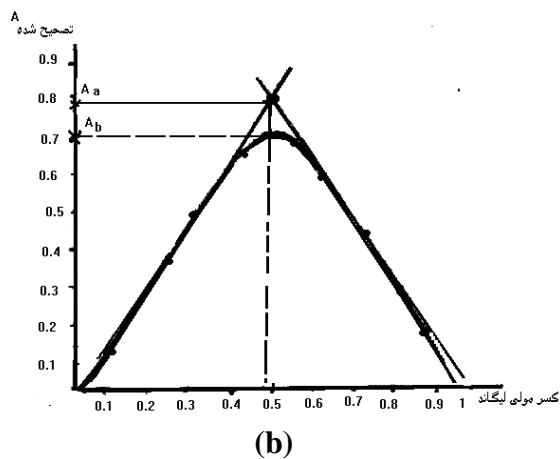
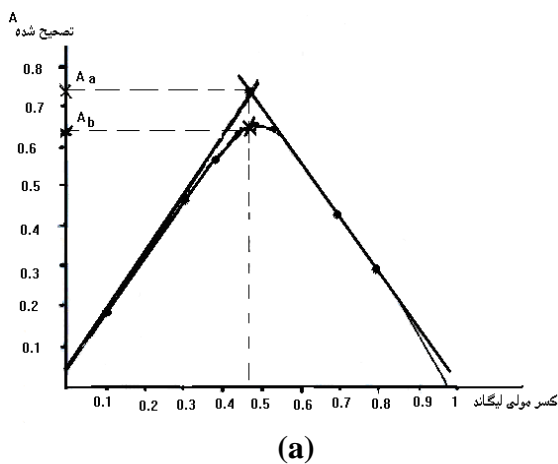
$X_L = \frac{V_L}{V_L + V_m}$	جذب کمپلکس در		جذب تصحیح شده در	
	۷۲۴ نانومتر	۶۶۲ نانومتر	۷۲۴ نانومتر	۶۶۲ نانومتر
۱	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰
۰/۹	۰/۱۴۶	۰/۱۵۸	۰/۱۴۶	۰/۱۵۵
۰/۸	۰/۲۹۹	۰/۳۲۰	۰/۲۹۹	۰/۳۱۷
۰/۷	۰/۴۳۷	۰/۴۶۷	۰/۴۳۷	۰/۴۶۴
۰/۶	۰/۵۵۵	۰/۵۹۸	۰/۵۵۵	۰/۵۹۵
۰/۵	۰/۶۴۸	۰/۷۰۳	۰/۶۴۷	۰/۷۰۰
۰/۴	۰/۵۹۱	۰/۶۴۳	۰/۵۹۱	۰/۶۳۹
۰/۳	۰/۴۶۹	۰/۵۰۴	۰/۴۶۸	۰/۵۰۱
۰/۲	۰/۳۳۵	۰/۳۵۲	۰/۳۳۵	۰/۳۴۹
۰/۱	۰/۱۸۲	۰/۱۹۵	۰/۱۸۲	۰/۱۹۲
۰/۰	۰/۰۰۴	۰/۰۰۴	۰/۰۰۴	۰/۰۰۱

X_L کسر مولی لیگاند می‌باشد که از نسبت حجم لیگاند به حجم کل (مجموع حجم لیگاند و حجم فلز) به دست می‌آید. با رسم منحنی جذب تصحیح شده بر حسب کسر مولی لیگاند و بدست آوردن دو معادله خط مماس بر این منحنی و مساوی قرار دادن این دو معادله X_L محاسبه شد، که همان کسر مولی لیگاند است. سپس X_L در یکی از معادله خط‌های مماس بر منحنی (شکل (۳-۱۱) یا a یا b) جایگزین شده تا Y که همان A_a می‌باشد بدست آید و A_b نیز از امتداد عمودی

نقطه مشترک دو خط مماس بر منحنی بدست آمد. در نهایت با استفاده از روابط (۲۳-۲) و (۲۴-۲) فرمول کمپلکس و K_f محاسبه گردید.

جدول (۳-۱۵): مقادیر K_f و ضریب استوکیومتری لیگاند در فرمول کمپلکس

λ	n	K_f
۶۶۲ نانومتر	$0.930 \cong 1/0.0$	$2/3 \times 10^6$
۷۲۴ نانومتر	$0.890 \cong 1/0.0$	$1/15 \times 10^6$



شکل (۳-۱۱): روش تغییرات پیوسته، (a) منحنی در ۷۲۴ نانومتر (b) منحنی در ۶۶۲ نانومتر.

۳-۱-۱۹- بررسی مزاحمت ها

از مهمترین مراحل در توسعه یک روش تجزیه‌ای بررسی مزاحمت های احتمالی گونه‌های مختلف در اندازه‌گیری گونه مورد نظر، در نمونه‌های حقیقی است. با بررسی مزاحمت ها می‌توان به میزان گزینش پذیری روش پی برد و بدین منظور مزاحمت احتمالی تعداد زیادی از کاتیون‌ها و آنیون‌ها مورد بررسی قرار گرفت. در بررسی مزاحمت‌ها میزان جذب نمونه در غلظت $1/0.0$ میکروگرم بر میلی لیتر در غیاب گونه مزاحم در شرایط بهینه ۵ بار اندازه‌گیری شد. سپس میانگین سیگنال تجزیه‌ای (\bar{A}) و انحراف استاندارد آن (S) محاسبه گردید. سپس هر یون مزاحم به میزان ۱۰۰۰ برابر بیشتر از پالادیم وارد محیط گردید. چنانچه میزان جذب اندازه‌گیری شده در این حالت در محدوده

$\bar{A} \pm 3S$ قرار داشت گونه به عنوان مزاحم در نظر گرفته نشد. در غیر این صورت نسبت گونه مزاحم به پالادیم به تدریج کم شد تا مزاحمت مشاهده نگردد. نتایج حاصل از این بررسی در جدول (۳-۱۶) و (۳-۱۷) آورده شده است.

-حد مزاحمت $V(V)$ در طول موج ۶۶۲ نانومتر با استفاده از ۱/۰ میلی لیتر محلول EDTA ۱۰۰۰۰ میکروگرم بر میلی لیتر از ۲/۰۰ میکروگرم بر میلی لیتر به ۵۰۰ میکروگرم بر میلی لیتر کاهش یافت.

-حد مزاحمت Fe^{3+} در طول موج ۷۲۴ نانومتر با استفاده از ۱/۰ میلی لیتر محلول EDTA ۱۰۰۰۰ میکروگرم بر میلی لیتر از ۲/۰۰ میکروگرم بر میلی لیتر به ۵۰۰ میکروگرم بر میلی لیتر کاهش یافت و در طول موج ۶۶۲ نانومتر با استفاده از ۱/۰ میلی لیتر محلول EDTA ۱۰۰۰۰ میکروگرم بر میلی لیتر از ۲/۰۰ میکروگرم بر میلی لیتر به ۱۰۰۰ میکروگرم بر میلی لیتر کاهش یافته است.

-حد مزاحمت Cu^{2+} در طول موج ۶۶۲ نانومتر با استفاده از ۱/۰ میلی لیتر محلول اگزالات ۱۰۰۰۰ میکروگرم بر میلی لیتر از ۲۰/۰ میکروگرم بر میلی لیتر به ۱۰۰ میکروگرم بر میلی لیتر کاهش یافت.

-حد مزاحمت Pb^{2+} در دو طول موج ۷۲۴ و ۶۶۲ نانومتر با سانتریفوژ با سرعت ۱۰۰۰ دور بر دقیقه به مدت ده دقیقه از ۵۰/۰ میکروگرم بر میلی لیتر به ۱۰۰۰ میکروگرم بر میلی لیتر کاهش یافت.

جدول (۳-۱۶): بررسی اثر گونه های خارجی و حد مجاز غلظت آن ها در محیط واکنش در اندازه گیری پالادیم ۱/۰۰ میکروگرم بر میلی لیتر در ۷۲۴ نانومتر

حد مجاز گونه مورد بررسی به پالادیم	گونه مورد بررسی
۱۰۰۰	Mn ²⁺ , Zn ²⁺ , Co ²⁺ , Cr ³⁺ , Na ⁺ , Li ⁺ , Mg ²⁺ , Cd ²⁺ , Fe ²⁺ , Hg ²⁺ , Sr ²⁺ , NH ₄ ⁺ , Pb ^{2+(b)} , F ⁻ , I ⁻ , ClO ₃ ⁻ , IO ₄ ⁻ , Cl ⁻ , IO ₃ ⁻ , C ₂ O ₄ ²⁻ , HCOO ⁻ , CH ₃ COO ⁻ , NO ₂ ⁻ , SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , Mo(VI), تارتارات, هیدروکسیل آمین, سیترات, EDTA, V(V)
۵۰۰	Ca ²⁺ , PO ₄ ³⁻ , Ag ⁺ , Cu ²⁺ , Fe ^{3+(a)}
۲۵۰	Al ³⁺
۱۰۰	Ni ²⁺ , Bi ³⁺
۵۰	Pb ²⁺
۲۰	Ba ²⁺
۲	Fe ³⁺

مزاحمت Pb^{2+(b)} با سانتریفیوژ کاهش یافته

مزاحمت Fe^{3+(a)} با EDTA کاهش یافته

جدول (۳-۱۷): بررسی اثر گونه های خارجی و حد مجاز غلظت آن ها در محیط واکنش در اندازه گیری پالادیم ۱/۰۰ میکروگرم بر میلی لیتر در ۶۶۲ نانومتر

حد مجاز گونه مورد بررسی به پالادیم	گونه مورد بررسی
۱۰۰۰	Mn ²⁺ , Zn ²⁺ , Na ⁺ , Li ⁺ , Cd ²⁺ , Fe ²⁺ , Hg ²⁺ , Sr ²⁺ , NH ₄ ⁺ , Fe ^{3+(c)} , Pb ^{2+(b)} , F ⁻ , ClO ₃ ⁻ , IO ₄ ⁻ , Cl ⁻ , IO ₃ ⁻ , C ₂ O ₄ ²⁻ , HCOO ⁻ , CH ₃ COO ⁻ , NO ₂ ⁻ , SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , Mo(VI), EDTA, تارتارات, هیدروکسیل آمین, سیترات
۵۰۰	Ca ²⁺ , PO ₄ ³⁻ , Ag ⁺ , V(V) ^(d)
۲۵۰	Al ³⁺
۱۰۰	Cr ³⁺ , Ni ²⁺ , Cu ^{2+(a)}
۵۰	Pb ²⁺ , Co ²⁺
۲۰	Ba ²⁺ , Bi ³⁺ , Cu ²⁺
۲	V(V), Fe ³⁺

مزاحمت Pb^{2+(b)} با سانتریفیوژ کاهش یافته

مزاحمت Cu^{2+(a)} با اگزالات کاهش یافته

مزاحمت V(V)^(d), Fe^{3+(c)} با EDTA کاهش یافته

۳-۱-۲۰- کاربرد روش در تجزیه نمونه‌های حقیقی

برای بررسی و ارزیابی یک روش بایستی آن روش را در تجزیه نمونه‌های حقیقی بکار گرفت. روش پیشنهادی برای تعیین مقدار پالادیم در نمونه‌های آب و آلیاژهای سنتزی بکار گرفته شد. برای تهیه نمونه‌های آب، از آب شهر شاهرود به عنوان بافت ثابت نمونه‌ها استفاده شد. روش کار به این صورت بود که مقادیر مشخص از پالادیم به آب شهر اضافه گردید تا نمونه‌های سنتزی بدست آید. این نمونه‌ها با استفاده از روش پیشنهادی به روش افزایش استاندارد مورد تجزیه قرار گرفته و پالادیم در آن‌ها اندازه‌گیری شد. هر اندازه‌گیری ۴ بار تکرار شد. نتایج حاصل از تجزیه آب شهر در جدول (۳-۳) و (۱۸) آورده شده است.

جدول (۳-۱۸): نتایج حاصل از بررسی روش در نمونه آب شهر شاهرود در ۷۲۴ نانومتر.

نمونه	مقدار افزوده شده (میکروگرم بر میلی لیتر)	مقدار اندازه گیری شده (میکروگرم بر میلی لیتر) N=۴	درصد بازیابی
۱	۰/۴۰۰	۰/۴۰۱±۰/۰۰۶*	۱۰۰/۲
۲	۱/۰۰	۰/۹۹۵±۰/۰۲۳	۹۹/۵
۳	۰/۸۰۰	۰/۸۰۶±۰/۰۷۸	۱۰۰/۸

*انحراف استاندارد ۴ اندازه‌گیری تکراری.

جدول (۳-۱۹): نتایج حاصل از بررسی روش در نمونه آب شهر شاهرود در ۶۶۲ نانومتر.

نمونه	مقدار افزوده شده (میکروگرم بر میلی لیتر)	مقدار اندازه گیری شده (میکروگرم بر میلی لیتر) N=۴	درصد بازیابی
۱	۰/۴۰۰	۰/۴۱۰±۰/۰۱۳*	۱۰۲/۵
۲	۱/۰۰	۱/۰۰±۰/۰۲۵	۱۰۰/۰
۳	۰/۸۰۰	۰/۸۲۲±۰/۰۴۳	۱۰۲/۸

*انحراف استاندارد ۴ اندازه‌گیری تکراری.

روش تهیه آلیاژهای سنتزی

آلیاژهای سنتزی آنالیز شده دارای مشخصات زیر می باشد:

آلیاژ ۱: آلیاژ Pd-Cu با ترکیب درصد Pd(۸۰٪) و Cu(۲۰٪).

آلیاژ ۲: آلیاژ (Dental alloys) Pd-Ag-Sn با ترکیب درصد Pd(۶۱٪)، Ag(۲۴٪) و Sn(۱۵٪).

آلیاژ ۳: آلیاژ Pd-Co با ترکیب درصد Pd(۶۰٪) و Co(۴۰٪).

برای سنتز آلیاژهای ذکر شده، محلول‌هایی از هر آلیاژ شامل عناصر تشکیل دهنده آن آلیاژ (Cu, Pd, Co, Ag یا Sn) در یک بالن حجمی ۵۰ میلی لیتری تهیه شدند بطوری که غلظت آن‌ها در بالن حجمی ۵۰ میلی لیتری متناسب با ترکیب درصد آن آلیاژها بود. پس از سنتز آلیاژهای فوق در بالن حجمی ۵۰ میلی لیتری، ۱/۰ میلی لیتر از آن‌ها به بالن ۱۰ میلی لیتری منتقل شد و به روش پیشنهادی آنالیزگردید. بر روی هر آلیاژ ۵ اندازه گیری تکراری صورت گرفت که نتایج حاصل در جدول (۲۰-۳) و (۲۱-۳) آورده شده است.

جدول (۲۰-۳): نتایج حاصل از اندازه گیری پالادیم در نمونه‌های آلیاژ در ۷۲۴ نانومتر

نمونه آلیاژ	غلظت واقعی (µg/ml)	غلظت اندازه گیری شده (µg/ml)	RSD% N=۵	درصد باز یابی	درصد پالادیم اندازه گیری شده در آلیاژ
Pd-Cu	۰/۸۰۰	۰/۸۰۰	۷/۴۶	۱۰۰	۸۰/۰±۵/۹۷*
Pd-Ag-Sn	۰/۶۱۰	۰/۵۸۵	۷/۰۱	۹۵/۹	۵۸/۵±۴/۱۰
Pd-Co	۱/۰۰	۱/۰۱	۷/۱۲	۱۰۱	۱۰۱±۷/۱۹

*انحراف استاندارد ۵ اندازه گیری تکراری.

جدول (۲۱-۳): نتایج حاصل از اندازه گیری پالادیم در نمونه‌های آلیاژ در ۶۲۲ نانومتر

نمونه آلیاژ	غلظت واقعی (µg/ml)	غلظت اندازه گیری شده (µg/ml)	RSD% N=۵	درصد باز یابی	درصد پالادیم اندازه گیری شده در آلیاژ
Pd-Cu	۰/۸۰۰	۰/۷۸۵	۵/۰۷	۹۸/۱	۷۸/۵±۳/۹۸*
Pd-Ag-Sn	۰/۶۱۰	۰/۵۹۲	۷/۱۹	۹۷/۱	۵۹/۲±۴/۲۶
Pd-Co	۱/۰۰	۱/۰۹	۶/۹	۱۰۹	۱۰۹±۷/۵۲*

*انحراف استاندارد ۵ اندازه گیری تکراری.

۳-۲-اندازه‌گیری همزمان مس و پالادیم به روش افزایش استاندارد نقطه-اچ با

استفاده از ۱-۲-تیازولیل آزو)-۲-نفتل(TAN)

با توجه به این که پالادیم به همراه مس در نمونه‌ها وجود دارد بخش (۱-۱-۴) و هر دو کاتیون مذکور می‌توانند با ترکیب TAN واکنش داده و کمپلکس تشکیل دهند، بر این اساس یک روش اسپکتروفتومتری برای اندازه‌گیری همزمان آن‌ها به روش افزایش استاندارد نقطه اچ ارائه شده است.

۳-۲-۱-مواد شیمیایی مورد نیاز

کلیه مواد مورد استفاده دارای خلوص تجزیه‌ای بوده که این مواد همراه با فرمول شیمیایی و نام شرکت سازنده آن‌ها در جدول (۳-۲۲) آورده شده است.

جدول (۳-۲۲): مواد شیمیایی مورد استفاده

شرکت	فرمول	ماده
مرک ^۱	HCl	هیدروکلریک اسید
مرک	C ₂ H ₆ O	اتانول
مرک	CH ₃ (CH ₂) ₁₁ OSO ₃ Na	سدیم دو دسیل سولفات
مرک	KHC ₈ H ₄ O ₄	پتاسیم هیدروژن فتالات
فلوکا ^۲	C ₁₃ H ₉ N ₃ SO	۱-۲-تیازولیل آزو)-۲-نفتل(TAN)
مرک	Pd(NO ₃) ₂	محلول پالادیم استاندارد ۱۰۰۰۰ µg/mL
مرک	CuSO ₄	سولفات مس (II)

۳-۲-۲-تهیه محلول‌های مورد استفاده

محلول (w/v) ۲۰٪ SDS از حل کردن ۲۰٪ گرم SDS در یک بالن حجمی ۱۰۰ میلی

لیتری و رقیق کردن آن تا حجم ۱۰۰ میلی لیتر با آب دو بار تقطیر بدست آمد.

