

اندازه گیری اسپکتروفوتومتری مقادارهای بسیار ناچیز پالادیوم در نمونه‌های آبی با فناوری یک مرحله‌ای میکرواستخراج مایع - مایع پخشی در سرنگ

مسعود کیخوائی*⁺، ماشاالله رحمانی، مریم مهرپور
زاهدان، دانشگاه سیستان و بلوچستان، دانشکده علوم، گروه شیمی

چکیده: در این مقاله، یک روش جدید استخراج یک مرحله‌ای سریع و آسان براساس فناوری میکرو استخراج مایع - مایع پخشی در سرنگ⁺ برای تغلیظ مقادارهای کم پالادیوم قبل از اندازه‌گیری آن با اسپکتروفوتومتر فرابنفش - مرئی مجهز به میکرو کووت معرفی شده است. در روش ارائه شده، واحد استخراج کننده یک سرنگ شیشه‌ای معمولی می باشد که تمامی مرحله‌های استخراج، تغلیظ و جداسازی در آن انجام می‌شود. روش کار به این صورت است که مخلوطی از رودانین (عامل کمپلکس دهنده)، بنزیل الکل (حلال استخراجی) و اتانول (حلال پخشی) به سرعت توسط یک سرنگ یک میلی لیتری به نمونه آبی دارای پالادیوم که در یک سرنگ ۱۰ میلی لیتری قرار دارد، تزریق می‌شود. این عمل باعث می شود تا همراه با تشکیل کمپلکس پالادیوم با رودانین، کمپلکس به درون فاز الکی استخراج شود. این فاز برای تعیین غلظت، به اسپکتروفوتومتر منتقل شده و در برابر محلول‌های استاندارد که به روش همانندی تهیه و استخراج شده بودند، تعیین غلظت شد. به منظور جلوگیری از رسوب کردن رودانین، به محلول نمونه، فعال کننده سطحی سوتیل پریدینیم کلرید منویدرات افزوده شد. اثر پارامترهای مؤثر بر استخراج کمپلکس پالادیوم - رودانین مانند نوع و حجم حلال‌های پخشی و استخراجی، حجم و pH نمونه، غلظت لیگاند و اثر مقدار فعال کننده سطحی مورد بررسی قرار گرفته و بهینه شدند. در شرایط بهینه، برای روش پیشنهادی، محدوده خطی منحنی برازش بین ۱۲۰-۲۰۰۰ میکرو گرم بر لیتر پالادیوم و مقدار انحراف استاندارد نسبی ۵/۸۱ درصد به دست آمد. فاکتور تغلیظ و حد تشخیص روش به ترتیب ۷۵ میکرو گرم بر لیتر و ۴۴/۸ برابر محاسبه شدند. کل زمان تجزیه شامل انجام مرحله‌های میکرو استخراج، کمتر از ده دقیقه می‌باشد. این روش به طور موفقیت آمیزی برای تعیین پالادیوم در ۳ نمونه آب (آب شهر، آب دریاچه و آب معدنی) به کار رفت.

واژه‌های کلیدی: میکرو استخراج مایع - مایع پخشی در سرنگ؛ تعیین پالادیوم؛ اسپکتروفوتومتری فرابنفش - مرئی.

KEYWORDS: Palladium determination; In syringe dispersive liquid-liquid microextraction; Water analysis; UV-Vis spectrophotometry.

+E-mail: kaykhai@chem.usb.ac.ir

*عهده دار مکاتبات

مقدمه

پالادیوم کاربردهای زیادی از جمله در دندانپزشکی، ساعت‌سازی، جواهرسازی، ساخت ابزار جراحی و اتصال‌های الکتریکی و تلفن‌های همراه دارد [۱]. همچنین این عنصر جزء اصلی کاتالیست خودرو است و به طور گسترده‌ای بر موردهای استفاده آن افزوده است. به دلیل استفاده‌های روزافزون این عنصر، احتمال انتشار آن در محیط زیست به شدت افزایش یافته است. از سوی دیگر، پالادیوم فلزی دارای پتانسیل حساسیت‌زایی در انسان است. اثرهای سمی و سرطان‌زایی در معرض قرار گرفتن با غلظت ۰/۲۵ میلی گرم بر لیتر پالادیوم کلرید در متون علمی گزارش شده است [۲-۴]. بنابراین، برای حفظ سلامتی انسان، ارزیابی مقدار این ماده در نمونه‌های محیطی از اهمیت زیادی برخوردار است و باید روش‌هایی برای جداسازی آن از نمونه‌های محیطی ارائه شود. شایان ذکر است که به دلیل ارزش اقتصادی بالای پالادیوم، حتی جداسازی آن در مقادیر بسیار کم نیز مفید است. در نتیجه تعیین مقادیر کم پالادیوم در نمونه‌های آب، دارای اهمیت زیادی است، ضمن آنکه فناوری‌های تجزیه‌ای بایستی سریع، ساده، در دسترس و ارزان بوده و به مقادیر کم غلظتی آن حساس باشند.

برای اندازه‌گیری پالادیوم در نمونه‌های محیطی فناوری‌های پیشرفته گوناگونی مورد استفاده قرار گرفته است، از آن جمله می‌توان جذب اتمی با کوره گرافیتی [۵]، روش فلورسانس پرتو ایکس [۶]، نشر پلاسمائی ترکیب شده با اسپکترومتری جرمی^(۱) [۷] و الکتروود خمیر کربن [۸] را نام برد. روشن است چنین روش‌های مبتنی بر دستگاه‌های گران مانند نشر پلاسمائی و جذب اتمی با کوره گرافیتی قابل دسترسی در آزمایشگاه‌های کوچک‌تر نبوده و هزینه هر آنالیز توسط آن‌ها سنگین می‌باشد، ضمن آنکه نیاز به کاربر آزموده دارند. روش‌های الکتروشیمی از این لحاظ مناسب هستند، لیکن به شدت زمان بر می‌باشند.