^۱. Merck

^۲. Fluka

-محلول $9/79 \times 10^{-4}$ مولار TAN از حل کردن ۰/۰۲۵۰ گرم TAN در اتانول در یک بالن حجمی ۱۰۰ میلی لیتر و رقیق کردن آن تا حجم ۱۰۰ میلی لیتر از اتانول بدست آمد.

-محلول‌های استاندارد پالادیم از رقیق کردن محلول استاندارد ۱۰۰۰۰ میکروگرم بر میلی لیتر پالادیم به طور روزانه تهیه گردید.

-محلول ۱۰۰۰ میکروگرم بر میلی لیتر مس (II) از حل کردن ۰/۲۵۱۲ گرم سولفات مس در ۱۰۰ میلی لیتر آب تهیه گردید. محلول‌های بعدی از رقیق کردن این محلول به طور روزانه تهیه شد.

-محلول بافر فتالاتی با $pH=2/20$ از مخلوط کردن محلول‌های ۰/۲۰۰ مولار پتاسیم فتالات و محلول ۰/۱۰۰ نرمال هیدروکلریک اسید و تنظیم pH محلول به کمک pH -متر تهیه شد [۷۸].

برای بررسی مزاحمت سایر یون‌ها، محلول‌های لازم از حل کردن مقادیر مناسب از نمک‌های نیترات، سولفات، سدیم، پتاسیم در آب و یا اسید تهیه شدند.

۳-۲-۳- دستگاه‌های مورد استفاده

برای ثبت طیف محلول‌ها در ناحیه مرئی از یک اسپکتروفوتومتر شیمادزو^۱ مدل UV-160 مجهز به یک جفت سل شیشه ای ۱/۰ سانتی متری و برای اندازه‌گیری‌های pH از دستگاه pH -متر متراهم^۲ با مدل ۷۴۴ مجهز به یک الکتروود مرکب شیشه-کالومل (۳/۰۰ مولار) استفاده شد.

۳-۲-۴- طیف جذبی

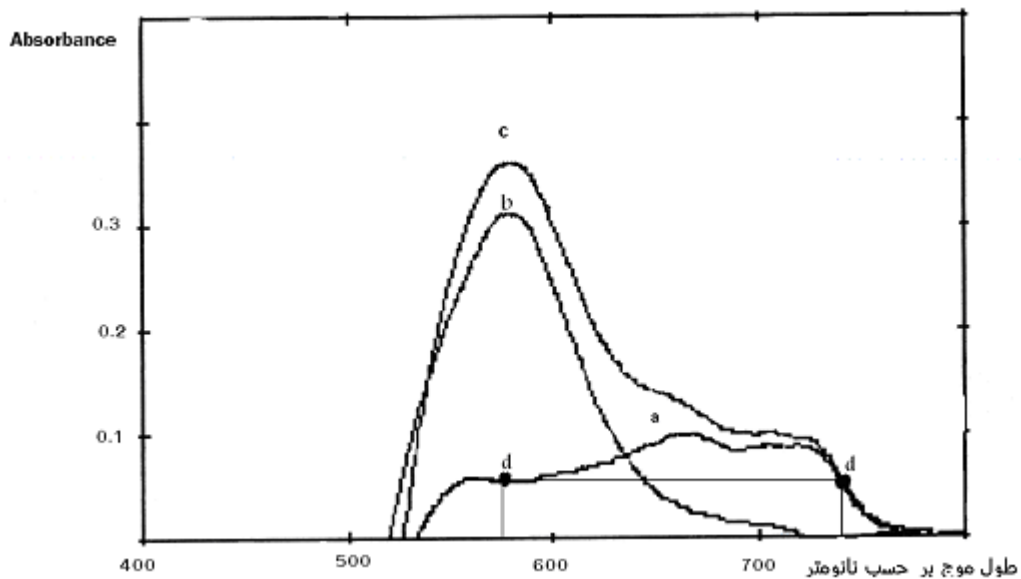
برای ثبت طیف جذبی محلول پالادیم و مس به طریق زیر عمل شد:

به یک بالن حجمی ۱۰ میلی لیتری، ۲/۰ میلی لیتر از محلول ۲۰/۰ درصد وزنی-حجمی SDS، ۱/۰ میلی لیتر محلول $9/79 \times 10^{-4}$ مولار، ۱/۰ میلی لیتر محلول پالادیم ۱۰/۰ میکروگرم بر میلی لیتر و ۲/۰ میلی لیتر بافر فتالاتی با $pH=2/20$ اضافه گردید. پس از به حجم رساندن بالن

^۱. Shimadzo
^۲. Metrohm

حجمی با آب مقطر و یکنواخت کردن محلول، قسمتی از آن به سل دستگاه منتقل شد و طیف آن نسبت به شاهد در گستره طول موجی ۸۰۰-۴۰۰ نانومتر تثبیت گردید (شکل ۳-۱۲-a). برای تهیه محلول شاهد مانند روش فوق عمل کرده با این تفاوت که به محلول شاهد محلول پالادیم اضافه نمی‌شود.

برای تهیه محلول مس به ترتیب بالا عمل شد با این تفاوت که به جای ۱/۰ میلی لیتر محلول پالادیم ۱۰/۰ میکروگرم بر میلی لیتر، ۱/۰ میلی لیتر محلول مس ۱۰/۰ میکروگرم بر میلی لیتر افزوده شد. طیف محلول مس در مقابل محلول شاهد ثبت گردید (شکل ۳-۱۲-b). طیف مخلوط یک به یک از محلول‌های فوق نیز ثبت گردید (شکل ۳-۱۲-c). ماکزیمم جذب لیگاند در ۴۸۶ نانومتر می‌باشد (شکل ۳-۱) و ماکزیمم جذب کپلکس Pd-TAN در طول موج‌های ۶۶۲ و ۷۲۴ نانومتر و ماکزیمم جذب کپلکس Cu-TAN، ۵۸۰ نانومتر می‌باشد.



شکل (۳-۱۲): طیف جذبی کمپلکس (a)Pd-TAN، کمپلکس (b)Cu-TAN و مخلوط دو کمپلکس (c) شرایط: ۴/۰۰ درصد وزنی-حجمی SDS، $9/79 \times 10^{-5}$ مولار TAN، محلول مس (II) و پالادیم (II) هر یک با غلظت ۱/۰۰ میکروگرم بر میلی لیتر، بافر فتالاتی با $pH=2/20$.

۳-۲-۵- بررسی پارامترها و بهینه سازی متغیرهای موثر بر واکنش

در بررسی متغیرهای موثر از روش بهینه سازی یک متغیر در یک زمان استفاده گردید. در این روش همه متغیرها ثابت در نظر گرفته می شوند و فقط پارامتری که باید بهینه شود تغییر داده می شود.

پارامترهایی که در این پروژه مورد بررسی قرار گرفتند به ترتیب عبارتند از:

۱- pH

۲- حجم بافر

۳- نوع سورفکتانت

۴- غلظت سورفکتانت

۵- اثر غلظت TAN

۶- اثر زمان

۳-۲-۶- بررسی اثر pH

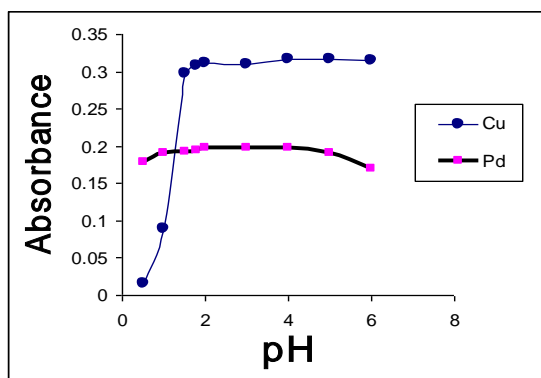
اثر pH بر جذب کمپلکس Cu-TAN در ناحیه ۰/۵۰۰-۶/۰۰ در طول موج ۵۸۰ نانومتر مورد بررسی قرار گرفت.

این بررسی در حضور غلظت‌های ۲/۰۰ درصد وزنی-حجمی SDS، محلول $5/87 \times 10^{-5}$ مولار TAN، محلول مس ۱/۰۰ میکروگرم بر میلی لیتر و ۲/۰ میلی لیتر محلول‌های بافر انجام شد. نتایج حاصل از این بررسی در جدول (۳-۲۳) و شکل (۳-۱۳) آورده شده است.

اثر pH بر جذب کمپلکس Pd-TAN، در شرایط فوق بررسی گردید با این تفاوت که به جای محلول مس، محلول پالادیم ۲/۰۰ میکروگرم بر میلی لیتر بکار برده شد و جذب در ۷۲۴ نانومتر اندازه گیری شد. نتایج در جدول (۳-۲۳) و شکل (۳-۱۳) آورده شده است. نتایج شکل (۳-۱۳) نشان می دهد که با افزایش pH مقادیر جذب در دامنه $pH=1/00-5/00$ برای کمپلکس Pd-TAN در ۷۲۴ نانومتر و برای Cu-TAN در دامنه $pH=1/80-6/00$ ثابت و مستقل از pH می باشد. بافر با $pH=2/20$ فتالاتی برای مطالعات بعدی انتخاب شد.

جدول (۳-۲۳): نتایج حاصل از بررسی pH

جذب کمپلکس		pH
پالادیم (۷۲۴ نانومتر)	مس (۵۸۰ نانومتر)	
۰/۱۷۹	۰/۰۱۵	۰/۵۰۰
۰/۱۹۰	۰/۰۹۰	۱/۰۰
۰/۱۹۲	۰/۲۹۷	۱/۵۰
۰/۱۹۵	۰/۳۰۸	۱/۸۰
۰/۱۹۸	۰/۳۱۱	۲/۰۰
۰/۱۹۷	۰/۳۱۰	۳/۰۰
۰/۱۹۸	۰/۳۱۷	۴/۰۰
۰/۱۹۱	۰/۳۱۶	۵/۰۰
۰/۱۷۰	۰/۳۱۵	۶/۰۰



شکل (۳-۱۳): اثر pH بر حساسیت اندازه گیری پالادیم (□■□) و مس (□●□)

شرایط: ۲/۰۰ درصد وزنی-حجمی SDS، محلول $5/87 \times 10^{-5}$ مولار TAN، مس (II) و پالادیم (II) به ترتیب با غلظت های ۱/۰۰ و ۲/۰۰ میکروگرم بر میلی لیتر.

۳-۲-۷- بررسی اثر حجم بافر

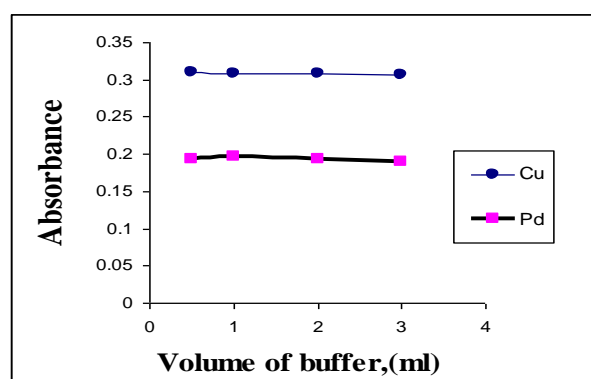
اثر حجم بافر فتالاتی با $pH=2/20$ بر روی جذب کمپلکس Cu-TAN در دامنه ۰/۵۰-۳/۰ میلی لیتر از بافر مورد بررسی قرار گرفت. این بررسی در حضور غلظت های ۲/۰۰ درصد وزنی-حجمی SDS، محلول TAN $5/87 \times 10^{-5}$ مولار، محلول مس ۱/۰۰ میکروگرم بر میلی لیتر و حجم های مختلفی از

بافر فتالاتی با $\text{pH}=2/20$ انجام شد. نتایج حاصل از این بررسی در جدول (۳-۲۴) و شکل (۳-۱۴) نشان داده شده است.

اثر حجم بافر فتالاتی بر جذب کمپلکس Pd-TAN نیز در شرایط فوق مورد بررسی قرار گرفت با این تفاوت که به جای محلول مس، محلول پالادیم $2/00$ میکروگرم بر میلی لیتر بکار برده شد و جذب در طول موج 724 نانومتر اندازه گیری شد. نتایج مربوط در جدول (۳-۲۴) و شکل (۳-۱۴) آورده شده است. نتایج شکل (۳-۱۴) نشان می دهد که میزان جذب در هر دو کمپلکس در کل دامنه مورد نظر ثابت است. حجم $2/0$ میلی لیتر بافر برای مطالعات بعدی انتخاب شد.

جدول (۳-۲۴): نتایج حاصل از بررسی حجم بافر فتالاتی

جذب کمپلکس		حجم بافر بر حسب میلی لیتر
پالادیم (724 نانومتر)	مس (580 نانومتر)	
$0/194$	$0/310$	$0/50$
$0/196$	$0/309$	$1/0$
$0/194$	$0/309$	$2/0$
$0/190$	$0/307$	$3/0$



شکل (۳-۱۴): بررسی اثر حجم بافر

شرایط: $2/00$ درصد وزنی-حجمی SDS، $5/87 \times 10^{-5}$ مولار TAN، پالادیم (II) ($\square \blacksquare \square$) و مس (II) ($\square \bullet \square$) به ترتیب با غلظت های $1/00$ و $2/00$ میکروگرم بر میلی لیتر و بافر فتالاتی با $\text{pH}=2/20$.

۳-۲-۸- انتخاب نوع سورفکتانت

نوع معرف مایسلی کننده متغییر تعیین کننده‌ای در حساسیت روش و میزان محلول بودن کمپلکس‌های مورد نظری باشد. برای انتخاب نوع سورفکتانت مناسب غلظت های ۱/۰۰ و ۲/۰۰ درصد وزنی-حجمی از سورفکتانت‌های سدیم دو دسیل سولفات (SDS)، تریتون ۱۰۰-X و توئین-۸۰ در غلظت های متفاوت مس، غلظت ثابت لیگاند $5/87 \times 10^{-5}$ مولار و ۲/۰ میلی لیتر بافر فتالاتی با $pH=2/20$ مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل از بررسی در جداول (۳-۲۵)، (۳-۲۶) و (۳-۲۷) آورده شده است.

جدول (۳-۲۵): نتایج حاصل از بررسی نوع سورفکتانت در غلظت ثابت ۲/۰۰ درصد وزنی-حجمی سورفکتانت‌ها، ۱/۰۰ میکروگرم بر میلی لیتر مس(II).

نوع سورفکتانت	جذب کمپلکس در ۵۸۰ نانومتر	ضریب جذب ($L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$)
SDS	۰/۳۰۶	$1/94 \times 10^4$
Tween-80	۰/۱۹۸	$1/26 \times 10^4$
Triton X-100	۰/۲۱۲	$1/35 \times 10^4$

جدول (۳-۲۶): نتایج حاصل از بررسی نوع سورفکتانت در غلظت ثابت ۲/۰۰ درصد وزنی-حجمی سورفکتانت‌ها و ۲/۰۰ میکروگرم بر میلی لیتر مس(II).

نوع سورفکتانت	جذب کمپلکس در ۵۸۰ نانومتر	ضریب جذب ($L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$)
SDS	۰/۵۹۶	$1/89 \times 10^4$
Tween-80	۰/۴۰۲	$1/28 \times 10^4$
Triton X-100	۰/۳۵۸	$1/10 \times 10^4$

جدول (۳-۲۷): نتایج حاصل از بررسی نوع سورفکتانت در غلظت ۱/۰۰ درصد وزنی-حجمی سورفکتانت و ۱/۰۰ میکروگرم بر میلی لیتر مس (II).

نوع سورفکتانت	جذب کمپلکس در ۵۸۰ نانومتر	ضریب جذب ($L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$)
SDS	۰/۳۱۲	$۱/۹۸ \times ۱۰^۴$
Tween-80	۰/۲۰۵	$۱/۳۰ \times ۱۰^۴$
Triton X-100	۰/۲۰۴	$۱/۲۹ \times ۱۰^۴$

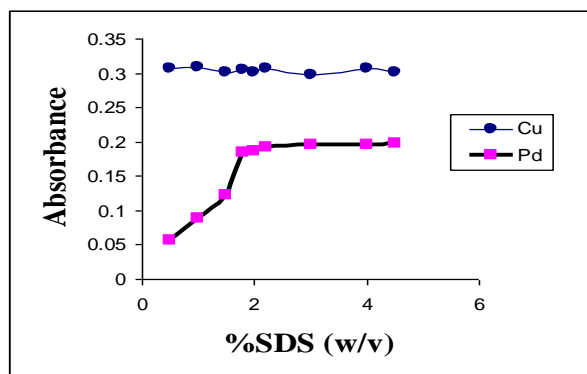
نوع معرف مایسلی کننده مناسب برای کمپلکس پالادیم در بخش (۳-۱-۸) بررسی گردید. بر اساس نتایج جداول (۳-۴)، (۳-۵)، (۳-۲۵)، (۳-۲۶) و (۳-۲۷)؛ SDS به عنوان بهترین عامل مایسلی کننده برای هر دو کمپلکس انتخاب شد.

۳-۲-۹- بررسی غلظت سورفکتانت SDS

اثر غلظت سدیم دو دسیل سولفات (SDS) بر روی جذب کمپلکس Cu-TAN در حضور غلظت‌های متفاوتی از محلول SDS، $۵/۸۷ \times ۱۰^{-۵}$ مولار TAN و محلول مس ۱/۰۰ میکروگرم بر میلی لیتر و ۲/۰ میلی لیتر محلول بافر فتالاتی با $pH=۲/۲۰$ در دامنه غلظتی ۰/۵۰-۴/۵۰ درصد وزنی-حجمی SDS بررسی شد. نتایج حاصل در جدول (۳-۲۸) و شکل (۳-۱۵) نشان داده شده است. اثر غلظت سدیم دو دسیل سولفات (SDS) بر روی جذب کمپلکس Pd-TAN با غلظت ۲/۰ میکروگرم بر میلی لیتر پالادیم به جای مس در شرایط مذکور بررسی گردید. نتایج در جدول (۳-۲۸) و شکل (۳-۱۵) آورده شده است.

جدول (۳-۲۸): نتایج حاصل از بررسی غلظت SDS

جذب کمپلکس		غلظت SDS بر حسب درصد وزنی-حجمی
پالادیم (۷۲۴ نانومتر)	مس (۵۸۰ نانومتر)	
۰/۰۵۶	۰/۳۰۷	۰/۵۰۰
۰/۰۸۸	۰/۳۰۹	۱/۰۰
۰/۱۲۳	۰/۳۰۱	۱/۵۰
۰/۱۸۴	۰/۳۰۴	۱/۸۰
۰/۱۸۶	۰/۳۰۱	۲/۰۰
۰/۱۹۲	۰/۳۰۷	۲/۲۰
۰/۱۹۶	۰/۲۹۸	۳/۰۰
۰/۱۹۶	۰/۳۰۷	۴/۰۰
۰/۱۹۷	۰/۳۰۲	۴/۵۰



شکل (۳-۱۵): بررسی اثر غلظت SDS

شرایط: $5/87 \times 10^{-5}$ مولار TAN، مس (II) (□●□) و پالادیم (II) (□■□) به ترتیب با غلظت های ۱/۰۰ و ۲/۰۰ میکروگرم بر میلی لیتر و بافر فتالاتی با $pH=2/20$.

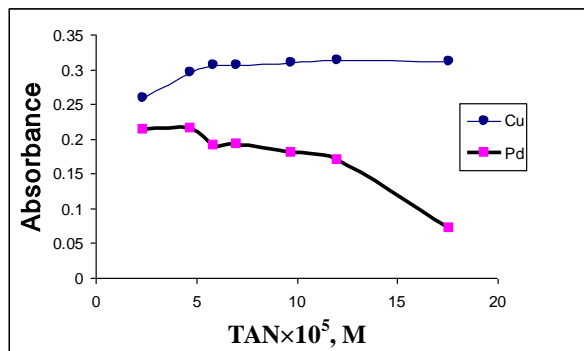
با در نظر گرفتن حساسیت و اطمینان از محلول بودن کمپلکس‌ها در غلظت‌های بالای مس و پالادیم، غلظت ۴/۰۰ درصد وزنی-حجمی SDS به عنوان غلظت بهینه در بررسی‌های بعدی انتخاب شد.

۳-۲-۱۰- بررسی اثر غلظت لیگاند ۱- (۲- تیازولیل آزو)- ۲- نفتل

اثر این پارامتر در حضور غلظت ۴/۰۰ درصد وزنی-حجمی از SDS، غلظت‌های متفاوت از TAN در گستره $2/35 \times 10^{-5}$ تا $17/6 \times 10^{-5}$ مولار، ۱/۰۰ میکروگرم بر میلی لیتر مس (II) و ۲/۰ میلی لیتر بافر فتالاتی با $pH=2/20$ بر میزان جذب کمپلکس Cu-TAN مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل در جدول (۳-۲۹) و شکل (۳-۱۶) نشان داده شده است. همچنین اثر غلظت TAN بر میزان جذب کمپلکس Pd-TAN در ناحیه غلظتی $2/35 \times 10^{-5}$ تا $17/6 \times 10^{-5}$ مولار در شرایط مذکور بررسی گردید. با این تفاوت که به جای محلول مس، محلول ۲/۰ میکروگرم بر میلی لیتر پالادیم بکار برده شد. نتایج این بررسی در جدول (۳-۲۹) و شکل (۳-۱۶) آورده شده است. با توجه به نتایج شکل (۳-۱۶)، غلظت $9/79 \times 10^{-5}$ مولار TAN برای بررسی‌های بعدی انتخاب شد.

جدول (۳-۲۹): نتایج حاصل از بررسی غلظت TAN

جذب کمپلکس		غلظت TAN (مولار) $\times 10^{+5}$
پالادیم (۷۲۴ نانومتر)	مس (۵۸۰ نانومتر)	
۰/۲۱۴	۰/۲۵۹	۲/۳۵
۰/۲۱۵	۰/۲۹۵	۴/۷۰
۰/۱۹۱	۰/۳۰۶	۵/۸۷
۰/۱۹۲	۰/۳۰۶	۷/۰۰
۰/۱۸۰	۰/۳۰۹	۹/۷۹
۰/۱۷۰	۰/۳۱۴	۱۲/۰
۰/۰۷۱	۰/۳۱۱	۱۷/۶



شکل (۳-۱۶): بررسی اثر غلظت TAN

شرایط: غلظت سورفکتانت ۴/۰۰ درصد وزنی-حجمی، مس (II) (□●□) و پالادیم (II) (□■□) به ترتیب با غلظت های ۱/۰۰ و ۲/۰۰ میکروگرم بر میلی لیتر و بافر فتالاتی با pH=۲/۲۰.

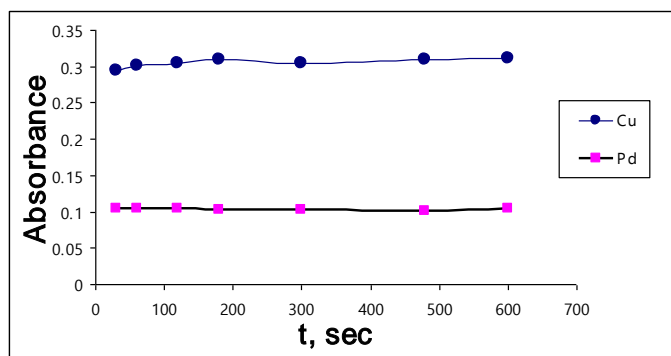
۳-۲-۱۱- بررسی اثر زمان

اثر زمان در حضور غلظت ۴/۰۰ درصد وزنی-حجمی SDS، غلظت $9/79 \times 10^{-5}$ مولار TAN و محلول مس ۱/۰۰ میکروگرم بر میلی لیتر و ۲/۰ میلی لیتر محلول بافر فتالاتی با pH=۲/۲۰ در فاصله زمانی ۳۰-۶۰۰ ثانیه بررسی شد. نتایج در جدول (۳-۳۰) و شکل (۳-۱۷) نشان داده شده است. نتایج نشان می دهد که زمان روی جذب کمپلکس Cu-TAN اثری ندارد.

اثر زمان روی جذب کمپلکس Pd-TAN در فاصله زمانی ۳۰/۰-۶۰۰ ثانیه در شرایط مشابه با شرایط مس مورد بررسی قرار گرفت با این تفاوت که بجای ۱/۰۰ میکروگرم بر میلی لیتر مس، پالادیم با غلظت ۱/۰۰ میکروگرم بر میلی لیتر به کار برده شد. نتایج مربوط در جدول (۳-۳۰) و شکل (۳-۱۷) آورده شده است. نتایج نشان می دهد زمان اثری روی میزان جذب این کمپلکس ها ندارد و واکنش تشکیل کمپلکس سریع می باشد.

جدول (۳-۳): نتایج حاصل از بررسی اثر زمان

جذب کمپلکس		زمان بر حسب ثانیه
پالادیم (۷۲۴ نانومتر)	مس (۵۸۰ نانومتر)	
۰/۱۰۵	۰/۲۹۵	۳۰/۰
۰/۱۰۴	۰/۳۰۲	۶۰/۰
۰/۱۰۴	۰/۳۰۴	۱۲۰
۰/۱۰۳	۰/۳۰۹	۱۸۰
۰/۱۰۲	۰/۳۰۵	۳۰۰
۰/۱۰۱	۰/۳۰۹	۴۸۰
۰/۱۰۴	۰/۳۱۱	۶۰۰



شکل (۳-۱۷): بررسی اثر زمان

شرایط: غلظت سورفکتانت ۴/۰۰ درصد وزنی-حجمی، $9/79 \times 10^{-5}$ مولار TAN، مس (II) (□●□) و پالادیم (II) (□■□) هر کدام ۱/۰۰ میکروگرم بر میلی لیتر و بافر فتالاتی با pH=۲/۲۰.

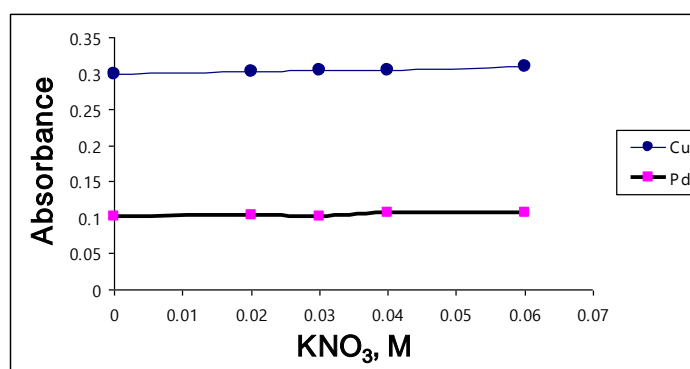
۳-۲-۱۲- بررسی اثر قدرت یونی

پارامتر دیگری که می‌تواند روی یک واکنش شیمیایی اثر بگذارد و در اینجا مورد بررسی قرار گرفت اثر قدرت یونی است. برای بررسی اثر قدرت یونی از محلول پتاسیم نیترات استفاده شد. در یک بالن حجمی ۱۰ میلی لیتری حجم‌های متفاوتی از محلول پتاسیم نیترات ۲/۰۰ مولار ریخته شد. ترتیب افزایش به این صورت بود که ابتدا ۲/۰ میلی لیتر محلول SDS ۲۰/۰ درصد وزنی-حجمی، ۱/۰۰ میلی لیتر محلول TAN $9/79 \times 10^{-4}$ مولار سپس ۱/۰ میلی لیتر محلول مس ۱۰/۰ میکروگرم بر میلی لیتر و حجم‌های متفاوتی از محلول پتاسیم نیترات ۲/۰۰ مولار و در نهایت ۲/۰ میلی لیتر

محلول بافر فتالاتی با $\text{pH}=2/20$ اضافه شده و در نهایت بالن حجمی تا خط نشانه با آب دو بار تقطیر به حجم رسانده می شود سپس محلول یکنواخت شده داخل سل گذاشته و جذب اندازه گیری می شود. نتایج حاصل در جدول (۳-۳۱) و شکل (۳-۱۸) نشان داده شده است. همچنین اثر قدرت یونی بر روی جذب کمپلکس Pd-TAN در شرایط مشابه با شرایط مس بررسی شد با این تفاوت که بجای مس، پالادیم $1/100$ میکروگرم بر میلی لیتر افزوده شد. نتایج در جدول (۳-۳۱) و شکل (۳-۱۸) آورده شده است. نتایج حاصل در جدول (۳-۳۱) و شکل (۳-۱۸) نشان می دهند قدرت یونی اثری روی جذب کمپلکس Cu-TAN و Pd-TAN ندارد.

جدول (۳-۳۱): نتایج حاصل از بررسی قدرت یونی

جذب کمپلکس		غلظت پتاسیم نیترات (مولار)
پالادیم (۷۲۴ نانومتر)	مس (۵۸۰ نانومتر)	
۰/۱۰۲	۰/۳۰۰	۰/۰۰
۰/۱۰۳	۰/۳۰۲	۰/۰۲۰۰
۰/۱۰۲	۰/۳۰۴	۰/۰۳۰۰
۰/۱۰۶	۰/۳۰۵	۰/۰۴۰۰
۰/۱۰۶	۰/۳۰۹	۰/۰۶۰۰



شکل (۳-۱۸): بررسی اثر قدرت یونی

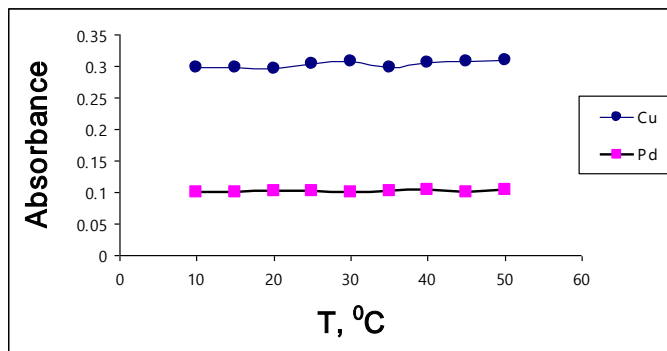
شرایط: غلظت سورفکتانت $4/100$ درصد وزنی-حجمی، $9/79 \times 10^{-5}$ مولار TAN، مس (II) (□●□) و پالادیم (II) (□■□) هر کدام $1/100$ میکروگرم بر میلی لیتر و بافر فتالاتی با $\text{pH}=2/20$.

۳-۲-۱۳- بررسی اثر دما

اثر دما بر روی جذب کمپلکس Cu-TAN و Pd-TAN در حضور غلظت ۴/۰۰ درصد وزنی- حجمی SDS و غلظت $9/79 \times 10^{-5}$ مولار لیگاند TAN و مس و پالادیم هر کدام با غلظت ۱/۰۰ میکروگرم بر میلی لیتر و ۲/۰ میلی لیتر محلول بافر فتالاتی با $pH=2/20$ در فاصله دمایی ۰/۰-۵۰/۰ درجه سانتی گراد بررسی شد. نتایج در جدول (۳-۳۲) و شکل (۳-۱۹) آورده شده است. نتایج نشان می‌دهد که دما اثری بر روی میزان جذب کمپلکس‌های بیان شده ندارد.

جدول (۳-۳۲): نتایج حاصل از بررسی اثر دما

جذب کمپلکس		دما (°C)
پالادیم (۷۲۴ نانومتر)	مس (۵۸۰ نانومتر)	
SDS در این دما رسوب می‌دهد	SDS در این دما رسوب می‌دهد	۰/۰۰
SDS در این دما رسوب می‌دهد	SDS در این دما رسوب می‌دهد	۵/۰۰
۰/۱۰۰	۰/۲۹۹	۱۰/۰
۰/۱۰۰	۰/۲۹۸	۱۵/۰
۰/۱۰۲	۰/۲۹۶	۲۰/۰
۰/۱۰۲	۰/۳۰۳	۲۵/۰
۰/۱۰۰	۰/۳۰۸	۳۰/۰
۰/۱۰۱	۰/۲۹۹	۳۵/۰
۰/۱۰۳	۰/۳۰۶	۴۰/۰
۰/۱۰۰	۰/۳۰۷	۴۵/۰
۰/۱۰۳	۰/۳۰۹	۵۰/۰



شکل (۳-۱۹): بررسی اثر دما

شرایط: ۴/۰۰ درصد وزنی-حجمی SDS، $9/79 \times 10^{-5}$ مولار TAN، مس (II) (●) و پالادیم (II) (■) هر کدام ۱/۰۰ میکروگرم بر میلی لیتر و بافر فتالاتی با $pH=2/20$.

۳-۲-۱۴-شرایط بهینه

با توجه به نتایج تجربی حاصل در بررسی و بهینه سازی پارامترهای موثر بر جذب کمپلکس مس با لیگاند TAN در طول موج ماکزیمم ۵۸۰ نانومتر و کمپلکس Pd-TAN در طول موج ماکزیمم ۷۲۴ نانومتر، شرایط بهینه زیر انتخاب شده و در آزمایش‌های بعدی مورد استفاده قرار گرفت:

۱-۲/۰ میلی لیتر بافر فتالاتی با $pH=2/20$.

۲-غلظت ۴/۰۰ درصد وزنی-حجمی از SDS

۳-غلظت $9/79 \times 10^{-5}$ مولار از لیگاند TAN

۳-۲-۱۵-رسم منحنی کالیبراسیون و تعیین دامنه خطی مس

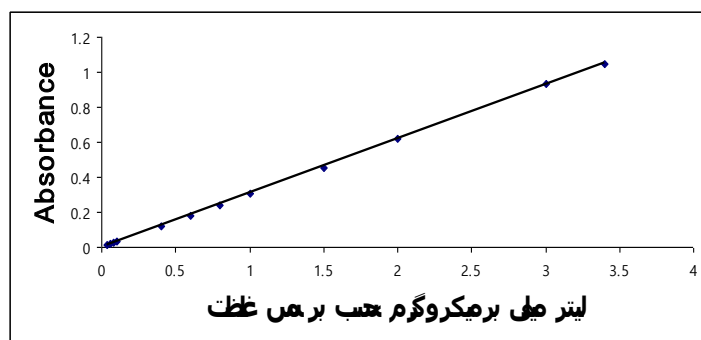
در شرایط بهینه غلظتی منحنی کالیبراسیون (درجه بندی) برای اندازه گیری مس بدست آمد. روش کار برای استخراج منحنی کالیبراسیون به صورت زیر بود:

به یک بالن حجمی ۱۰ میلی لیتری ۲/۰ میلی لیتر از محلول SDS ۲۰/۰ درصد وزنی-حجمی، ۱/۰ میلی لیتر محلول $9/79 \times 10^{-4}$ مولار TAN و سپس حجم‌های لازم از محلول استاندارد مس و ۲/۰ میلی لیتر بافر فتالاتی $pH=2/20$ اضافه گردید و تا خط نشانه بالن با آب دو بار تقطیر رقیق و یکنواخت گردید.

سپس قسمتی از محلول به سل دستگاه اسپکتروفتومتر منتقل شد و جذب محلول در طول موج ماکزیمم ۵۸۰ نانومتر برای مس نسبت به شاهد اندازه‌گیری شد. معادله بهترین خط برای منحنی درجه بندی از روش رگرسیون حداقل مربعات استخراج شد نتایج حاصل در جداول (۳-۳۳) و (۳-۳۴) آمده است.