اسپکتروفوتومتری فرابنفش - مرئی^(۲) از نظر سرعت، صحت، دقت و صرفه اقتصادی بی‌مانند است، ولی مهم‌ترین مشکل آن، کم بودن حساسیت آن برای تعیین مقادیر کم پالادیوم می‌باشد، در نتیجه سنجش غلظت‌های زیر میلی گرم در لیتر از ترکیب هدف، به طور اندازه‌گیری مستقیم ترکیب‌های کمپلکسی آن امکان پذیر نیست.

با در نظر گرفتن همه این موردها، در صورت در اختیار داشتن روش سریع و ساده پیش تغلیظ ترکیب هدف و اندازه‌گیری اسپکتروفوتومتری آن، فناوری قدرتمندی برای تعیین مقادیر کم پالادیوم در اختیار خواهیم داشت.

به تازگی میکرواستخراج فاز مایع^(۳) (LPME) به عنوان جانشینی کارآمد برای روش‌های سنتی آماده سازی نمونه و استخراج ترکیب‌های گوناگون معرفی شده است [۹]. LPME به شکل‌های گوناگونی انجام می‌شود، اما در همه آن‌ها بالا بودن نسبت حجم نمونه به حلال استخراجی، منجر به کسب فاکتور تغلیظ بالایی از ترکیب مورد نظر می‌شود. همچنین، از آنجایی که نیاز به مقدار بسیار اندکی حلال آلی دارد، کم‌ترین روبه‌روی با حلال‌های آلی را در این روش خواهیم داشت. بدون شک پرکاربردترین حالت LPME، روش میکرو استخراج مایع مایع پخشی^(۴) (DLLME) می‌باشد که ضمن کوچک بودن حجم فاز استخراج کننده، به دلیل بزرگ بودن سطح تماس بین دو فاز مایع نمونه - حلال، یک روش استخراجی تند، آسان و با کارایی بالا به حساب می‌آید [۱۰]. این روش نیز به شیوه‌های گوناگونی از جمله، DLLME با کمک فراصوت، با کمک هوا، به صورت قطره شناور و با استفاده از ایجاد جریان گردابی انجام می‌شود [۱۱].

یکی از شیوه‌های بسیار جالب آن که کمتر مورد توجه بوده است، روش میکرو استخراج مایع مایع پخشی در سرنگ^(۵) (IS-DLLME) می‌باشد که در آن، استخراج ترکیب هدف در یک سرنگ طبی معمولی که دارای نمونه آبی است، انجام می‌شود. با اعمال این راهکار ساده، مرحله ساترفیوژ که یک مرحله وقت‌گیر در تمام شیوه‌های دیگر استخراج به روش DLLME است حذف می‌شود و همچنین امکان استفاده از حلال‌های با چگالی کمتر از آب به عنوان حلال استخراج کننده فراهم می‌شود، ضمن آنکه تمامی مرحله‌های استخراج در طی یک مرحله، صورت می‌پذیرد [۱۲].

در این پژوهش یون پالادیوم در حضور فعال کننده سطحی سوتیل پردیننیوم کلرید منو منوهیدرات^(۶) توسط لیگاند رودانین به صورت کمپلکس در آمده، مقدار کمپلکس پس از استخراج به روش میکرو استخراج مایع - مایع پخشی در سرنگ توسط اسپکتروفوتومتری فرابنفش - مرئی اندازه گیری شد.

(۱) Inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS)

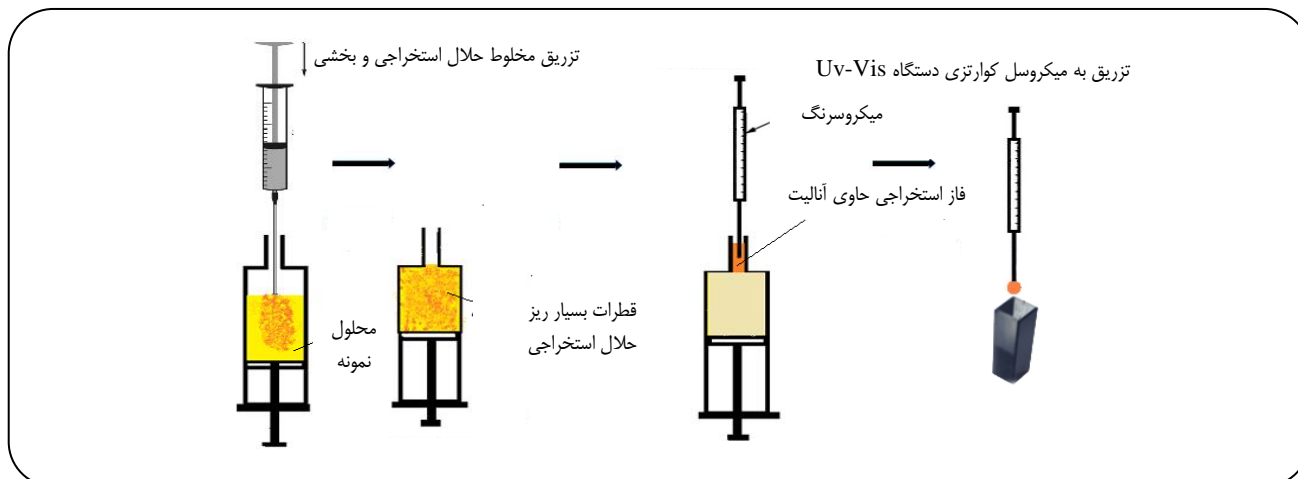
(۲) UV-Vis Spectrophotometry

(۳) Liquid phase microextraction (LPME)

(۴) Dispersive liquid-liquid microextraction (DLLME)

(۵) In syringe dispersive liquid-liquid microextraction

(۶) Cotylpridinium chloride monohydrato (CPC)



شکل ۱- مرحله‌های انجام میکرو استخراج مایع - مایع پخشی در سرنج.