جدول (۳-۳۳): تغییرات جذب بر حسب غلظت مس

جذب کمپلکس در ۵۸۰ نانومتر	غلظت مس بر حسب میکروگرم بر میلی لیتر
۰/۰۱۵	۰/۰۴۰۰
۰/۰۲۲	۰/۰۶۰۰
۰/۰۲۸	۰/۰۸۰۰
۰/۰۳۴	۰/۱۰۰
۰/۱۲۲	۰/۴۰۰
۰/۱۸۰	۰/۶۰۰
۰/۲۳۷	۰/۸۰۰
۰/۳۰۹	۱/۰۰
۰/۴۵۱	۱/۵۰
۰/۶۱۷	۲/۰۰
۰/۹۳۶	۳/۰۰
۱/۰۵۰	۳/۴۰



شکل (۳-۲۰): منحنی کالیبراسیون مس

شرایط: غلظت ۴/۰۰ درصد وزنی-حجمی SDS، $9/79 \times 10^{-5}$ مولار TAN و بافر فتالاتی با pH=۲/۲۰

جدول (۳-۳۴): نتایج حاصل از کالیبراسیون

۰/۰۴۰۰-۳/۴۰	ناحیه خطی بر حسب (میکروگرم بر میلی لیتر)
$A=0.3092C_{Cu}-0.0011$	معادله رگرسیون ($n=12$)
۰/۹۹۹۷	R

نشانه‌های A، R و C_{Cu} به ترتیب نشان دهنده میزان جذب کمپلکس، ضریب همبستگی و غلظت مس (II) (بر حسب میکرو گرم بر میلی لیتر) می باشد.

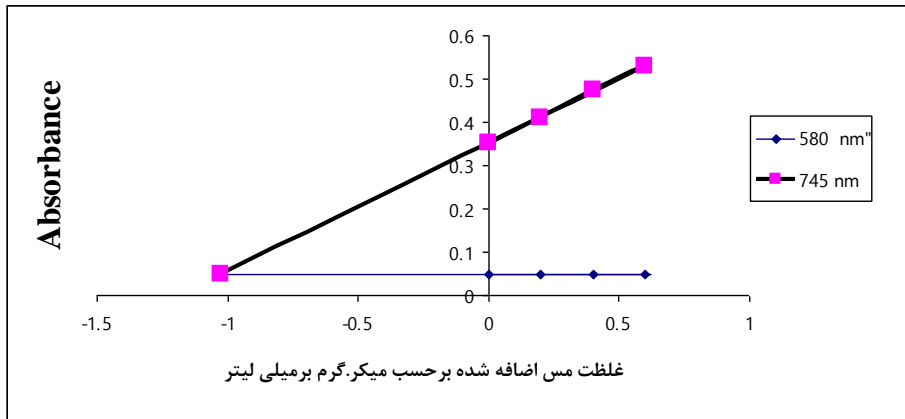
۳-۲-۱۶- روش افزایش استاندارد نقطه-اچ

همان طور که در بخش (۲-۳) بیان شد برای استفاده از روش افزایش استاندارد نقطه-اچ باید دو طول موج مناسب را انتخاب نمود که در این دو طول موج گونه مزاحم (پالادیم) دارای جذب های یکسان و آنالیت (مس) تا حد امکان دارای جذب های متفاوت باشند تا نتایج با صحت و دقت خوب بدست آید. بر این اساس دو طول موج ۵۸۰ و ۷۴۵ نانومتر انتخاب شد و افزایش استاندارد مس انجام و جذب ها در دو طول موج مذکور اندازه گیری شد. با رسم جذب ها بر حسب غلظت آنالیت، دو خط مستقیم بدست می آید که یک نقطه مشترک دارند (C_H, A_H)، که C_H غلظت آنالیت (مس) و A_H جذب گونه مزاحم (پالادیم) است.

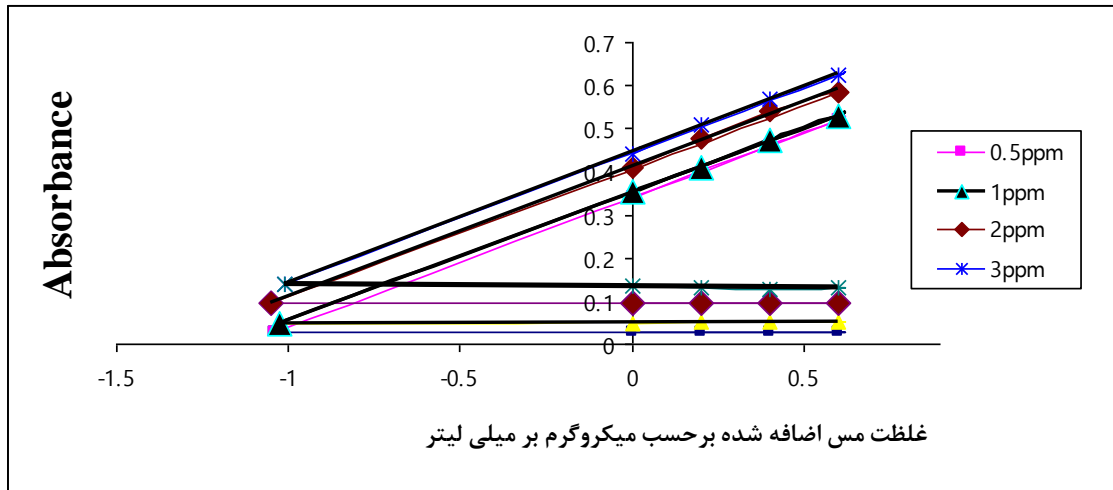
شکل (۳-۲۱) منحنی افزایش استاندارد نقطه-اچ را برای مخلوط سنتزی نشان می دهد.

برای اثبات مناسب بودن طول موج های مذکور، دو سری مخلوط های حاوی مس (II) و پالادیم (II) تهیه گردید. در مخلوط های سری اول، محلول هایی با غلظت های ثابت از مس (II) و غلظت های متفاوت از پالادیم تهیه گردید و افزایش استاندارد مس (II) انجام شد و جذب در دو طول موج ۵۸۰ و ۷۴۵ نانومتر اندازه گیری شد که نتایج در شکل (۳-۲۲) آورده شده است.

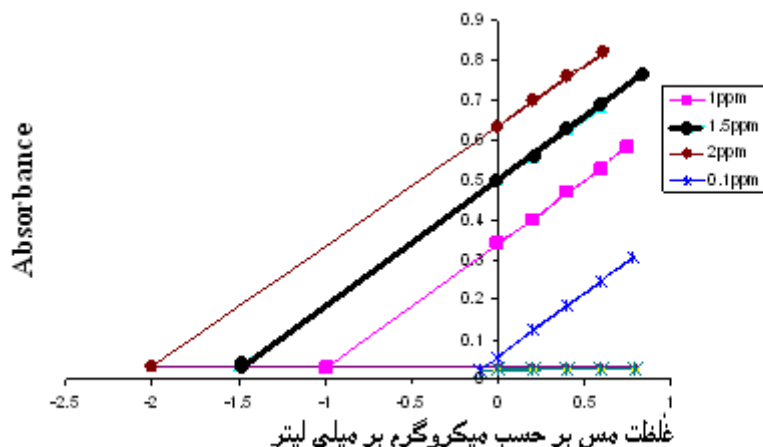
در مخلوط های سری دوم، محلول هایی با غلظت های ثابت از پالادیم (II) و غلظت های متفاوت از مس (II) تهیه گردید و افزایش استاندارد مس (II) انجام شد و جذب در دو طول موج مذکور اندازه گیری گردید که نتایج در شکل (۳-۲۳) آورده شده است.



شکل (۳-۲۱): منحنی افزایش استاندارد نقطه-اچ برای تعیین همزمان پالادیم (II) و مس (II)، ۱/۰۰ میکروگرم بر میلی لیتر مس و ۱/۰۰ میکروگرم بر میلی لیتر پالادیم در $\text{pH}=2/20$ و طول موج های انتخاب شده ۷۴۵ و ۵۸۰ نانومتر.



شکل (۳-۲۲): منحنی افزایش استاندارد نقطه-اچ برای مخلوط‌هایی با غلظت ثابت ۱/۰۰ میکروگرم بر میلی لیتر مس (II) و غلظت‌های مختلفی از پالادیم (۰/۵۰۰، ۱/۰۰، ۲/۰۰، ۳/۰۰ میکروگرم بر میلی لیتر) در $\text{pH}=2/20$ و طول موج های انتخاب شده ۷۴۵ و ۵۸۰ نانومتر.



شکل (۳-۲۳): منحنی افزایش استاندارد نقطه-اچ برای مخلوط‌هایی با غلظت ثابت از ۰/۵۰۰ میکروگرم بر میلی لیتر پالادیم (II) و غلظت‌های مختلفی از مس (۰/۱۰۰، ۱/۱۰۰، ۱/۵۰، ۲/۱۰۰، میکروگرم بر میلی لیتر) در pH=۲/۲۰ و طول موج‌های انتخاب شده ۷۴۵ و ۵۸۰ نانومتر.

۳-۲-۱۷- تکرار پذیری روش

تحت شرایط بهینه غلظت سورفکتانت ۴/۰۰ درصد وزنی-حجمی، محلول $9/79 \times 10^{-5}$ مولار TAN، ۲/۰ میلی لیتر بافر فتالاتی با pH=۲/۲۰ تعیین همزمان مس (II) و پالادیم (II) به روش افزایش استاندارد نقطه-اچ انجام گرفت.

برای مشخص کردن تکرارپذیری روش ۵ اندازه‌گیری تکراری مس و پالادیم انجام شد. سپس غلظت مزاحم در هر محلول با استفاده از منحنی کالیبراسیون پالادیم در ۷۴۵ نانومتر و A_H (مقدار جذب در نقطه-اچ) محاسبه شد. نتایج در جدول (۳-۳۵) نشان داده شده است.

معادله منحنی کالیبراسیون پالادیم در ۷۴۵ نانومتر به صورت زیر می باشد:

$$A_{745} = 0.0390 \cdot C_{Pd} + 0.009 \quad (2-3)$$

۳-۲-۱۸- صحت و دقت روش و حد تشخیص

چندین مخلوط سنتزی با نسبت‌های غلظتی مختلف از مس و پالادیم به روش افزایش استاندارد نقطه-اچ مورد بررسی قرار گرفت. جدول (۳-۳۶) نتایج حاصل از این بررسی را نشان می‌دهد.

جدول (۳-۳۵): نتایج حاصل از ۵ اندازه‌گیری تکراری برای آنالیز مخلوط های مس و پلادیم

معادلات	R	مقدار اضافه شده ($\mu\text{g. ml}^{-1}$)		مقدار بدست آمده ($\mu\text{g.ml}^{-1}$)	
		Cu	Pd	Cu	Pd
$A_{745}=0.028$ $A_{580}=0.312C+0.343$	- ۰/۹۹۹	۱/۰۰	۰/۵۰۰	۱/۰۱	۰/۴۸۷
$A_{745}=0.028$ $A_{580}=0.312C+0.340$	- ۰/۹۹۷	۱/۰۰	۰/۵۰۰	۱/۰۰	۰/۴۸۷
$A_{745}=0.029$ $A_{580}=0.310C+0.342$	- ۰/۹۹۷	۱/۰۰	۰/۵۰۰	۱/۰۱	۰/۵۱۰
$A_{745}=0.028$ $A_{580}=0.313C+0.340$	- ۰/۹۹۸	۱/۰۰	۰/۵۰۰	۰/۹۹۴	۰/۴۸۷
$A_{745}=0.029$ $A_{580}=0.310C+0.338$	- ۰/۹۹۸	۱/۰۰	۰/۵۰۰	۱/۰۲	۰/۵۱۰

معادلات	R	مقدار اضافه شده ($\mu\text{g. ml}^{-1}$)		مقدار بدست آمده ($\mu\text{g.ml}^{-1}$)	
		Cu	Pd	Cu	Pd
$A_{745}=0.024$ $A_{580}=0.315C+0.636$	- ۰/۹۹۸	۲/۰۰	۰/۴۰۰	۱/۹۴	۰/۳۸۵
$A_{745}=0.025$ $A_{580}=0.316C+0.633$	- ۰/۹۹۷	۲/۰۰	۰/۴۰۰	۱/۹۲	۰/۴۱۰
$A_{745}=0.026$ $A_{580}=0.311C+0.640$	- ۰/۹۹۷	۲/۰۰	۰/۴۰۰	۱/۹۷	۰/۴۳۶
$A_{745}=0.025$ $A_{580}=0.310C+0.633$	- ۰/۹۹۹	۲/۰۰	۰/۴۰۰	۱/۹۶	۰/۴۱۰
$A_{745}=0.023$ $A_{580}=0.309C+0.640$	- ۰/۹۹۸	۲/۰۰	۰/۴۰۰	۲/۰۱	۰/۳۶۰

برای محاسبه حدتشخیص هفت اندازه‌گیری تکراری به روش افزایش استاندارد نقطه اچ بر روی

نمونه در غلظت صفر آنالیت انجام شد سپس از فرمول زیر حدتشخیص محاسبه گردید.

$$D.L = 3S_{C_H} = 0.0608$$

میکروگرم بر میلی لیتر

جدول (۳-۳۶): نتایج حاصل از بررسی روش افزایش استاندارد نقطه اچ چند مخلوط سنتزی با نسبت‌های غلظتی مختلف از مس و پالادیم.

معادلات	R	مقدار اضافه شده ($\mu\text{g. ml}^{-1}$)		مقدار بدست آمده ($\mu\text{g. ml}^{-1}$)	
		Cu	Pd	Cu	Pd
$A_{745}=0.121$ $A_{580}=0.309C+0.244$	0.998 0.997	0.400	$2/80$	$0.405 \pm 0.005^*$	$2/82 \pm 0.036^*$
$A_{745}=0.027$ $A_{580}=0.327C+0.058$	- 0.996	0.100	0.500	0.95 ± 0.006	0.460 ± 0.034
$A_{745}=0.166$ $A_{580}=0.307C+0.482$	- 0.989	$1/00$	$4/00$	1.02 ± 0.033	$4/02 \pm 0.019$
$A_{745}=0.002C+0.130$ $A_{580}=0.307C+0.442$	0.977 0.999	$1/00$	$3/00$	1.02 ± 0.019	$3/04 \pm 0.125$
$A_{745}=0.004C+0.071$ $A_{580}=0.313C+0.370$	0.987 0.999	$1/00$	$1/50$	0.968 ± 0.048	$1/49 \pm 0.135$
$A_{745}=0.049$ $A_{580}=0.335C+0.374$	- $1/00$	$1/00$	$1/00$	0.970 ± 0.029	$1/03 \pm 0.079$
$A_{745}=0.028$ $A_{580}=0.311C+0.341$	- 0.996	$1/00$	0.500	1.01 ± 0.010	0.496 ± 0.013
$A_{745}=0.028$ $A_{580}=0.308C+0.498$	- 0.987	$1/50$	0.500	1.53 ± 0.033	0.490 ± 0.035
$A_{745}=0.002C+0.033$ $A_{580}=0.307C+0.637$	$1/00$ 0.996	$2/00$	0.500	1.98 ± 0.021	0.488 ± 0.022
$A_{745}=0.025$ $A_{580}=0.312C+0.636$	- $1/00$	$2/00$	0.400	1.96 ± 0.034	0.400 ± 0.029

* انحراف استاندارد ۵ اندازه‌گیری تکراری

۳-۲-۱۹- بررسی مزاحمت‌ها

از مهمترین مراحل در ارائه و بهینه سازی یک روش تجزیه‌ای بررسی مزاحمت‌های احتمالی گونه‌های مختلف در اندازه‌گیری گونه مورد نظر، جهت استفاده از روش فوق در تجزیه نمونه‌های حقیقی می باشد. با بررسی مزاحمت‌ها می‌توان به میزان گزینش پذیری روش پی برد و بدین منظور مزاحمت احتمالی تعداد زیادی از کاتیون‌ها و آنیون‌ها مورد بررسی قرار گرفت.

برای بررسی مزاحمت‌ها بصورت زیر عمل شد:

بر روی یک نمونه مخلوط حاوی ۱/۰۰ میکروگرم بر میلی لیتر پالادیم(II) و ۱/۰۰ میکروگرم بر میلی لیتر مس(II)، ۵ بار اندازه‌گیری تکراری انجام شد و جذب‌ها در طول موج ۵۸۰ و ۷۴۵ نانومتر اندازه‌گیری شد. سپس میانگین جذب و انحراف استاندارد آن در هر طول موج محاسبه شد. سپس هر گونه مورد بررسی به میزان ۱۰۰۰ برابر وزنی پالادیم و مس به مخلوط اضافه شد و جذب مخلوط در حضور گونه مزاحم در دو طول موج ۵۸۰ و ۷۴۵ نانومتر در شرایط بهینه اندازه‌گیری شد. چنانچه جذب اندازه‌گیری شده در هر طول موج در محدوده $\bar{A} \pm 3S$ در آن طول موج قرار داشت، گونه به عنوان مزاحم در نظر گرفته نشد. در غیر اینصورت نسبت گونه مزاحم در مخلوط پالادیم-مس به تدریج کم شد تا مزاحمت مشاهده نگردد. نتایج حاصل از این بررسی در جدول (۳-۳۷) آورده شده است.

جدول (۳-۳۷): بررسی اثر گونه‌های خارجی و حد مجاز غلظت آن‌ها در محیط واکنش در اندازه‌گیری پالادیم و مس با غلظت‌های مساوی ۱/۰۰ میکروگرم بر میلی لیتر به روش افزایش استاندارد نقطه اچ.

گونه مورد بررسی	حد مجاز گونه مورد بررسی به پالادیم و مس
Mg ²⁺ , Na ⁺ , Li ⁺ , HCOO ⁻ , NO ₃ ⁻ , Al ³⁺ , Pb ^{2+(a)} , Ca ²⁺ , SO ₄ ²⁻ , PO ₄ ³⁻ , K ⁺ , Cr(VI), S ₂ O ₈ ²⁻ , Sn ²⁺ , NH ₄ ⁺ , CH ₃ COO ⁻	۱۰۰۰
تارتارات، Cl ⁻	۸۰۰
Cd ²⁺ , Mo(VI)	۵۰۰
سیترات، NO ₂ ⁻ , I ⁻ , Hg ²⁺	۲۰۰
Mn ²⁺ , CO ₃ ²⁻	۱۰۰
Zn ²⁺ , Cr ³⁺ , Pb ²⁺	۵۰
Ag ⁺	۲۰
اگزالات، Ba ²⁺	۱۰
Fe ²⁺ , Fe ³⁺	۵
Co ²⁺	۱
Ni ²⁺	۰/۵

مزاحمت Pb^{2+(a)} با سانتی‌فوز به مدت ده دقیقه بر طرف شد.

برای رفع مزاحمت Pb^{2+} ، قبل از انتقال محلول به سل آن را به مدت ۱۰٪ دقیقه با سرعت ۱۰۰۰ دور بر دقیقه سانتریفوژ نمودیم سپس محلول رویی به سل منتقل و اندازه گیری انجام شد. با انجام سانتریفوژ حد مزاحمت سرب از ۵۰ میکروگرم بر میلی لیتر به ۱۰۰۰ میکروگرم بر میلی لیتر کاهش یافت.

۳-۲-۲۰- کاربرد روش در تجزیه نمونه‌های حقیقی

برای بررسی و ارزیابی یک روش بایستی آن روش را در تجزیه نمونه‌های حقیقی به کار گرفت. روش پیشنهادی برای تعیین مس (II) و پالادیم (II) مورد نظر در نمونه‌های آب و آلیاژهای سنتزی به کار گرفته شد.

برای تهیه نمونه‌های آب، از آب شهر شاهرود به عنوان بافت ثابت نمونه‌ها استفاده شد. روش کار به این صورت بود که مقادیر مشخص از پالادیم و مس به آب شهر اضافه گردید تا نمونه‌های سنتزی بدست آید. این نمونه‌ها با استفاده از روش پیشنهادی مورد تجزیه قرار گرفته و پالادیم و مس در آن‌ها اندازه‌گیری شد. هر اندازه‌گیری ۵ بار تکرار شد. نتایج حاصل از تجزیه آب شهر در جدول (۳-۳۸) آورده شده است.

جدول (۳-۳۸): نتایج حاصل از بررسی روش پیشنهادی در نمونه آب شهر شاهرود

درصد بازیابی		مقدار اندازه‌گیری شده ($\mu\text{g. ml}^{-1}$) N=۵		مقدار افزوده شده ($\mu\text{g. ml}^{-1}$)		نمونه
Pd	Cu	Pd	Cu	Pd	Cu	
۱۰۷	۱۰۴	$۱/۰۷ \pm ۰/۰۷۵^*$	$۱/۰۴ \pm ۰/۰۴۰^*$	۱/۰۰	۱/۰۰	۱
۱۰۳	۱۰۶	$۲/۰۶ \pm ۰/۰۷۵$	$۰/۵۳۲ \pm ۰/۰۲۷$	۲/۰۰	۰/۵۰۰	۲

*انحراف استاندارد ۵ اندازه‌گیری تکراری

-سنتز آلیاژها

آلیاژهای سنتزی آنالیز شده دارای مشخصات زیر می باشد:

آلیاژ ۱: آلیاژ Pd-Cu با ترکیب درصد (۶۰٪) Pd و (۴۰٪) Cu.

آلیاژ ۲: آلیاژ Pd-Cu-Ni با ترکیب درصد (۲۲٪) Pd، (۷۶٪) Cu و (۲٪) Ni.

آلیاژ ۳: آلیاژ Pd-Cu-Ni با ترکیب درصد (۴۵٪) Pd، (۵۰٪) Cu و (۵٪) Ni.

برای سنتز آلیاژهای ذکر شده، محلول‌هایی از هر آلیاژ شامل عناصر تشکیل دهنده آن آلیاژ (Pd، Cu یا Ni) در یک بالن حجمی ۵۰ میلی لیتری تهیه شدند بطوری که غلظت آن‌ها در بالن حجمی ۵۰ میلی لیتری متناسب با ترکیب درصد آن آلیاژها بود. پس از سنتز آلیاژهای فوق در بالن حجمی ۵۰ میلی لیتری، ۱/۰ میلی لیتر از آن‌ها به بالن ۱۰ میلی لیتری منتقل شد و به روش افزایش استاندارد نقطه اچ آنالیز گردید. اندازه‌گیری روی هر کدام ۵ بار تکرار شد که نتایج حاصل در جدول (۳-۳۹) آورده شده است.

جدول (۳-۳۹): نتایج حاصل از کاربرد روش پیشنهادی در نمونه‌های آلیاژ

درصد پالادیم و مس اندازه گیری شده در آلیاژ		درصد بازیابی		مقدار اندازه گیری شده N=۵ ($\mu\text{g. ml}^{-1}$)		مقدار واقعی ($\mu\text{g. ml}^{-1}$)		نمونه
Pd	Cu	Pd	Cu	Pd	Cu	Pd	Cu	
۵۸/۶±۱/۹۶*	۴۰/۸±۱/۴۰*	۹۷/۷	۱۰۲	۰/۵۸۶	۰/۴۰۸	۰/۶۰۰	۰/۴۰۰	آلیاژ ۱
۴۳/۵±۳/۳۰	۱۵/۷±۸/۸۰	۹۸/۹	۱۰۳/۳	۰/۴۳۵	۱/۵۷	۰/۴۴۰	۱/۵۲	آلیاژ ۲
۴۸/۲±۴/۵۰	۵۲/۴±۴/۷۰	۱۰۷/۱	۹۵/۴	۰/۴۸۲	۰/۵۲۴	۰/۴۵۰	۰/۵۰۰	آلیاژ ۳

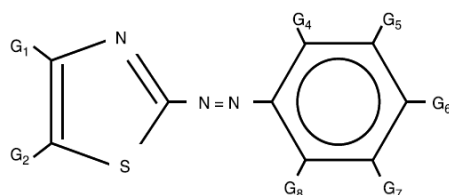
*انحراف استاندارد ۵ اندازه‌گیری تکراری

فصل چهارم:

بحث و نتیجه گیری

۴-۱- سیستم شیمیایی بکار برده شده

ترکیب ۱- (۲-تiazولیل آزو)-۲-نفتل از دسته رنگ‌های تiazولیل آزو می‌باشد. رنگ‌های تiazولیل آزو ترکیبات آلی هستند که از دی آزوتیاسازیون^۱ ۲-آمینو تiazول و مشتقات آن و اتصال آن‌ها با فنل یا دیگر ترکیبات آروماتیک بدست می‌آیند. فرآیند دی آزوتیاسازیون بخاطر واکنش پذیری دیازوتات^۲ واسطه به راحتی در دمای پایین (۵/۰۰-۰/۰۰) درجه سانتیگراد در محلول‌های شدیداً اسیدی اتفاق می‌افتد. در میان این ترکیبات ۱- (۲-تiazولیل آزو)-۲-نفتل (TAN)، ۲- (۲-تiazولیل آزو)-پارا کروزول^۳ (TAC)، ۴- (۲-تiazولیل آزو)-رزوسینول^۴ (TAR) به طور وسیعی به عنوان معرف استفاده شده‌اند [۷۹-۸۱]. فرمول کلی آن‌ها در شکل (۴-۱) نشان داده شده است.



شکل (۴-۱): فرمول ساختاری رنگ‌های تiazولیل آزو. G می‌تواند H، OH، NH₂، SO₃H اتم‌های هالوزن و دیگر گروه‌های آلی باشد.

بسته به pH، معرف‌های تiazولیل آزو در محلول در شکل‌های مختلفی وجود دارند. برای مثال TAN در محلول اسیدی به شکل پروتونه شده H₂R⁺ محلول در آب می‌باشد. در محیط خنثی و اسیدی ضعیف به شکل HR قابل حل در حلال آلی و در محیط بازی به شکل R⁻ قابل حل در آب می‌باشد. شکل (۴-۲) نمایش شماتیکی از تعادل بین این فرم‌ها را نشان می‌دهد.

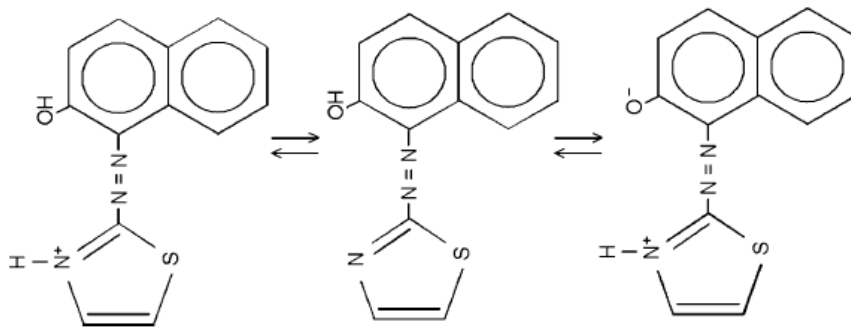
1. Diazotisation.

2. Diazotate

3. 2-(2'-Thiazolylazo)-p-Cresol (TAC).

4. 4-(2'-Thiazolylazo)Resorcinol (TAR).

بیشتر این ترکیبات به طور جزئی در آب حل می شوند و یا در آب نامحلولند [۸۲]. در حالی که حلالیت آن‌ها در حلال‌های آلی مانند کلروفرم، اتانول، دی متیل فرماید و استون زیاد است. گروه‌های هیدروکسی و سولفونیک اسید در تعدادی از این معرف‌ها به منظور افزایش حلالیت آن‌ها در آب استفاده می‌شوند [۸۳].



شکل (۴-۲): تعادل بین فرم‌های مختلف تiazولیل آزو نفتل (TAN) را نشان می دهد.

رنگ‌های تiazولیل آزو بخاطر پروتونه شدن و یونیزه شدن طبق تعادل اسید-باز دارای جابجایی باتوکرومیک^۱ (جابجایی قرمز) هستند. برای مثال اسیدی کردن محلول‌های خنثی ۲- (۲-بنزوتiazولیل آزو)-پارا کرزول منجر به تشکیل رنگ نارنجی می شود در حالی که این معرف در محلول‌های بازی به رنگ ارغوانی می باشد [۸۴].

رنگ‌های تiazولیل آزو در روش‌های جداسازی کاربرد دارند چون حلالیت این معرف ها و کمپلکس‌های فلزی آن‌ها در محلول های آبی محدود است در حالی که حلالیت آن‌ها در محلول های آلی زیاد است.

رنگ‌های تiazولیل آزو می توانند به عنوان شناساگر استفاده شوند. مهمترین کاربرد آن‌ها در تیتراسیون مستقیم فلزات با محلول EDTA در حضور این رنگ‌ها به عنوان شناساگر است [۸۵ و ۸۶].

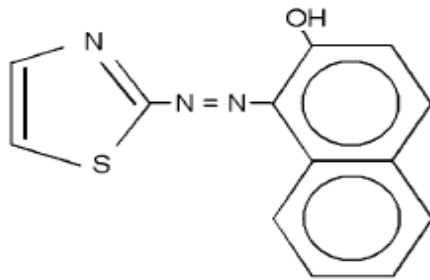
^۱. Bathochromic Shift.

کاربرد ترکیبات تiazولیل آزو در روش‌های استخراج مایع-مایع و استخراج نقطه ابری بر اساس حلالیت زیاد این معرف‌ها در حلال‌های آلی است [۸۷].

اگر به جای G_4 در ساختار کلی رنگ‌های تiazولیل آزو (شکل (۴-۱))، گروه OH و بجای دیگر موقعیت‌های G اتم هیدروژن را جایگزین کنیم ساختار لیگاند ۱-(۲-تiazولیل آزو)-۲-نفتل بدست می‌آید (شکل (۴-۳)).

۱-(۲-تiazولیل آزو)-۲-نفتل ماده‌ای جامد به رنگ نارنجی است. وزن مولکولی این ترکیب $255/3$ گرم بر مول است. این لیگاند سه دندان از طریق گروه‌های نیتروژن و OH با بسیاری از کاتیون‌ها کمپلکس‌رنگی می‌دهد که قابل اندازه‌گیری در ناحیه مرئی هستند.

ضریب استوکیومتری لیگاند در فرمول کمپلکس (n) و ثابت تشکیل کمپلکس Pd-TAN با استفاده از روش تغییرات پیوسته به ترتیب در 662 و 724 نانومتر، 1 ، $2/3 \times 10^6$ ، $1/15 \times 10^6$ بدست آمد.



شکل (۴-۳): ساختار لیگاند ۱-(۲-تiazولیل آزو)-۲-نفتل

طیف جذبی لیگاند TAN (شکل (۳-۱))، ماکزیمم جذب لیگاند TAN را در محیط مایسلی SDS در بافر با $pH=2/20$ در طول موج 486 نانومتر نشان می‌دهد. محلول لیگاند در این شرایط به رنگ نارنجی می‌باشد. این ترکیب با پالادیوم (II) به سرعت در دمای محیط واکنش می‌دهد و کمپلکس سبز

کم رنگ Pd-TAN را بوجود می‌آورد که ماکزیمم جذب کمپلکس در طول موج های ۶۶۲ و ۷۲۴ نانومتر می باشد (شکل (۲-۳)). همان گونه که طیف‌های جذبی لیگاند و کمپلکس Pd-TAN نشان می‌دهند، در طول موج‌های ماکزیمم جذب کمپلکس (۶۶۲ و ۷۲۴ نانومتر) لیگاند هیچ گونه جذبی ندارد. بر اساس شکل (۲-۳)، میزان جذب کمپلکس در هر طول موج متناسب با مقدار پالادیم می‌باشد. با توجه به این که طول موج‌های ماکزیمم کمپلکس در ناحیه مرئی طیف امواج الکترومغناطیس می‌باشند به راحتی می‌توان با اندازه‌گیری جذب کمپلکس در طول موج‌های مذکور در ناحیه مرئی غلظت پالادیم را تعیین نمود.

۴-۲- اندازه‌گیری اسپکتروفتومتری پالادیم با استفاده از ۱-(۲-تiazolylazo)-۲-naphtol^۱

برای رسیدن به بهترین حساسیت و حدتشخیص اثر پارامترهای مختلف بر میزان جذب در طول موج‌های مذکور بررسی شد.

۴-۲-۱- نتایج حال از بهینه سازی شرایط

اثر عوامل مختلف بر میزان جذب کمپلکس Pd-TAN مورد بررسی قرار گرفت. اولین عامل مورد بررسی اثر pH بود. اثر pH در ناحیه ۶/۰۰-۵/۰۰ در طول موج‌های ۶۶۲ و ۷۲۴ نانومتر بررسی شد که نتایج آن در جدول (۲-۳) و شکل (۳-۳) آورده شده است. جذب برای کمپلکس Pd-TAN در طول موج ۶۶۲ نانومتر در فاصله $pH=۵/۰۰-۰/۵۰۰$ ثابت و مستقل از pH می باشد و در طول موج ۷۲۴ نانومتر در فاصله $pH=۵/۰۰-۱/۰۰$ ثابت و مستقل از pH می باشد. لذا برای بررسی‌های بعدی بافر با $pH=۲/۲۰$ فتالاتی انتخاب شد. $pH=۲/۲۰$ فتالاتی دارای بیشترین ظرفیت بافری بوده و همچنین اکثر کاتیون‌ها در این pH امکان تشکیل کمپلکس با TAN را ندارند. لذا با انتخاب این pH، گزینش پذیری تا حد امکان افزایش یافته، در حالی که حساسیت ماکزیمم است.

^۱. 1-(2-Thiazolylazo)-2-Naphtol

اثر غلظت (حجم) بافر در دامنه $3/0-50/0$ میلی لیتر از بافر فتالاتی با $pH=2/20$ بررسی شد. نتایج حاصل در جدول (3-3) و شکل (3-4) آورده شده است. نتایج نشان می دهد که میزان جذب کمپلکس Pd-TAN در کل دامنه مورد استفاده بافر فتالاتی ثابت است. حجم $2/0$ میلی لیتر از بافر برای مطالعات و بررسی های بعدی انتخاب شد.

عامل بعدی، بررسی نوع سورفکتانت بود که در دو غلظت متفاوت پالادیم انجام گرفت. در این بررسی سورفکتانت های سدیم دو دسیل سولفات (از نوع آنیونی)، توئین-80 (از نوع خنثی) و تریتون X-100 (از نوع خنثی) بکار برده شد. نتایج حاصل در جداول (3-4) و (3-5) آورده شده است. این نتایج نشان می دهد که در تریتون X-100، در غلظت های بالای پالادیم کمپلکس Pd-TAN حل نمی گردد و رسوب می دهد. مقدار جذب و ضریب جذب مولی کمپلکس Pd-TAN در طول موج های ماکزیمم جذب در سورفکتانت توئین-80 کمتر از SDS می باشد. بنابراین از سورفکتانت SDS برای بررسی های بعدی استفاده شد چون که هم ضریب جذب مولی (حساسیت) و هم حلالیت کمپلکس Pd-TAN در آن بیشتر است.

اثر غلظت سورفکتانت SDS در دامنه $0/500$ تا $4/000$ درصد (وزنی-حجمی) بر حساسیت روش مورد بررسی قرار گرفت که نتایج آن در جدول (3-6) و شکل (3-5) آورده شده است. این نتایج نشان می دهد که با افزایش غلظت SDS از $0/500$ تا $1/800$ درصد (وزنی-حجمی) جذب در هر دو طول موج 662 و 724 نانومتر افزایش می یابد. در حالی که در غلظت های بالاتر، جذب بطور خیلی جزئی افزایش می یابد. لذا با در نظر گرفتن حساسیت و اطمینان از محلول بودن کمپلکس در غلظت های بالای پالادیم، غلظت $2/000$ درصد (وزنی-حجمی) SDS برای مطالعات بعدی انتخاب شد.