بخش تجربی

مواد شیمیائی و استانداردها

همه مواد شیمیائی مورد استفاده در این پژوهش از درجه خلوص تجزیه ای برخوردار بوده و از فراورده‌های شرکت مرک آلمان خریداری شدند و بدون آماده سازی بعدی مورد استفاده قرار گرفتند. محلول استاندارد مادر ۱۰۰۰ میلی گرم بر لیتر پالادیوم (با شماره کاتالوگ ۱۷۰۳۳۹) مرک آلمان تهیه شد. برای تهیه محلول رودانین با غلظت مشخص، پودر جامد آن در اتانول حل شد. محلول فعال کننده سطحی سوتیل پریدینوم کلرید منو منوهیدرات از انحلال جامد آن در آب مقطر تهیه شد و برای تثبیت pH محلول‌ها، بافر فرمیک اسید/ سدیم فرمات مورد استفاده قرار گرفت.

دستگاهوری

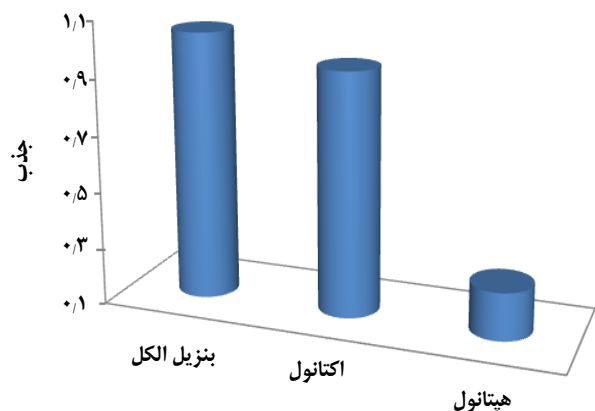
برای اندازه‌گیری جذب محلول‌ها، دستگاه اسپکتروفوتومتر فرابنفش - مرئی مدل UV-۱۶۰ ساخت شرکت شیمادزو ژاپن استفاده شد. میکروکووت‌های ۱۰ میکرو لیتری ساخت شرکت آجیلانت آمریکا (شماره کاتالوگ ۶۵۶۵-۵۰۶۳) به عنوان نمونه‌گیر و pH متر مدل ایزی سون® ساخت شرکت متروم سوئیس برای سنجش pH محلول‌ها به کار گرفته شدند.

چگونگی تشکیل کمپلکس پالادیوم - رودانین و استخراج آن

برای انجام میکرواستخراج مایع - مایع پخشی به روش پیشنهادی، یک سرنج شیشه ای ۱۰ میلی لیتری به عنوان ظرف استخراج کننده مورد استفاده قرار گرفت. ابتدا ۵ میلی لیتر

از محلول فعال کننده سطحی و نمونه دارای پالادیوم با غلظت معین در بافر با $\text{pH} = 4$ تهیه شد و با این سرنج کشیده شد. به منظور استخراج به روش IS-DLLME، مخلوطی از ۱۰۰ میکرو لیتر بنزیل الکل به عنوان حلال استخراجی و ۷۰ میکرو لیتر اتانول به عنوان حلال پخشی همراه با ۷۰۰ میکرو لیتر از محلول رودانین که قبلاً تهیه شده و در یک سرنج ۱ میلی لیتری قرار گرفته بود، به سرعت از طریق محل قرار گرفتن سوزن، به درون نمونه تزریق شد. با افزودن واکنشگر رودانین، ضمن تشکیل سریع کمپلکس پالادیوم - رودانین، محلول نیز کدر می‌شود که ناشی از تشکیل قطره‌های ریز حلال استخراج کننده است. به منظور اطمینان از کامل شدن استخراج، برای چند بار پیستون سرنج بالا و پایین می‌شد تا هنگامی که قطره‌های ریز حلال استخراجی حاوی ترکیب مورد نظر در سطوح بالای محلول داخل سرنج جمع آوری شوند. سرانجام ۱۰ میکرو لیتر از فاز استخراجی دارای ترکیب هدف توسط یک میکروسرنج ویژه کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا به میکروسول‌های کوارتزی تزریق شده و برای اندازه‌گیری به دستگاه اسپکتروفوتومتر فرابنفش - مرئی منتقل می‌شد. جذب کمپلکس پالادیوم - رودانین در مقابل محلول شاهد مناسب، در طول موج جذبی ۵۶۲ نانومتر تعیین می‌شود. شمای مرحله‌های میکرو استخراج در شکل ۱ نشان داده شده است.

در شکل ۲ ساختار شیمیایی و طیف جذبی مربوط به کمپلکس پالادیوم - رودانین نشان داده شده است. کل زمان تجزیه شامل انجام مراحل میکرو استخراج، کم‌تر از ۱۰ دقیقه بود.

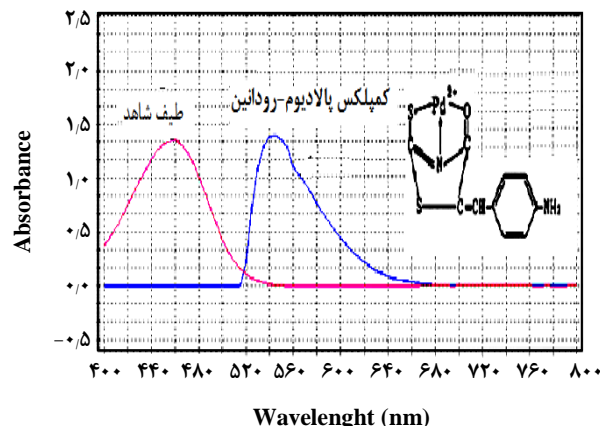


شکل ۳- اثر نوع حلال استخراجی بر میکرواستخراج کمپلکس پالادیوم - رودانین.

بر لیتر و سورفاکتانت با غلظت ۰/۱۵ میلی مولار که در $\text{pH} = 4$ بافری شده بود، به طور جداگانه، مخلوطی دارای ۹۰ میکرولیتر از هر کدام از این حلال‌های استخراج کننده و ۷۰ میکرولیتر اتانول (حلال پخششی) همراه با ۷۰۰ میکرولیتر از محلول رودانین با غلظت ۰/۰۵ میلی مولار تزریق و استخراج ترکیب هدف انجام شد و سپس توسط اسپکتروفوتومتر، جذب آن در طول موج ۵۶۲ نانومتر اندازه‌گیری شد. طبق نتیجه‌های آزمایش (شکل ۳)، بازده استخراج کمپلکس پالادیوم - رودانین توسط بنزیل الکل بالاتر از بقیه بود. بنابراین در آزمایش‌ها بعدی به عنوان حلال استخراج کننده از بنزیل الکل استفاده شد.