اثر غلظت لیگاند TAN در غلظت بهینه SDS و مقدار بهینه pH در ناحیه غلظتی $10^{-5} \times 17/6$ تا $10^{-5} \times 2/35$ مولار TAN مورد بررسی قرار گرفت که نتایج آن در جدول (3-7) و شکل (3-6) آورده شده است. با افزایش غلظت TAN از غلظت $10^{-5} \times 2/35$ تا $10^{-5} \times 12/0$ مولار جذب به

تدریج کاهش می‌یابد. برای افزایش دامنه خطی منحنی کالیبراسیون و کاهش میزان مزاحمت سایر کاتیون‌ها، غلظت $5/87 \times 10^{-5}$ مولار TAN به عنوان غلظت بهینه انتخاب شد.

اثر زمان روی حساسیت روش در در ناحیه زمانی ۳۰/۰-۶۰۰ ثانیه در دمای محیط و شرایط بهینه غلظتی واکنشگرها بررسی شد. نتایج در جدول (۳-۸) و شکل (۳-۷) نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهد که زمان روی میزان تشکیل کمپلکس اثری ندارد و واکنش تشکیل کمپلکس در دمای محیط سریع می‌باشد.

تأثیر دما در ناحیه ۵۰/۰-۰/۰ درجه سانتی‌گراد مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل در جدول (۳-۹) و شکل (۳-۸) نشان می‌دهد که با افزایش دما سیگنال تجزیه ای ثابت می‌ماند. پس دمای محیط به عنوان دمای بهینه انتخاب شد. با توجه به این که دما اثری بر روی واکنش ندارد و واکنش سنتیکی نیست در نتیجه یک واکنش تعادلی است که با تبادل گرمای زیادی همراه نمی‌باشد. تأثیر قدرت یونی بر روی حساسیت، در ناحیه غلظتی ۰/۰۰-۰/۰۶۰۰ مولار پتاسیم نیترات مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل از این بررسی در جدول (۳-۱۰) و شکل (۳-۹) نشان می‌دهد که در گستره غلظتی فوق، قدرت یونی تأثیری بر حساسیت روش ندارد. با توجه به استفاده از ۲/۰ میلی لیتر بافر و بزرگ بودن ثابت تشکیل کمپلکس ($K_f \cong 2/0 \times 10^6$) نتیجه حاصل از این بررسی منطقی به نظر می‌رسد.

۲-۲-۴- ارقام شایستگی روش

نتایج حاصل از بررسی‌ها نشان می‌دهد که در شرایط بهینه، منحنی کالیبراسیون در ناحیه غلظتی ۰/۱۲۰-۶/۰۰ و ۰/۱۲۰-۶/۰۰ میکروگرم بر میلی لیتر پالادیم به ترتیب در طول موج‌های ۷۲۴ و ۶۶۲ نانومتر خطی است که معادلات مربوط و ضرایب همبستگی آنها در جدول (۳-۱۲) در بخش (۳-۹) آمده است.

مقدار انحراف استاندارد نسبی برای اندازه‌گیری‌های تکراری غلظت های ۱/۵۰، ۳/۰۰، ۵/۰۰ میکروگرم بر میلی لیتر در طول موج ۶۶۲ نانومتر و ۷۲۴ نانومتر به ترتیب ۰/۹۹۰، ۰/۷۶۰، ۱/۰۳ و ۱/۵۸، ۱/۳۲، ۱/۶۳ است که نشان دهنده دقت خوب روش است.

مقادیر درصد بازیابی به دست آمده در جدول (۳-۱۳) بیانگر صحت مناسب روش است. مقدار حدتشخیص روش در ۷۲۴ نانومتر و ۶۶۲ نانومتر به ترتیب برابر ۰/۰۲۳۷، ۰/۰۲۳۲ میکروگرم بر میلی لیتر می‌باشد.

با توجه به شیب منحنی کالیبراسیون ضرایب جذب مولار در طول موج های ۶۶۲ و ۷۲۴ نانومتر به ترتیب 1.16×10^4 و 1.11×10^4 لیتر بر مول. سانتی متر بدست آمد.

با توجه به این که TAN یک لیگاند غیر ویژه است و می تواند با کاتیون های مختلف کمپلکس دهد، به نظر می‌رسد که میزان مزاحمت کاتیون‌ها در این روش زیاد باشد. اما با توجه به این که pH برابر ۲/۲۰ انتخاب شده است، تعداد بسیار کمی از کاتیون‌ها می‌توانند در این pH با TAN کمپلکس تشکیل دهند، در نتیجه روش دارای گزینش پذیری خوبی است.

نتایج حاصل از بررسی مزاحمت ها در طول موج ۷۲۴ نانومتر و ۶۶۲ نانومتر به ترتیب در جداول (۳-۱۶) و (۳-۱۷) نشان می دهد که تعداد زیادی از کاتیون ها و آنیون ها تا ۱۰۰۰ برابر وزنی مزاحمتی در اندازه‌گیری پالادیم ندارند. مزاحمت Ba^{2+} و Pb^{2+} ناشی از تشکیل رسوب با SDS می باشد. مزاحمت Fe^{3+} و Cu^{2+} ناشی از تشکیل کمپلکس با TAN می‌باشد که در طول موج های مذکور دارای جذب هستند (مس در طول موج ۶۶۲ نانومتر دارای جذب می‌باشد و در ۷۲۴ نانومتر جذبی ندارد). هرچند ضریب جذب مولی (حساسیت) کمپلکس Pd-TAN در طول موج ۶۶۲ نانومتر به مقدار جزئی بزرگتر از ضریب جذب کمپلکس Pd-TAN در طول موج ۷۲۴ نانومتر است، اما با توجه به سایر ارقام شایستگی در دو طول موج مذکور، طول موج ۷۲۴ نانومتر ترجیح داده می‌شود چون مزاحمت گونه‌ها کمتر است. این نتایج نشان دهنده گزینش پذیری خوب روش پیشنهادی است.

۴-۲-۳- تجزیه نمونه‌های حقیقی

کارایی روش در تجزیه نمونه حقیقی با اندازه‌گیری پالادیم (II) در نمونه‌های آب شهر و سه آلیاژ سنتزی مورد بررسی قرار گرفت. مقادیر درصد‌های بازیابی و انحراف استانداردهای نسبی در اندازه‌گیری پالادیم نمونه آب در جداول (۱۸-۳) و (۱۹-۳) و مقادیر درصد‌های بازیابی و انحراف استانداردهای نسبی در اندازه‌گیری پالادیم در آلیاژهای سنتزی در جداول (۲۰-۳)، (۲۱-۳) نشان دهنده صحت و دقت خوب این روش در اندازه‌گیری پالادیم است.

۴-۲-۴- مقایسه روش پیشنهادی با برخی از روش‌های اسپکتروفتومتری موجود در

اندازه‌گیری پالادیم

با توجه به جدول (۱-۴) روش پیشنهادی نسبت به روش‌های گزارش شده در مراجع ۳۷، ۸۸، ۸۹ و ۹۰ دارای محدوده خطی وسیعتر و نسبت به روش‌های گزارش شده در مراجع ۳۷، ۷۴، ۷۵، ۷۶، ۷۷ و ۹۱ دارای حد تشخیص پایین‌تری است. همچنین روش پیشنهادی دارای ضریب جذب (حساسیت) بالاتری نسبت به روش‌های گزارش شده در مراجع ۳۷، ۷۴، ۷۵ و ۹۲ می‌باشد. روش پیشنهادی نسبت به روش‌های گزارش شده در مراجع ۹۳، ۹۴ و ۹۵ سریعتر می‌باشد. بنابراین روش پیشنهادی، روشی ساده و سریع با گزینش پذیری بالا، محدوده خطی وسیع و کارایی مناسب برای اندازه‌گیری پالادیم در نمونه‌های سنتزی و حقیقی می‌باشد.

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

ضریب جذب مولی ($L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$)	محدوده دامنه خطی (میکروگرم بر میلی لیتر)	حد تشخیص (میکروگرم بر میلی لیتر)	مرجع
0.95×10^4	۳/۰۰-۳/۸۰	-	۳۷
1.875×10^3	-	۲/۱۷	۷۴
1.0×10^4	۰/۳۰۰-۱۳/۰	۰/۰۶۶	۷۵
-	۰/۳۰۰-۲/۰۰	۰/۰۴۰	۷۶
2.2×10^4	۰/۴۰۰-۶/۴۰	۰/۰۵۰	۷۷
1.9×10^4	۰/۱۰۰-۵/۰۰	-	۸۸
-	۰/۴۰۰-۳/۰۰	-	۸۹
1.1×10^4	۰/۱۰۰-۵/۰۰	-	۹۰
4.68×10^4	۰/۰۰-۲/۲۰	۰/۲۰۰	۹۱
4.1×10^3	۰/۲۰۰-۲/۲۴	-	۹۲
-	۰/۲۰۰-۶/۰۰	-	۹۳
3.65×10^4	۰/۰۴۰۰-۳/۰۰	-	۹۴
1.26×10^5	۱/۱۶-۳/۰۰	-	۹۵
1.11×10^4	۰/۱۰۰-۶/۰۰	۰/۰۲۳	روش پیشنهادی

(-) در مقاله گزارش نشده است

۴-۲-۵-آینده نگری

روش ارائه شده روشی سریع، ساده و دارای گزینش پذیری خوب می‌باشد که ممکن است در

آینده بتواند به عنوان یک روش متداول برای تعیین مقدار پالادیم در نمونه‌های مختلف استفاده شود.

۳-۴- اندازه‌گیری همزمان مس و پالادیم به روش افزایش استاندارد نقطه-اچ با TAN

همان‌گونه که در بخش (۴-۲-۱) آورده شد، TAN با پالادیم (II) به سرعت در دمای محیط در بافر با $\text{pH}=2/20$ در محیط مایسلی SDS کمپلکس محلول و پایدار تشکیل می‌دهد که در طول موج‌های ۶۶۲ و ۷۲۴ نانومتر دارای بیشترین جذب می‌باشد. مس (II) هم مثل پالادیم (II) در دمای محیط به سرعت با لیگاند TAN واکنش می‌دهد و کمپلکس Cu-TAN با رنگ پایدار در شرایط مذکور بوجود می‌آورد. ماکزیمم جذب آن در ۵۸۰ نانومتر می‌باشد که نسبت به طول موج ماکزیمم جذب لیگاند TAN در حدود ۱۰۰ نانومتر به سمت طول موج‌های بلندتر جابجا شده است. به علت این که در ۵۸۰ نانومتر علاوه بر کمپلکس Cu-TAN، کمپلکس Pd-TAN هم دارای جذب می‌باشد و طیف‌های دو کمپلکس همپوشانی دارند، اندازه‌گیری مس (II) در حضور پالادیم (II) امکان پذیر نمی‌باشد. لذا روش افزایش استاندارد نقطه اچ با واکنشگر TAN برای اندازه‌گیری همزمان مس (II) و پالادیم (II) پیشنهاد گردید. باندهای جذبی کمپلکس‌های مس و پالادیم با TAN در ناحیه مرئی طیف امواج الکترومغناطیس است.

۳-۴-۱- بررسی پارامترها و بهینه‌سازی شرایط

برای رسیدن به بهترین حساسیت و حد تشخیص، اثر پارامترهای مختلف بر میزان جذب کمپلکس‌های Cu-TAN و Pd-TAN به ترتیب در طول موج‌های ۵۸۰ نانومتر و ۷۲۴ نانومتر بررسی گردید.

اثر pH بر جذب کمپلکس Cu-TAN در ناحیه ۶/۰۰-۵/۰۰ در طول موج ۵۸۰ نانومتر مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل از این بررسی در جدول (۳-۲۳) و شکل (۳-۱۳) آورده شده است. اثر pH بر جذب کمپلکس Pd-TAN، در همان ناحیه در طول موج ۷۲۴ نانومتر بررسی شد که نتایج آن در جدول (۳-۲۳) و شکل (۳-۱۳) آورده شده است. نتایج شکل (۳-۱۳) نشان می‌دهد که با افزایش pH مقادیر جذب در دامنه $\text{pH}=5/00-1/00$ برای کمپلکس Pd-TAN در ۷۲۴ نانومتر و برای

Cu-TAN در دامنه $pH=۱/۸۰-۶/۰۰$ ثابت و مستقل از pH می‌باشد. بافر با $pH=۲/۲۰$ فتالاتی به عنوان بهینه انتخاب شد. این بافر دارای ماکزیمم ظرفیت بافری در این شرایط می‌باشد و در این pH اکثر کاتیون‌ها امکان تشکیل کمپلکس با TAN را ندارند لذا باعث می‌شود که گزینش پذیری تا حد امکان افزایش یابد در حالی که حساسیت برای هر دو کاتیون پالادیم (II) و مس (II) ماکزیمم است.

اثر حجم (غلظت) بافر فتالاتی با $pH=۲/۲۰$ بر روی جذب کمپلکس Cu-TAN در دامنه $۰/۵۰-۳/۰$ میلی لیتر از بافر مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل از این بررسی در جدول (۳-۲۴) و شکل (۳-۱۵) نشان داده شده است. اثر حجم بافر فتالاتی روی جذب کمپلکس Pd-TAN نیز مورد بررسی قرار گرفت. که نتایج آن در جدول (۳-۲۴) و شکل (۳-۱۴) آورده شده است. نتایج شکل (۳-۱۵) نشان می‌دهد که میزان جذب هر دو کمپلکس در کل دامنه مورد نظر ثابت است. برای اطمینان بیشتر از تثبیت pH ، حجم $۲/۰$ میلی لیتر بافر برای مطالعات بعدی انتخاب شد.

اثر نوع سورفکتانت‌ها بر جذب کمپلکس‌های Cu-TAN و Pd-TAN مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل از این بررسی بر جذب کمپلکس Pd-TAN در جداول (۳-۴)، (۳-۵) نشان می‌دهد که این کمپلکس در غلظت‌های بالا در تریتون $X-۱۰۰$ رسوب می‌کند و این سورفکتانت نمی‌تواند غلظت‌های بالای کمپلکس Pd-TAN را در خود حل کند. ضریب جذب مولی کمپلکس Pd-TAN در ۷۲۴ نانومتر در عامل مایسلی کننده توئین-۸۰ کمتر از عامل مایسلی کننده SDS است در حالی که غلظت عامل مایسلی کننده در هر دو مورد یکسان است. نتایج حاصل از بررسی نوع سورفکتانت بر جذب کمپلکس Cu-TAN در ۵۸۰ نانومتر در غلظت‌های متفاوت $۱/۰۰$ و $۲/۰۰$ میکروگرم بر میلی لیتر مس (II) در جداول (۳-۲۵) تا (۳-۲۷) آورده شده است. ضریب جذب مولی (حساسیت) کمپلکس Cu-TAN در ۵۸۰ نانومتر در عوامل مایسلی کننده تریتون $X-۱۰۰$ و توئین-۸۰ کمتر از عامل مایسلی کننده SDS می‌باشد. لذا SDS به عنوان بهترین عامل مایسلی کننده برای هر دو کمپلکس مذکور می‌باشد.

اثر غلظت سدیم دو دسیل سولفات (SDS) بر روی جذب کمپلکس های Cu-TAN و Pd-TAN در ناحیه غلظتی ۰/۵۰۰-۴/۵۰ درصد وزنی-حجمی SDS بررسی شد. نتایج حاصل در جدول (۳-۲۸) و شکل (۳-۱۵) نشان داده شده است. این نتایج نشان می دهد که در کل دامنه غلظتی ۰/۵۰۰-۴/۵۰ درصد SDS، جذب کمپلکس Cu-TAN در ۵۸۰ نانومتر ثابت و مستقل از غلظت SDS است. اما برای کمپلکس Pd-TAN، با افزایش غلظت SDS از ۰/۵۰۰ تا ۱/۸۰ درصد، سیگنال در ۷۲۴ نانومتر افزایش یافته و بعد از آن ثابت و مستقل از غلظت SDS شده است. با در نظر گرفتن حساسیت و اطمینان از محلول بودن کمپلکس ها در غلظت های بالای مس و پالادیم، غلظت ۴/۰۰ درصد وزنی-حجمی SDS به عنوان بهینه در بررسی های بعدی انتخاب شد.

اثر غلظت لیگاند TAN بر میزان جذب کمپلکس Cu-TAN در غلظت بهینه SDS و مقدار بهینه بافر مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل در جدول (۳-۲۹) و شکل (۳-۱۶) نشان می دهد که با افزایش غلظت TAN از $۲/۳۵ \times ۱۰^{-۵}$ مولار تا $۵/۸۷ \times ۱۰^{-۵}$ مولار، جذب در ۵۸۰ نانومتر افزایش یافته و در غلظت های بالاتر ثابت می ماند. همچنین اثر غلظت TAN بر میزان جذب کمپلکس Pd-TAN در ناحیه غلظتی $۲/۳۵ \times ۱۰^{-۵}$ تا $۱۷/۶ \times ۱۰^{-۵}$ مولار بررسی شده که نتایج آن نیز در جدول (۳-۲۹) و شکل (۳-۱۶) آورده شده است. این نتایج نشان می دهد که در دامنه غلظتی $۲/۳۵ \times ۱۰^{-۵}$ تا $۱۲/۰ \times ۱۰^{-۵}$ مولار TAN، جذب کمپلکس Pd-TAN در ۷۲۴ نانومتر با شیب کمی کاهش می یابد. به منظور اطمینان از کافی بودن مقدار TAN در غلظت های بالای پالادیم (II) و مس (II) و همچنین کاهش اثر احتمالی مزاحمت سایر گونه ها، $۹/۷۹ \times ۱۰^{-۵}$ مولار TAN به عنوان غلظت بهینه انتخاب شد.

اثر زمان در حضور غلظت بهینه SDS، TAN و بافر $pH=۲/۲۰$ ، در رنج زمانی ۳۰-۶۰۰ ثانیه بر جذب کمپلکس های Pd-TAN و Cu-TAN بطور جداگانه بررسی شد. نتایج در جدول (۳-۳۰) و شکل (۳-۱۷) نشان داده شده است. نتایج نشان می دهد که زمان روی میزان جذب کمپلکس های Pd-TAN و Cu-TAN اثری ندارد. به عبارت دیگر در دمای محیط واکنش های تشکیل کمپلکس های

Pd-TAN و Cu-TAN هر دو سریع هستند که باعث می‌شود روش پیشنهادی یک روش سریع به حساب آید.

تاثیر قدرت یونی بر روی جذب کمپلکس های Pd-TAN و Cu-TAN در ناحیه غلظتی ۰/۰۶۰-۰/۰۰۰ مولار پتاسیم نیترات مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل در جدول (۳-۳۱) و شکل (۳-۱۸) نشان داده شده است. نتایج حاصل از این بررسی نشان می‌دهد که در گستره غلظتی فوق، قدرت یونی بر میزان جذب کمپلکس های مس و پالادیم در طول موج های ماکزیمم مربوط تاثیر ندارد. اثر دما روی جذب کمپلکس های Cu-TAN و Pd-TAN در حضور غلظت بهینه SDS، TAN و بافر pH=۲/۲۰، در فاصله دمایی ۰/۰-۵۰/۰ درجه سانتی گراد بررسی شد. نتایج در جدول (۳-۳۲) و شکل (۳-۱۹) آورده شده است. نتایج نشان می‌دهد که دما اثری بر روی میزان جذب کمپلکس های مذکور ندارد و کمپلکس های مس و پالادیم با TAN به سرعت در دمای محیط تشکیل می‌شوند.

۴-۳-۲- دامنه خطی مس و حساسیت آن

بررسی ها نشان داد در غلظت های بهینه سایر اجزاء شرکت کننده در واکنش، در محدوده غلظتی ۰/۰۴۰-۳/۴۰ میکروگرم بر میلی لیتر مس، رابطه خطی بین سیگنال اندازه گیری شده و غلظت مس وجود دارد. معادله و ضریب همبستگی در جدول (۳-۳۴) آورده شده است. ضریب جذب مولی کمپلکس Cu-TAN در ۵۸۰ نانومتر برابر با $10^4 \times 1/96$ لیتر بر مول. سانتی متر می‌باشد.

۴-۳-۳- روش افزایش استاندارد نقطه اچ

در روش افزایش استاندارد نقطه اچ برای اندازه گیری همزمان دو گونه، ابتدا لازم است دو طول موج مناسب برای اندازه گیری جذب و رسم منحنی های افزایش استاندارد انتخاب شود. در این روش باید یک گونه به عنوان آنالیت (مس (II)) و گونه دیگر به عنوان مزاحم (پالادیم (II)) انتخاب کرد. در دو طول موج انتخاب شده، گونه مزاحم باید جذب یکسان و مستقل از غلظت آنالیت (مس) داشته باشد. برای تعیین مقدار دو گونه باید به مخلوط های حاوی دو گونه، محلول استاندارد آنالیت افزوده و

جذب‌ها در دو طول موج اندازه‌گیری گردد. سپس منحنی‌های افزایش استاندارد در هر طول موج روی یک نمودار رسم شوند (شکل (۳-۲۱)).

محل تلاقی دو منحنی (یعنی نقطه H)، دارای مختصات C_H و A_H می‌باشد. در این نمودارها غلظت آنالیت (مس) را نشان می‌دهد و A_H سیگنال تجزیه‌ای متناسب با غلظت گونه مزاحم (پالادیم) است. برای اندازه‌گیری گونه مزاحم (پالادیم) دو راه وجود دارد: راه اول این است که گونه پالادیم را به عنوان آنالیت و گونه مس را به عنوان مزاحم در نظر گرفت و در این حالت باید جفت طول موجی را انتخاب کرد که در این دو طول موج، مس دارای جذب یکسان و مستقل از غلظت پالادیم باشد. سپس منحنی‌های افزایش استاندارد برای پالادیم را رسم کرد که در این حالت C_H غلظت پالادیم به عنوان آنالیت بدست می‌آید و A_H سیگنال متناسب با غلظت گونه مزاحم (مس) است. راه دوم برای اندازه‌گیری گونه مزاحم (پالادیم) این است که منحنی کالیبراسیون برای گونه مزاحم در یکی از دو طول موج انتخابی رسم شود، سپس با استفاده از مقدار A_H و معادله منحنی کالیبراسیون برای گونه مزاحم (پالادیم)، غلظت گونه مزاحم (پالادیم) تعیین شود. در این کار از روش دوم برای تعیین مقدار گونه مزاحم (پالادیم) استفاده گردید. مجدداً یادآوری می‌شود که در این کار مس به عنوان آنالیت و پالادیم به عنوان مزاحم در نظر گرفته شدند.

با توجه به شکل (طیف جذبی) جفت طول موجی که شرایط لازم برای روش افزایش استاندارد نقطه‌ای را داشته باشد، ۵۸۰ و ۷۴۵ نانومتر می‌باشد. در این دو طول موج کمپلکس Pd-TAN دارای جذب‌های یکسان است در حالی که جذب‌های کمپلکس Cu-TAN بیشترین تفاوت را دارند. از طرف دیگر جذب‌ها در این دو طول موج برای مخلوط برابر مجموع جذب‌های کمپلکس‌های مس و پالادیم بطور جداگانه در هر طول موج می‌باشد. به عبارت بهتر، دو طول موج مذکور، دارای شرایط مطرح شده در بخش (۲-۳) می‌باشند. در این جفت طول موج کارایی روش استاندارد نقطه‌ای برای اندازه‌گیری همزمان مس (II) و پالادیم (II) بصورت زیر بررسی و تأیید شد.

برای یک سری مخلوط شامل مقدار ثابتی از مس و غلظت‌های مختلفی از پالادیم تهیه و منحنی‌های افزایش استاندارد مس در این دو طول موج رسم گردید. همان گونه که در شکل (۳-۲۲) مشاهده می‌شود در این مخلوط‌ها، C_H ها مقدار ثابتی است ولی A_H متناسب با غلظت پالادیم می‌باشد. در این منحنی‌ها مقادیر C_H های بدست آمده با مقدار واقعی تطابق خوبی را نشان می‌دهد و مستقل از غلظت پالادیم می‌باشند. مقادیر A_H هم متناسب با پالادیم بوده و مستقل از غلظت مس می‌باشند.

در یک سری مخلوط دیگر که مقدار ثابتی از پالادیم و مقادیر مختلفی از مس وجود داشت، منحنی‌های افزایش استاندارد مس در دو طول موج مذکور رسم گردید. شکل (۳-۲۳) نشان می‌دهد که مقادیر A_H برای تمام مخلوط‌ها مقدار ثابتی است که نشان دهنده این است که A_H متناسب با غلظت پالادیم بوده و مستقل از غلظت مس می‌باشد. از طرف دیگر در همین شکل مشاهده می‌شود که مقادیر C_H های بدست آمده با مقادیر واقعی آن‌ها توافق خوبی دارد. به عبارت دیگر غلظت مس (C_H) مستقل از غلظت پالادیم می‌باشد. بنابراین شکل‌های (۳-۲۲) و (۳-۲۳) نشان می‌دهند که از روش افزایش استاندارد نقطه اچ در طول موج‌های ۵۸۰ و ۷۴۵ نانومتر می‌توان برای اندازه‌گیری همزمان مس و پالادیم در مخلوط آن‌ها استفاده کرد.

۴-۳-۴- گزینش پذیری روش

با توجه به این که TAN یک لیگاند غیر ویژه است و می‌تواند با کاتیون‌های مختلف کمپلکس دهد، به نظر می‌رسد که میزان مزاحمت کاتیون‌ها در این روش زیاد باشد. اما با توجه به این که pH برابر ۲/۲۰ انتخاب شده است، تعداد بسیار کمی از کاتیون‌ها می‌توانند در این pH با TAN کمپلکس تشکیل دهند، در نتیجه روش دارای گزینش پذیری خوبی است که نتایج در جدول (۳-۳۷) تأیید کننده این مطلب است. مزاحمت Ba^{2+} ناشی از تشکیل رسوب با SDS می‌باشد. به جز کاتیون‌های

Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} سایر کاتیون‌ها حتی در غلظت‌های بالا ایجاد مزاحمت نمی‌کنند. لازم به ذکر است که در این کار از هیچ عامل پوشاننده‌ای استفاده نگردید که خود به سادگی روش می‌افزاید.

۴-۳-۵-صحت و دقت روش

نتایج جدول (۳-۳۶) دقت و صحت خوب اندازه‌گیری‌های انجام شده به روش پیشنهادی را تایید می‌کنند. توافق بین مقادیر بدست آمده برای مس و پالادیم با مقادیر واقعی آن‌ها در مخلوط، با آزمون t در سطح اطمینان ۰.۹۵٪، تایید شدند. روش افزایش استاندارد نقطه اچ قابلیت خوبی در تعیین همزمان مس (II) و پالادیم (II) در مخلوط‌های آن‌ها با صحت خوب دارد. بنابراین با این روش می‌توان بطور همزمان مس و پالادیم را با صحت و دقت خوب در نسبت غلظتی مس به پالادیم ۵ به ۱ تا ۱ به ۷ تعیین نمود.

۴-۳-۶-کاربرد روش در نمونه‌های حقیقی

نتایج جداول (۳-۳۸) و (۳-۳۹) میزان کارایی روش پیشنهادی در نمونه‌های با بافت‌های نسبتاً پیچیده برای اندازه‌گیری مس و پالادیم را نشان می‌دهد. تایید آزمون t در سطح اطمینان ۰.۹۵٪، تطابق بین مقادیر بدست آمده با مقدار واقعی آن‌ها در نمونه‌های آب و آلیاژهای سنتزی را نشان می‌دهد. مقادیر انحراف استانداردهای بدست آمده در جداول (۳-۳۶)، (۳-۳۸) و (۳-۳۹) دقت خوب روش را نشان می‌دهد.

۴-۳-۷-مقایسه روش با برخی از روش‌های موجود اسپکتروفتومتری در اندازه‌گیری

همزمان پالادیم و مس

با توجه به جدول (۴-۲) روش پیشنهادی نسبت به روش گزارش شده در مرجع ۵۹ دارای محدوده خطی وسیعتر است. همچنین این روش پیشنهادی نیاز به زمان کمتری نسبت به روش‌های گزارش شده در مراجع ۵۷ و ۳۷ می‌باشد.

جدول (۴-۲): مقایسه روش پیشنهادی با روش‌های گزارش شده برای تعیین همزمان مقدار پالادیم و مس

ضریب جذب مولی (L. mol ⁻¹ . cm ⁻¹)		محدوده دامنه خطی (میکروگرم بر میلی لیتر)		مرجع
مس	پالادیم	مس	پالادیم	
۲/۰۶×۱۰ ^۴	۰/۹۵۰×۱۰ ^۴	۳/۰۰-۳۸/۰	۲/۲۰-۳۰/۰	۳۷*(۱)
-	-	-	-	۵۷*(۲)
-	-	۰/۲۷۰-۲/۳۵	۰/۴۳۰-۴/۲۶	۵۹*(۳)
۱/۹۶×۱۰ ^۴	۱/۱۱×۱۰ ^۴	۰/۰۴۰۰-۳/۴۰	۰/۱۰۰-۶/۰۰	روش پیشنهادی

(۲*) روشی استخراجی است.

(۱*) و (۳*) روشی مشتقی است.

(-) در مقاله گزارش نشده است.

۴-۳-۸- آینده نگری

روش ارائه شده، روشی ساده و سریع برای تعیین همزمان پالادیم و مس می‌باشد که گزینش

پذیری خوبی نیز دارد. این روش می‌تواند در آینده به عنوان روشی متداول برای تعیین همزمان

پالادیم و مس در نمونه‌های مختلف کاربرد داشته باشد.

- [1] <http://WWW.Chemistmag.Com>.
- [2] C. Melber, D. Keller and I. Mangelsdorf. (2002) *“Environmental Health Criteria 226”*, Fraunhofer Institute for Toxicology and Aerosol Research Hanover, Germany, pp 1-38.
- [3] A. F. Holleman, E. Wiberg. (1995) *“Palladium and platinum. In: Wiberg N ed. Lehrbuch der Anorganischen Chemie”*, 101st ed. Berlin, De Gruyter, pp 1587–1604.
- [4] DR ed. Lide. (1992) *“The elements In: CRC handbook of chemistry and physics: A readyreferencebook of chemical and physical data”*, 72nd ed. Boston, Massachusetts, CRC Press.
- [5] Aldrich (1996) *“Palladium and palladium compounds In: Katalog, Handbuch, Feinchemikalien 1996–1997”*, Steinheim, Sigma-Aldrich Chemie GmbH, pp 1262–1266.
- [6] AG (ed). Degussa. (1995) *“Edelmetall-Taschenbuch”*, 2nd ed. Heidelberg, HüthigVerlag.
- [7] JI ed. Kroschwitz. (1996) *“Platinum-group metals. In: Kirk-Othmer-Encyclopedia of chemicaltechnology”*, New York, John Wiley & Sons, pp 347–406.
- [8] J. Abthoff, W. Zahn, G. Loose, & A. Hirschmann. (1994) *“Serial use of palladium for three-waycatalystswith high performance. Motortech Z”*, 55, pp 92–297 (in German).
- [9] BGA (1993) *“Recommendations from 1st August 1993 for the reduction of risk concerningchoice and further handling of dental inlays, fillings and orthodontic alloys”*, In: Legierungen in der zahnaerztlichen Therapie. Bonn, Bundesgesundheitsamt, pp 5–18 (in German).
- [10] S. Budavari, MJO. O’Neil, A. Smith, PE. Heckelman, & JF ed. Kinneary. (1996) *“The Merck index, an encyclopedia of chemicals, drugs, and biologicals”*, 12th ed. Whitehouse Station, New Jersey, Merck & Co, p 1201.
- [11] FA. Cotton & G. Wilkinson. (1982) *“Platinum metals In: Cotton FA & Wilkinson G ed. [Inorganic chemistry: an advanced summary]”*, 4th ed. Weinheim, Verlag Chemie, pp 917–981 (inGerman).
- [12] JS. Coombes. (1990) *“Palladium. In: Platinum”*, London, Johnson Matthey plc, pp 51–57 (internal report).
- [13] M. Dauderer. (1993) *“Toxicological information on single compounds, palladium III-3, In: Dauderer M ed. Handbuch der Umweltgifte: Klinische Umwelttoxikologie für die Praxis”*, 7thed. Landsberg, Ecomed, pp 1–67 (in German).

- [14] AG. Degussa (ed) (1995) *“Edelmetall-Taschenbuch”*, 2nd ed. Heidelberg, Hüthig-Verlag.
- [15] J. Fabri, W. Dabelstein, & A. Reglitzky. (1990) *“Motor fuels. In: Elvers B, Hawkins S, & Schulz Ged. Ullmann’s encyclopedia of industrial chemistry”*, 5th ed. A16. Weinheim, VCHVerlagsgesellschaft, pp 719–753.
- [16] IC. Smith, BL. Carson, & TL. Ferguson. (1978) *“Palladium. In: IC. Smith, BL. Carson, & TL. Fergusoned. Trace metals in the environment”*, 4. Palladium and osmium. Ann Arbor, Michigan, Ann Arbor Science, p 140.
- [17] M. Stümke. (1992) *“Dental materials; metallic materials for prostheses In: Elvers B, S. Hawkins, & G. Schulz ed. Ullmann’s encyclopedia of industrial chemistry”*, 5th ed. Weinheim, VCHVerlagsgesellschaft, pp 260–264.
- [18] H. Renner. (1992) *“Platinum group metals and compounds. In: Elvers B, Hawkins S, & SchulzG ed. Ullmann’s encyclopedia of industrial chemistry”*, 5th ed. Weinheim, VCHVerlagsgesellschaft, pp 75–131.
- [19] T. Zinke. (1992) *“Palladium alloys”*. Bundesgesundheitsblatt, 11: pp 579–581 (in German).
- [20] Kh. Arhadi, Gh. Teimouri.(2005) “Flame atomic absorption determination of palladium in solutions afterpreconcentration using octadecyl silica membranedisks modified by thioridazine·HCl” *Talanta.*, 65, pp 925–929.
- [21] T. Meisel, N. Fellner, J. Moser.(2003) “A simple procedure for the determination of platinum group elements and rhenium (Ru, Rh, Pd, Re, Os, Ir and Pt) using ID-ICP-MS with an inexpensive on-line matrix separation in geological andenvironmentalmaterials” *J. Anal. At. Spectrom.*, 18, pp 720-726.
- [22] M. Schmidt, J. Avon Bohlen and K. kämper. (2000) “Separation and enrichment of palladium and gold in biological and environmental samples, adapted to the determination by total reflection X-ray fluorescence” *Analyst.*, 125, pp 397-399.
- [23] V. Dumitrescu and O. Terteleac. (2007) “Polarographic Determination of Palladium Ion in perscense of α , $\acute{\alpha}$ -dipyridyl reagent and hexa methyl phosphate thi amide” *Anal Chim. Acta.*, 54, pp 19–24.
- [24] Z. Q. Zhang, H. Liu, (1996) “Simultaneous cathodic stripping voltammetric determination of mercury, cobalt, nickel and palladium by mixed binder carbon paste electrode containing dimethylglyoxime” *Anal. Chim. Acta.*, 333, pp 119-125.
- [25] X. Dong, Y. Han, Q. Hu, J. Chen and G. Yang. (2006) “Simultaneous Determination of Palladium, Platinum and Rhodium by On-Line ColumnEnrichment and HPLC with 2,4-Dihydroxybenzylidenethiorhodanine as Pre-Column” *J. Braz. Chem. Soc.*, 17, No. 1, pp 189-193.