اثر حجم حلال استخراجی

برای بررسی اثر حجم حلال استخراجی در میزان استخراج کمپلکس پالادیوم - رودانین، ضمن ثابت نگه داشتن سایر شرایط، حجم‌های ۸۰-۱۲۰ میکرو لیتری از بنزیل الکل مورد استفاده قرار گرفت. شکل ۴ اثر تغییر حجم حلال استخراجی بر میکرواستخراج کمپلکس پالادیوم - رودانین را نشان می دهد. همان‌گونه که در شکل دیده می‌شود، با افزایش حجم حلال استخراجی از ۸۰ تا ۱۰۰ میکرولیتر، علامت تجزیه ای افزایش یافت و در حجم‌های بالاتر از ۱۰۰ میکرولیتر جذب نمونه‌ها با کاهش روبه‌رو شد. بنابراین در ادامه پژوهش‌ها، حجم ۱۰۰ میکرولیتر از حلال استخراجی مورد استفاده قرار گرفت.



شکل ۲- ساختار شیمیایی و طیف جذبی مربوط به کمپلکس پالادیوم - رودانین.

پس از بهینه سازی میکرو استخراج، به منظور ارایه یک مدل واقعی از کارائی روش، سه نمونه آب واقعی (آب شهر، آب دریاچه و آب معدنی) از لحاظ حضور پالادیوم مورد تجزیه قرار گرفتند.

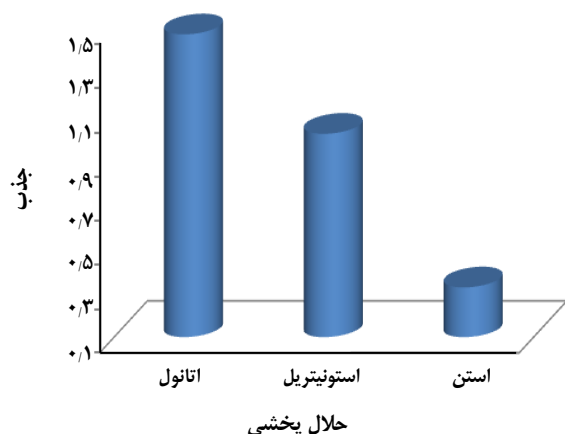
نتیجه‌ها و بحث

به منظور به دست آوردن بیشترین بازده استخراج، پارامترهای تجربی مهمی که می‌توانند به طور بالقوه بر روی کارایی استخراج پالادیوم مؤثر باشند، به شرح زیر و به طور دقیق مورد بررسی و بهینه‌سازی قرار گرفتند. برای ساده‌سازی مرحله‌های بهینه‌سازی، از روش تک پارامتری^(۱) استفاده شد و هر آزمایش حداقل ۳ بار تکرار شد.

انتخاب نوع حلال استخراجی

انتخاب حلال استخراجی اهمیت زیادی در فرایند استخراج با فناوری IS-DLLME دارد. شرایط اولیّه لازم برای انتخاب یک حلال استخراجی مناسب برای این منظور، داشتن حلالیت پایین در آب و توانایی استخراج بالای ترکیب مورد نظر است [۱۳]. در این پژوهش، برای انتخاب حلال استخراجی مناسب، در شرایط یکسان، حلال‌های گوناگونی مورد بررسی قرار گرفتند که از بین آن‌ها، حلال‌های بنزیل الکل، اکتانول و هپتانول به دلیل کارایی استخراجی بهتر، انتخاب و با هم مقایسه شدند. بدین منظور، در یک سرنگ ۱۰ میلی لیتری، به ۵ میلی لیتر از مخلوط نمونه آبی دارای پالادیوم با غلظت ۵۰۰ میکرو گرم

(۱) One-parameter-at-a-time

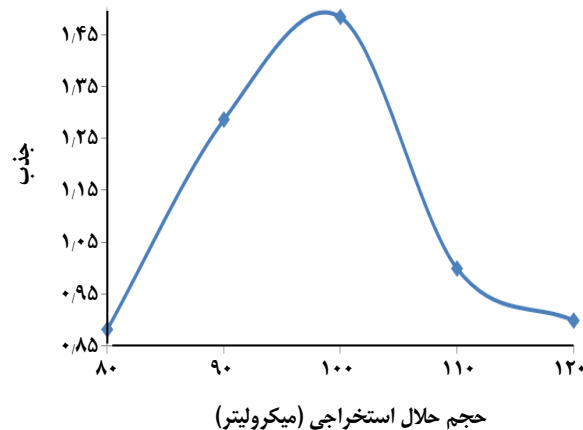


شکل ۵ - اثر نوع حلال پخشی بر میکرواستخراج کمپلکس پالادیوم - رودانین.

تأثیر حجم حلال پخشی را بر علامت جذبی به دست آمده نشان می‌دهد. در حجم‌های کمتر از ۴۰ میکرولیتر، فرایند DLLME به خوبی اجرا نمی‌شد (به دلیل تشکیل قطره‌های درشت حلال استخراجی). با افزایش حجم حلال پخشی از ۴۰ تا ۷۰ میکرولیتر علامت تجزیه‌ای افزایش یافت و پس از آن کاهش علامت دیده شد. دلیل این موضوع، آن است که با افزایش حجم حلال پخشی، عمل پخش حلال استخراجی در محیط آبی نمونه بهتر انجام می‌شود، که منجر به افزایش بازده استخراج و در نتیجه افزایش علامت تجزیه‌ای می‌شود. از طرفی، وقتی حجم حلال پخشی از یک حد بالاتر می‌رود، یک دلیل مهم کاهش علامت تجزیه‌ای آن است که حلال پخشی باعث می‌شود که مقداری از حلال استخراجی در آب محلول شود، در نتیجه بازده استخراج کاهش می‌یابد. بنابراین، در ادامه پژوهش‌ها، ۷۰ میکرولیتر اتانول به عنوان حجم بهینه حلال پخشی مورد استفاده قرار گرفت.

اثر pH محلول نمونه

برای بررسی اثر pH در میزان استخراج کمپلکس پالادیوم - رودانین، pH محلول نمونه با بافر فرمیک اسید/ سدیم فرمات در محدوده بین ۳ تا ۷ تثبیت شد و استخراج این کمپلکس طبق روش پیشنهادی انجام و سپس اندازه‌گیری شد. شایان ذکر است که سایر شرایط استخراج ثابت در نظر گرفته شد. همان‌گونه که در شکل ۷ دیده می‌شود، بهترین استخراج در $pH = 4$ به دست آمد. بنابراین در ادامه پژوهش‌ها نیز، همین pH مورد استفاده قرار گرفت.



شکل ۴ - اثر تغییر حجم حلال استخراجی بر میکرواستخراج کمپلکس پالادیوم - رودانین.

انتخاب نوع حلال پخشی

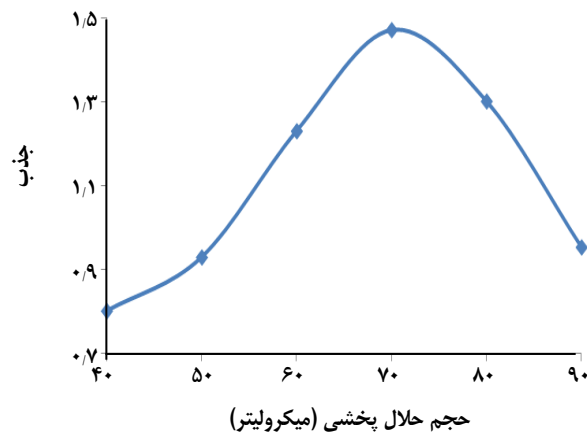
ملاک اصلی برای انتخاب حلال پخشی، امتزاج پذیری بالای آن در حلال استخراجی و محلول نمونه است به طوری که به سرعت بتواند باعث ایجاد قطره‌های ریز حلال در نمونه بشود. افزون بر این، نوع حلال پخشی، گرانی حلال دوتایی و میزان پخش شدن آن در درون محلول نمونه را تحت تأثیر قرار می‌دهد. برای بررسی اثر نوع حلال پخشی در میزان استخراج کمپلکس پالادیوم - رودانین، ضمن ثابت نگه داشتن شرایط به صورتی که در بخش پیش شرح آن آمد، سه حلال پخشی متداول استون، استونیتریل و اتانول انتخاب شده و مورد بررسی قرار گرفتند. همان‌گونه که در شکل ۵ دیده می‌شود، هنگام استفاده از اتانول به عنوان حلال پخشی، بهترین بازده استخراج به دست آمد. بنابراین در ادامه پژوهش‌ها، اتانول به عنوان حلال پخشی مورد استفاده قرار گرفت.

اثر حجم حلال پخشی

حجم حلال پخشی یکی از عامل‌های مهم است که باید در DLLME در نظر گرفته شود چرا که تغییر حجم حلال پخشی می‌تواند منجر به تغییراتی از جمله تغییر در حجم فاز آلی جمع‌آوری شده، اندازه قطره‌های حلال استخراجی و قطبیت فاز آبی شود. تمامی این عامل‌ها بر بازده میکرواستخراج مؤثرند. از این رو بررسی و بهینه‌سازی اثر حجم حلال پخشی ضروری است. برای این منظور، ضمن ثابت نگه داشتن سایر شرایط، حجم‌های گوناگونی از اتانول (۹۰-۴۰ میکرولیتر) دارای ۱۰۰ میکرولیتر بنزیل الکل (حلال استخراجی) مورد آزمایش قرار گرفتند. شکل ۶

تعیین غلظت بهینه لیگاند

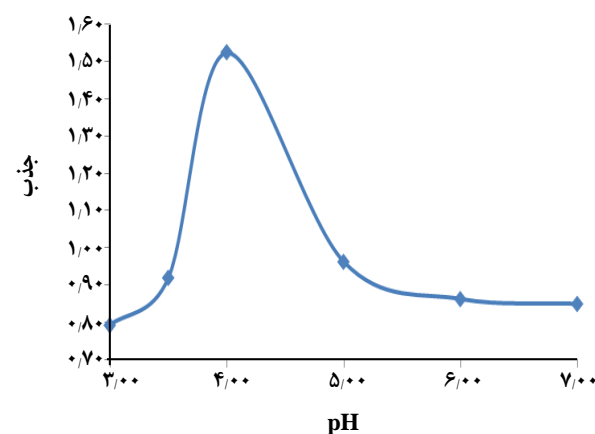
برای بهینه سازی غلظت لیگاند رودانین، ضمن ثابت نگه داشتن سایر شرایط بهینه شده در آزمایش‌های قبلی، غلظت‌های متفاوتی از لیگاند رودانین در بازه‌ی ۰/۰۳ تا ۰/۱۲ میلی مول بر لیتر به محلول پالادیوم اضافه شد. شکل ۸ اثر تغییر غلظت لیگاند رودانین را بر میکرو استخراج کمپلکس پالادیوم - رودانین نشان می‌دهد. همان‌گونه که دیده می‌شود، بهترین بازده استخراج در غلظت ۰/۰۹ میلی مولار رودانین به دست می‌آید در نتیجه در ادامه پژوهش‌ها، این غلظت مورد استفاده قرار گرفت.



شکل ۶ - اثر تغییر حجم حلال پخشی بر میکرواستخراج کمپلکس پالادیوم - رودانین.