- [26] K. Uesugi, T. Shigematsu and M. Tabushi. (1972) "Spectrophotometric determination of palladium with pontachrome azure blue b" *Anal. Chim. Acta.*, 60, Issue 1, pp 79-86.
- [27] B. Keshavan and P. Nagaraja. (1985) "A rapid method for the spectrophotometric determination of palladium (II) and osmium(VIII)" *Microchem. J.*, 31, Issue 1, pp 124-129.
- [28] L.R. M. Pitombo, E. Flumignan. (1988) "Spectrophotometric Determination of Palladium with Sodium Ethylene-Bis-Selendglycollate" *Anal. Lett.*, 21, Issue 7, pp 1259-1272.
- [29] K. Uesugi and M. Miyawaki. (1990) "A sensitive spectrophotometric method for the determination of palladium with eriochrome azurol G and cetyltrimethylammonium chloride" *Microchem. J.*, 41, Issue 1, pp 78-83.
- [30] S. Sakuraba and K. Oguma. (1994) "Spectrophotometric determination of palladium(II) with phenylfluorone in the presence of hexadecylpyridinium bromide" *J. Anal. Chem.*, 349, Number 7, pp 523-526.
- [31] A. Aziz, Y. El-Sayed. (1995) "Spectrophotometric and derivative spectrophotometric study of the reaction of palladium (II) and rhodium (III) with 5-(3,4-methoxyhydroxybenzylidene)rhodanine and cationic surfactants" *Microchim. Acta.*, 117, Numbers 3-4, pp 161-174.
- [32] A. M. A. Khader, K. S. Prasad. (1996) "Extractive spectrophotometry of palladium(II) with 3,4,5-trimethoxybenzaldehyde thiosemicarbazone" *Tr. J. Chem.*, 20, pp 222-227.
- [33] EL-Sayed. A. Youssef, F. A. Abu-shanab. (1998) "Spectrophotometric and derivative spectrophotometric determination of palladium(II) using pyridopyridazine dithione in the presence of non-ionic surfactant" *Microchimi. Acta*, 129, pp 225-231.
- [34] I. Mori, T. Kawakatsu, Y. Fujita and T. Matsuo. (1999) "Selective spectrophotometric determination of palladium(II) with 2-(5-nitro-2-pyridylazo)-5-(N-propyl-N-3-sulfopropylamino)phenol(5-NO(2).PAPS) and tartaric acid with 5-NO(2).PAPS-niobium(V) complex" *Talanta.*, 48, pp 1039-44.
- [35] MB. Gholivand, N. Nozari. (2000) "Extraction and spectrophotometric determination of trace amount of Pd(II) with 2,2'-dithiodianiline" *Talanta.*, 52, pp 1055-60.
- [36] S. Patelk, C. Sharmapp and G. Aggarvals. (2000) "Specific spectrophotometric determination of palladium with N, N'-diphenylbenzimidoylthiourea" *Anal. lett.*, 33, pp 503-511.
- [37] A. K. Malik, K. N. Kaul, B. S. Lark and W. Faubel. (2001) "Spectrophotometric Determination of Cobalt, Nickel Palladium, Copper, Ruthenium and Molybdenum Using Sodium Isoamylxanthate in Presence of Surfactants" *Turk. J. Chem.*, 25, pp 99-105.

- [38] A. A. Ensafi, M. Keyvanfard. (2002) “Kinetic-Spectrophotometric determination of palladium in hydrogenation catalyst by its catalytic effect on the oxidation of pyrogallol red by hydrogen peroxide” *Spectrochim. Acta Part A.*, 58, pp 1567-1572.
- [39] V. Vojković, V. Drušković. (2003) “Simultaneous determination of palladium(II) and gold(II) in mixtures by third derivative spectrophotometry using 3-hydroxy-2-methyl-1-phenyl-4-pyridone ligand” *Croatica. Chem. Acta.*, 76, 1, pp 87-920.
- [40] S. Prakash, N. A. Shetty, R. V. Gadag. (2003) “Spectrophotometric determination of palladium using piperonal thiosemicarbazone” *In. J. chim.*, 10, pp 287-290.
- [41] V. Vasić, J. Savić and N. Vukelić. (2004) “Sorption-spectrophotometric method for the determination of palladium(II) in aqueous solutions” *J. Serb. Chem. Soc.*, 96, pp 309-317.
- [42] Y. Si, Q. Hu, Z. Huaag and G. Yang, J. Yin. (2005) “Color reaction of 2-(2-quinolylazo)-5-dimethyl aminoaniline with palladium and its application” *Turk. J. Chem.*, 29, pp 135-140.
- [43] M. Arab Chamjangali, G. Bagherian, G. Azizi. (2005) “Simultaneous determination of cobalt, nickel and palladium in micellar media using partial least square regression and direct orthogonal signal correction” *Spectrochim. Acta Part A.*, 62 pp 189–196.
- [44] W. Yang, Q. Hu, Z. Huang, J. Yin, G. Xieb, and J. Chen. (2006) “Solid phase extraction and spectrophotometric determination of palladium with 2-(2-quinolylazo)-5-diethylaminobenzoic acid” *J. Serb. Chem. Soc.*, 71, pp 821–828.
- [45] G. Bagherian, M. Arab Chamjangali, H. Eskandari. (2007) “Simultaneous determination of cobalt and palladium in micellar media using H-point standard addition method and partial least square regression” *Spectrochim. Acta Part A.*, 67, pp 378–384.
- [46] A. Kumar, P. Sharma, L. Kumar Chandel and B. Lal Kalal. (2008) “Synergistic extraction and spectrophotometric determination of palladium(II), iron(III), and tellurium(IV) at trace level by newly synthesized p-[4-(3,5-dimethylisoxazolyl)azophenylazo]calix(4)arene” *J. Incl. Phenom. Macr. Chem.*, 61, pp 335–342.
- [47] WWW. Ngdir. Com.
- [48] WWW. Wikipedia. Com.
- [49] WWW. Tebyan. Com.
- [50] [http://WWW. Iran Chemistry. Com.](http://WWW.IranChemistry.Com)
- [51] YW. Fang, XF. Dong, L. Xue, WJ. Wang and WM. Lin. (2006) “Pretreatment of supported Wacker catalysts and the determination of palladium and copper” *Guang Pu Xue Yu Guang Pu Fen Xi.* 26, pp 1912-1914.

[52] BC. Bera, MM. Chakrabarty. (1966) "Amperometric titration of palladium, silver and copper with benzimidazol-2-ylmethanethiol, and its application to non-ferrous materials" *Talanta.*, 13, pp 1186-90.

[53] R. Sreenivasulu, V. S. Raghavendra Rao and K. Hussain Reddy. (1985) "Electrochemical behaviour and simultaneous determination of copper(II) and palladium(II) at a dropping mercury electrode in the presence of salicylaldehyde tris(hydroxymethyl)methylamine" *Analyst.*, 110, pp 411-412.

[54] 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" *Anal. Chim. Acta.*, 58, pp 44-50.

[55] Xu. Xuejun, H. Zhang and C. Zhang, J. Cheng. (1991) "Separation and determination of copper, zinc, palladium, iron, and manganese with meso-tetrakis(3-bromo-4-sulphophenyl)porphine and reversed-phase ion-pair liquid chromatography" *Anal. Chem.*, 63, pp 2529-2532.

[56] M. Y. Khuhawar and A. I. Soomro. (1992) "Liquid and gas chromatographic procedures for the simultaneous determination of copper, nickel and palladium using tetradentate Schiff bases as complexing agents" *Anal. Chim. Acta.*, 268, pp 49-53.

[57] B. Das, SC. Shome. (1970) "Use of 3-hydroxy-1,3-diphenyltriazine in the spectrophotometric determination of copper, palladium, iron, cobalt, nickel, and molybdenum" *Talanta.*, 17, pp 75-79.

[58] A. K. Majumdar and D. Chakraborti. (1971) "1-(2-Carboxy-4-sulphonatophenyl)-3-hydroxy-3-phenyltriazene as a spectrophotometric reagent for the determinations of copper(II) and palladium(II) in presence of other ions and in ternary mixtures with iron, molybdenum and vanadium" *Anal. Chim. Acta.*, 53, pp 393-400.

[59] A. Y. Sayeda, M. A. A. Rahem, A. A. Omran. (1998) "Zero and first-order derivative spectrophotometry for individual and simultaneous determinations of copper(II) and palladium(II) using an oxazolidine derivative as a new reagent" *Anal. sci.*, 14, pp 577-583.

[60] M. Donglan, C. Fengling and X. Dongsheng, and Y. Wang. (2002) "Spectrophotometric determination of copper and palladium using a new reagent" *Anal. lett.*, 35, pp 413-421.

[61] V. Babus, H. Reddik. (2006) "Spectrophotometric determination of copper(II) and palladium(II) using 3-hydroxybenzaldehyde thiosemicarbazone" *J. In. Chem. Soc.*, 83, pp 20-22.

[62] K. Varinder, A. S. K. Malik, V. Neelam. (2007) "Derivative spectrophotometric determination of copper and palladium simultaneously by using MDTC as a reagent" *Anal. lett.*, 40, pp 2360-2373.

[63] م. ادریسی، م. بیری. (۱۳۷۴). "شیمی دستگاہی" چاپ اول، انتشارات دانشگاه آزاد اسلامی، تهران-شمال. صفحات ۷۷-۸۶.

[64] اسگوک، وست. (۱۳۷۴). "اصول تجزیه دستگاہی" جلد اول، چاپ چهارم، ترجمه ژیلآ آزاد، عبدالرضا سلاجقه، مجتبی شمس پور. مرکز نشر دانشگاه تهران، صفحات ۱۰۳-۹۹ و ۱۲۵-۱۲۰.

[65] گ. و. یوئینگ. (۱۳۷۰). "روشهای دستگاہی در تجزیه شیمیایی" جلد اول، چاپ دوم، ترجمه علی معصومی، عباس کمال زاده، انتشارات دانشگاه شیراز، صفحات ۱۰۲-۹۹.

[66] P. A. D. De Maine. (1959) "A method for determining spectroscopic and thermodynamic constants for simple equilibrium systems" *Spectrochim. Acta.*, 15, pp 1051-1053.

[67] P. Campíns-Falcó, J. Verdú-Andrés and F. Bosch-Reig. (1997) "Evaluation and elimination of the blank bias error using the H-point standard additions method (HPSAM) in the simultaneous spectrophotometric determination of two analytes" *Anal. Chim. Acta.*, 48, Issues 1-3, pp 39-49.

[68] J. D. Ingle and S. R. Crouch. (1988) "*Spectrophotometrica Analysis*", Engle Wood Chiffs, Perentice Hall., p 178.

[69] A. Afkhami and M. Bahram. (2004) "H-point standard addition method for Simultaneous spectrophotometric determination of Co(II) and Nickel by 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol in micellar media" *Spectrochim. Acta Part A.*, 60, pp 181-186.

[70] P. Campins-Falco, J. Verdu-Andres and F. Bosch-Reig. (1995) "H-Point standard additions method for resolution of binary mixtures with simultaneous addition of both analytes" *Anal. Chim. Acta.*, 315, pp 267-278.

[71] H. Abdolahi. (2001) "Simultaneous spectrophotometric determination of chromium(VI) and iron(III) with chromogenic mixed reagents by H-point standard addition method and partial least squares regression" *Anal. Chim. Acta.*, 442, pp 327-336.

[72] A. Abaspour and L. Baramakeh. (2001) "Quantitative determination of iron(III) and vanadium(V) by spectrophotometric H-point standard addition method" *Anal. Chim. Acta.*, 436, pp 325-331.

[73] S. M. Sabry, E. F. Khamis. (2000) "Application of H-point standard additions method to spectrophotometric and spectrofluorimetric determinations of glafenine and glafenic acid in mixtures" *Talanta.*, 51, pp 1219-1231.

[74] T. Jovanović, B. Stanović, Z. Korićanac. (1995) "Spectrophotometric investigation on complex formation of captopril with palladium(II) and its analytical application" *J Pharm Biomed Anal.*, 13, pp 213-217.

[75] A. A. Ensafi and H. Eskandari. (1999) "Highly Selective Liquid–Liquid Extraction from Sulfuric Acid Medium and Spectrophotometric Determination of Palladium(II) with α -Benzilmonoxime" *Microchem. J.*, 63, Issue 2, pp 266-275.

[76] M. A. Taher, M. K. Gupta and B. K. Puri. (1998) "First derivative spectrophotometric determination of palladium after column preconcentration with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol supported on naphthalene" *In. J. chem.*, 5, pp 321-326.

[77] L. S. Sarma, J. R. Kumar, K. J. Reddy, A. K. Kumar and A. V. Reddy. (2002) "A Rapid and Sensitive Extractive Spectrophotometric Determination of Palladium(II) in Synthetic Mixtures and Hydrogenation Catalysts Using Pyridoxal-4-phenyl-3-thiosemicarbazone" *Anal. Sci.*, 18, No. 11, pp 1257-1262.

[78] Ju. Lurie, (1975), "*Handbook of Analytical Chemistry*", Mir publishers, p 2.

[79] B. Subrahmanyam, M. C. Eshwar. (1976) "Spectrophotometric determination of chromium(III) with 4-(2-thiazolylazo)-resorcinol" *Microchim. Acta.*, 66, pp 573-579.

[80] O. Navratil, R. W. Frei. (1970) "The extraction-photometric determination of cadmium and cobalt with 4-(2-thiazolylazo)-resorcinol and 1-(2-thiazolylazo)-naphthol" *Anal. Chim. Acta.*, 52, pp 218-221.

[81] S. L. C. Ferreira, MG. M. Andrade, I. P. Lobo, AC S. Costa. (1991) "2-(2-thiazolylazo)-p-cresol (TAC) as a reagent for the spectrophotometric determination of lead (II)" *Anal. Lett.*, 24, pp 1675-1670.

[82] M. Langova´-Hnili_ckova´, L. Sommer. (1969) "Reaction of galium and indium with 4-(2-thiazolylazo) resorcinol" *Talanta.*, 16, pp 681-687.

[83] H. R. Hovind. (1975) "Thiazolylazo dyes and their applications in analytical chemistry" *Analyst.*, 100, pp 765-769.

[84] V. A. Lemos. (2001) "*On-line system for preconcentration and determination of cadmium and lead by flame atomic absorption spectrometry using 2-(2-benzothiazolylazo)-p-cresol loaded polyurethane foam*", DSc Thesis (In Portuguese), Universidade Federal da Bahia, Brazil.

[85] F. Kai, H. Izumi. (1970) "Ortho-(2-thiazolylazo)-4-chlorophenol complexes and their utility as metallochromic indicators for nickel(II) ion" *Anal. Lett.*, 3, pp 307-312.

[86] V. Chromy, L. Sommer. (1967) "2-(2-Thiazolylazo)-4-methoxyphenol and 2-(2-thiazolylazo)-5-methoxyphenol as metal-ion indicators" *Talanta.*, 14, pp 387-393.

[87] M. A. Bezerra, M. A. Z. Arruda, S. L. C. Ferreira. (2005) "Cloud point extraction as a procedure of separation and preconcentration for metal determination using spectroanalytical techniques" *a review. Appl Spectrosc Rev.*, 40, p 1.

[89] T.G. Bunting, C. E. Meloan. (1968) "Indirect spectrophotometric determination of palladium(II) with 2, 1, 3-benzoselenadiazole" *Anal. Chem.*, 40, p 4435.

[90] G. H. Ayres, H. F. Janota. (1959) "Spectrophotometric determination of palladium with quinoxaline-2, 3-dithiol". *Anal. Chem.*, 31, pp 1985-1987.

[91] J. J. Morrow, J. J. Markham. (1964) "Improvement of the Spectrophotometric determination of palladium with excess iodide" *Anal. Chem.*, 36, p 1159.

[92] O. Menis, T. C. Rains. (1955). "Colorimetric determination of palladium with alpha-furildioxime" *Anal. Chem.*, 27, pp 1932-1934.

[93] H. S. Gowda, A. T. Gowda and N. M. M. Gowda. (1983) "Spectrophotometric determination of palladium with propericiazine" *Anal. Chem.*, 55, pp 1816-1817.

[94] V. K. Gustin, T. R. Sweet. (1963) "Spectrophotometric determination of palladium with 8-aminoquinoline" *Anal. Chem.*, 35, pp 44-146.

[95] J. G. S. Gupta. (1967) "Arsenazo III as asensitive and selective reagent for the Spectrophotometric determination of palladium in iron and stony meteorites" *Anal. Chem.*, 39, pp 18-22.

Spectrophotometric Determination of Palladium in Micellar Media using 1-(2-thiazolylazo)-2-naphthol

Abstract: A highly selective, rapid and sensitive spectrophotometric method for determination of Pd (II) is proposed in the acidic media. Pd (II) forms a complex with TAN which is soluble in aqueous sodium dodecyl sulfate (SDS) as a micellizing agent and can be monitored spectrophotometrically at 724 nm and 662nm. The linear range of calibration and detection limit at 724nm and 662nm are 0.100-6.00, 0.120-6.00 and 0.024, 0.023 $\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ of Pd(II), respectively. The results show that many ions at high concentration did not interfere with Pd (II). The relative standard deviations for 6 determinations of 1.50, 3.00 and 5.00 $\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ of palladium at 724nm and 662nm are 1.58%, 1.32%, 1.63% and 0.991%, 0.760%, 1.03% respectively. The capability of the method for the analysis of real samples was evaluated by determination of Pd (II) in tap water and alloy samples.

Key words: 1-(2-Thiazolylazo)-2-Naphthol, Palladium, Spectrophotometry.

H-point standard addition method for simultaneous spectrophotometric determination of palladium and copper using 1-(2-thiazolyl azo)-2-naphthol

Abstract: A highly selective, rapid and simple spectrophotometric method for simultaneous determination of Pd(II) and Cu(II) by 1-(2-thiazolyl azo)-2-naphthol(TAN), using standard addition method(HPSAM) is described. The ligand and its metal complexes (Pd(II)-TAN) and (Cu(II)-TAN) are water-soluble in aqueous sodium dodecyl sulfate (SDS) as a micellizing agent. The linear range was 0.100-6.00 $\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ for Pd(II) and 0.040-3.40 $\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ for Cu(II). The results show that Pd(II) and Cu(II) can be determined simultaneously with the concentration ratios of Pd(II) to Cu(II) varying method for the analysis of from 7:1 to 1:5 in the mixed sample. The capability of the real samples was evaluated by determination of Pd (II) and Cu(II) in tap water and alloy samples.

Keywords: HPSAM, 1-(2-Thiazolylazo)-2-Naphthol, Palladium, Copper, Spectrophotometry, Simultaneous Determination.