بهینه سازی غلظت سورفاکتانت

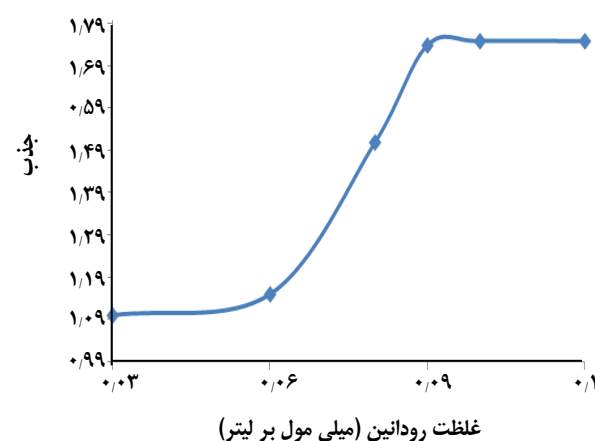
مواد فعال سطحی توانایی بسیار بالایی برای حل کردن تعدادی از ترکیب‌هایی که در آب نامحلول هستند و یا به مقدار کمی در آب حل می‌شوند را دارا می‌باشند. از آنجایی که رودانین در آب نامحلول است، بنابراین برای جلوگیری از رسوب کردن رودانین در آب و حل شدن کمپلکس رودانین - پالادیوم در فاز آلی و استخراج بهتر آن، از ماده فعال سطحی سوتیل پیریدینیوم کلرید منوهیدرات (CPC) استفاده شد. برای بهینه سازی غلظت ماده فعال سطحی، غلظت‌های گوناگون از آن در محدوده بین ۰/۱ تا ۰/۳ میلی مولار در شرایط بهینه شده قبلی به محلول مورد آزمایش افزوده شد و در طول موج جذبی حداکثر، مقدار جذب کمپلکس رودانین - پالادیوم اندازه‌گیری شد. شکل ۹ اثر تغییر غلظت سورفاکتانت بر بازده میکرواستخراج کمپلکس پالادیوم - رودانین را نشان داده است. همان‌گونه که در شکل دیده می‌شود، بیشترین بازده استخراج در غلظت ۰/۲ میلی مولار ماده فعال سطحی به دست آمد. بنابراین در ادامه کار، این غلظت مورد استفاده قرار گرفت.



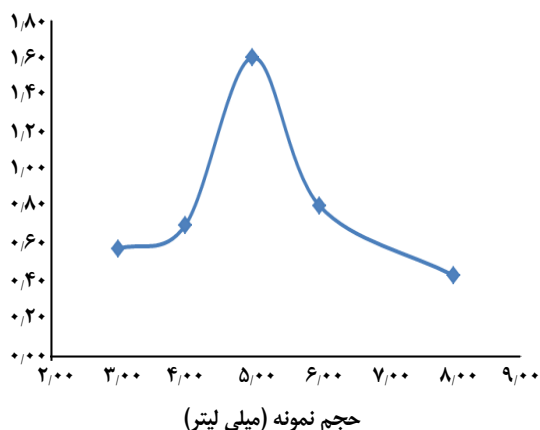
شکل ۷ - اثر pH بر میکرواستخراج کمپلکس پالادیوم - رودانین.

بهینه سازی حجم نمونه

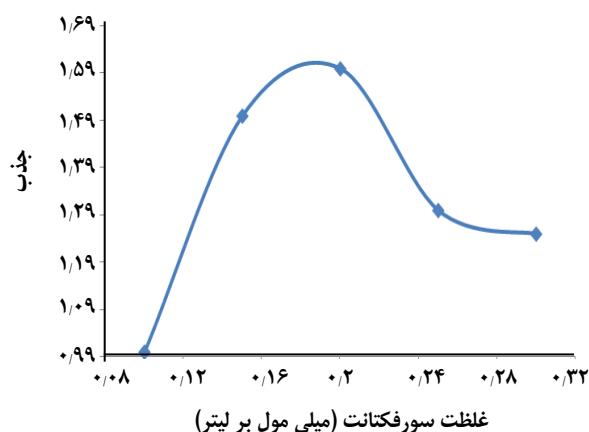
برای بهینه سازی حجم نمونه، ضمن ثابت نگه داشتن شرایط بهینه شده در بخش‌های قبلی، حجم نمونه آبی با غلظت ۵۰۰ میکرو گرم بر لیتر پالادیوم، در بازه‌ی ۱ تا ۸ میلی لیتر تغییر داده شد و روش میکرواستخراج طبق روال پیش انجام گرفت و سپس اندازه‌گیری غلظت توسط اسپکتروفوتومتر انجام شد. طبق نتیجه‌های به دست آمده، بهترین جذب مربوط به حجم ۵ میلی‌لیتر نمونه بود که به عنوان حجم بهینه نمونه آبی انتخاب شد.



شکل ۸ - اثر تغییر غلظت لیگاند رودانین بر میکرواستخراج کمپلکس پالادیوم - رودانین.



شکل ۱۰ - اثر تغییر حجم نمونه بر میکرواستخراج کمپلکس پالادیوم - رودانین.



شکل ۹ - اثر تغییر غلظت سورفکتانت بر میکرواستخراج کمپلکس پالادیوم - رودانین.

نسبت شیب منحنی برسنجی به دست آمده از روش میکرواستخراج ارایه شده به مقدار شیب منحنی برسنجی بدون میکرواستخراج، مد نظر قرار گرفت [۱۵]. ارقام با ارزش تجزیه‌ای این روش در جدول ۱ خلاصه شده است.

اندازه گیری نمونه‌های حقیقی

برای بررسی کارایی روش IS-DLLME ارایه شده در آنالیز نمونه‌های واقعی، از این روش برای اندازه گیری پالادیوم در نمونه‌های آب استفاده شد. اندازه‌گیری مستقیم نمونه‌ها هیچ مقداری از پالادیوم که قابل اندازه‌گیری باشد را نشان نداد. هنگامی که هیچ مواد مرجع استاندارد برای تأیید ترکیب مورد نظر در دسترس نیست، برای صحت‌گذاری نتیجه‌های به‌دست آمده از نمونه حقیقی، بررسی بازیابی نسبی^(۵)، به عنوان یک جایگزین می‌تواند مد نظر قرار بگیرد [۱۶]. بنابراین برای ارزیابی اثر بافت نمونه بر کارایی استخراج، نمونه‌های آب توسط پالادیوم با غلظت ۵۰۰ میکرو گرم بر لیتر آغشته شدند. سپس در شرایط بهینه شده میکرو استخراج، عمل استخراج طبق روش پیشین بر روی این محلول‌ها صورت گرفت و سرانجام جذب محلول‌ها اندازه گیری شد. همان‌گونه که در جدول ۲ دیده می‌شود، بازیابی نسبی خوبی برای ترکیب هدف در نمونه‌های واقعی به دست آمد که نشان از اثر اندک بافت نمونه بر کارایی روش IS-DLLME پیشنهادی دارد.

ارقام با ارزش تجزیه‌ای^(۱)

برای یافتن ارقام با ارزش تجزیه‌ای روش میکرو استخراج پیشنهادی، پارامترهای مهم آن مانند فاکتور تغلیظ، حد تشخیص، تکرارپذیری و گستره خطی دینامیکی مورد مطالعه قرار گرفتند. برای رسم منحنی واسنجی برای این روش، محلول‌های استاندارد پالادیوم در بازه‌ی غلظتی ۱۰۰-۲۴۰۰ میکرو گرم بر لیتر ساخته شد. سپس در شرایط بهینه شده میکرو استخراج، عمل استخراج بر روی این محلول‌ها صورت گرفت و سرانجام جذب آن‌ها اندازه‌گیری شد. دیده شد که بازه‌ی خطی منحنی واسنجی برای اندازه‌گیری پالادیوم با روش میکرو استخراج پیشنهادی در بازه‌ی ۲۰۰-۱۲۰ میکروگرم بر لیتر با ضریب همبستگی ۰/۹۹۸ قرار می‌گیرد (شایان ذکر است که بدون استفاده از روش میکرو استخراج یاد شده، محدوده خطی مستقیم دستگاه، ۵ تا ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر می‌باشد). مقدار حد تشخیص^(۲) (به دست آمده از مقایسه انحراف معیار ده بار استخراج و اندازه گیری محلول شاهد با ضریب ۳، نسبت به شیب منحنی واسنجی در ناحیه خطی، [۱۴]) برای اندازه گیری پالادیوم به روش پیشنهادی، ۷۵ میکروگرم بر لیتر به‌دست آمد. برای محاسبه تکرار پذیری روش، عمل استخراج در شرایط بهینه شده، ۵ بار بر روی نمونه آبی که توسط پالادیوم با غلظت ۵۰۰ میکرو گرم بر لیتر آغشته شده بود، انجام گرفت که مقدار انحراف استاندارد نسبی^(۳) ۵/۸۱ درصد به‌دست داد. برای محاسبه ضریب تغلیظ^(۴)،

(۱) Figures of merit

(۲) Limit of detection, 3S_b/m

(۳) Relative standard deviation

(۴) Enrichment factor

(۵) Relative recovery

جدول ۱- ارقام شایستگی روش IS-DLLME پیشنهادی برای اندازه گیری پالادیوم.

پارامتر	خروجی تجزیه ای
بازه ی خطی (میکرو گرم بر لیتر)	۱۲۰-۲۰۰۰
ضریب همبستگی	۰٫۹۹۸
انحراف استاندارد نسبی ^۱ (%)	۵٫۸۱
حد تشخیص (میکرو گرم بر لیتر)	۷۵
فاکتور تغلیظ	۴۴٫۸
کل زمان تجزیه (دقیقه)	۱۰

(۱) تعداد تکرار آزمایش: ۵

جدول ۲- نتیجه های بازیابی پالادیوم در نمونه های آب آغشته شده.

نمونه	بازیابی نسبی ترکیب هدف (%) ^۱ در نمونه های آغشته شده توسط پالادیوم با غلظت ۵۰۰ میکرو گرم بر لیتر	اندازه گیری با روش اسپکتروفوتومتری پیشنهادی	اندازه گیری با جذب اتمی کوره گرافیتی
آب شهر	۹۴/۶±۳/۰		۹۵/۰±۴/۰
آب دریاچه	۱۰۱/۰±۲/۰		۱۰۰/۰±۴/۰
آب معدنی	۹۸/۰±۴/۰		۹۹/۰±۵/۰

(۱) میانگین بازیافت ± انحراف استاندارد، تعداد تکرار آزمایش: ۵

انجام شد. نتیجه ها نشان داد که گستره خطی مناسب، دقت، عامل تغلیظ و حد تشخیص خوب، به آسانی در این روش به دست می آید. این روش دارای چندین برتری مهم است؛ از جمله سادگی، سریع بودن، حساس بودن، ارزان بودن، استفاده از حجم کم حلال های مخرب محیط زیست و نیاز به تجهیزات ساده که به راحتی در هر آزمایشگاهی قابل دسترسی است. مقایسه این روش با سایر روش های میکرو استخراج پالادیوم در جدول ۳ آورده شده است. در روش پیشنهادی، تنها یک سرنگ معمولی به عنوان ظرف استخراج کننده مورد استفاده قرار می گیرد. با این راهکار ساده دیگر به مرحله وقت گیر سانتریفوژ که بیش تر در فرایند استخراج DLLME مورد نیاز است، احتیاجی نیست. همچنین امکان استفاده از حلال های سبک تر از آب را به عنوان حلال استخراج کننده فراهم می کند. بنابراین قابلیت اجرای روش DLLME برای بازه ی بزرگ تری از حلال ها گسترش پیدا می کند. همچنین، در روش ارائه شده، از یک دستگاه اسپکتروفوتومتر ساده که در بیش تر آزمایشگاه های تجزیه موجود است استفاده شده است و نه از دستگاه های گران همچون نشر پلاسمائی القا شده

به منظور بررسی بیش تر صحت روش پیشنهادی، اندازه گیری نمونه های آب آغشته شده به پالادیوم توسط دستگاه جذب اتمی مجهز به کوره گرافیتی تکرار شد و نتیجه های دو روش (جدول ۲) از نظر آماری و از طریق آزمون t دوبدو با هم مقایسه شد. در سطح اطمینان ۹۵٪، مقدار محاسباتی t نتیجه های به دست آمده از اندازه گیری پالادیوم در آب شهر، آب دریاچه و آب معدنی به ترتیب عبارت از ۰/۸۱، ۰/۸۸ و ۰/۷۹ بود در حالی که مقدار نظری t برای ۵ بار تکرار اندازه گیری، برابر با ۲/۷۸ می باشد؛ در نتیجه تفاوت معنی داری بین میانگین نتیجه های به دست آمده از دو روش وجود ندارد.

نتیجه گیری

در این پژوهش، روش جدید میکرواستخراج مایع - مایع پخشی در سرنگ به طور موفقیت آمیزی برای استخراج و اندازه گیری مقدارهای کم پالادیوم مورد استفاده قرار گرفت. در این روش، حجم نمونه مورد نیاز، خیلی کم بود و بدون این که حساسیت اندازه گیری تحت تأثیر قرار گیرد، تجزیه در مدت زمان کوتاهی

جدول ۳- مقایسه روش پیشنهادی با برخی از روش های اندازه گیری پالادیوم مبتنی بر میکرو استخراج.

مرجع	فاکتور تغلیظ	انحراف استاندارد نسبی (%)	حد تشخیص (میکرو گرم بر لیتر)	محدوده خطی (میکرو گرم بر لیتر)	روش تجزیه ای
[۱۷]	۴۹٫۹	۲	۰٫۶	۲-۴۰۰	SFODME based on USD/FAAS ^a
[۱۸]	۹۶	۴٫۵	۰٫۰۰۷۶	۰٫۰۵-۸	D-DLLME/GFAAS ^b
[۱۹]	۱۴۶	۴٫۱	۰٫۲	۰٫۵-۱۰۰	IP-SAME/ICP-OES
[۲۰]	۹۳	۳٫۲	۰٫۶۳	۱-۴۰۰	UASMDLLME-SFO/FAAS ^d
روش حاضر	۴۴٫۸	۵٫۸۱	۷۵	۱۲۰-۲۰۰۰	IS-DLLME/UV-Vis Spectrophotometry

a) Solidified floating organic drop microextraction based on ultrasound-dispersion.

b) Displacement-dispersive liquid-liquid microextraction.

c) Ion pair based-surfactant assisted microextraction

d) Ultrasound-assisted supramolecular dispersive liquid-liquid microextraction based on solidification of floating organic drops

فراهم می کند. این روش می تواند برای اندازه گیری برخی دیگر از ترکیبها در بافت نمونه های متفاوت مورد استفاده قرار گیرد.

و جذب اتمی مجهز به کوره گرافیتی که قابل دسترس در آزمایشگاه های کوچک تر نبوده و هزینه هر تجزیه توسط آنها سنگین می باشد، ضمن آنکه نیاز به کاربر آزموده دارند. با توجه به این حقیقت که در روش پیشنهادی از دستگاه های پیچیده استفاده نمی شود، امکان تجزیه نمونه ها را در بیش تر آزمایشگاه های تجزیه ای

تاریخ دریافت: ۱۳۹۳/۸/۱۴؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۵/۳/۲۱

مراجع

- [1] Fan G., Huang J., Li Z., Li T., Li G., [Palladium Complexes Anchored on Silica Functionalized by 1,2-Diaminocyclohexane: Preparation and Catalytic Application](#), *J. Mol. Catal. A: Chem.*; **267**: 34-40 (2007).
- [2] Environmental Health Criteria 226, [Palladium in Drinking Water](#), *World Health Organization, Geneva*, p 143 (2002).
- [3] Kielhorn J., Melber C., Keller D., Mangelsdorf I., [Palladium-A Review of Exposure and Effects to Human Health](#), *Int. J. Hyg. Environ. Health*, **205**: 417-432 (2002).
- [4] Zereini, F., Friedrich, A., [Palladium Emissions in the Environment: Analytical Methods, Environmental Assessment and Health Effects](#), in: Schwesig, D., Rübél, A., Furtmann, K., "Palladium in Waste Waters and Surface Waters of North Rhine-Westfalia", Springer Science, The Netherlands, 55-60 (2006).
- [5] Limbeck A., Rend J., Puxbaum H., [ETAAS Determination of Palladium in Environmental Samples with On-Line Preconcentration and Matrix Separation](#), *J. Anal. At. Spectrom.*; **18**: 161-165 (2003).
- [6] Van M.K., Smekens A., Behets M., Kazandjian P., [Determination of Platinum, Palladium, and Rhodium in Automotive Catalysts Using High-Energy Secondary Target X-ray Fluorescence Spectrometry](#); *Anal. Chem.*, **79**: 6383-6389 (2007).

- [7] Balarama M.V., Ranjit M., Chandrasekaran K., Venkateswarlu G., **On-Line Preconcentration and Recovery of Palladium from Waters Using Polyaniline (PANI) Loaded in Mini-Column and Determination by ICP-MS; Elimination of Spectral Interferences.**; *Talanta*, **79**: 1454-1463 (2009).
- [8] Yang L.; Jianshe H.; Dawei W.; Haoqing H.; **Electrochemical Determination of Oxalic Acid Using Palladium Nanoparticle-Loaded Carbon Nanofiber Modified Electrode**; *Anal. Methods*, **2**: 855-859 (2010).
- [۹] کیخوئی، مسعود؛ میرمحمدی صدرآبادی، سمانه؛ کاربرد میکرواستخراج فاز مایع از فضای بالائی - کروماتوگرافی گازی برای تعیین مقادیرهای بسیار ناچیز ایزوآمیل استات، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۲) ۳۰: ۷۹ تا ۸۷ (۱۳۹۰).
- [10] Kaykhaii M., Ghasemi E., **Room Temperature Ionic Liquid-Based Dispersive Liquid-Liquid Microextraction of Uranium in Water Samples before Spectrophotometric Determination**; *Anal Methods*, **5 (19)**: 5260-5266 (2013).
- [11] Mirnaghi F.S., Goryński K., Rodriguez-Lafuente A., Boyaci E., Bojko B., Pawliszyn J., **Microextraction Versus Exhaustive Extraction Approaches for Simultaneous Analysis of Compounds in Wide Range of Polarity**, *J. Chromatogr. A.*, **1316**: 37-43 (2013).
- [12] Kaykhaii M., Sargazi M., **Comparison of Two Novel In-Syringe Dispersive Liquid-Liquid Microextraction Techniques for the Determination of Iodide in Water Samples Using Spectrophotometry**; *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.*, **121**: 173-179 (2014).
- [13] Han D., Tang B., Lee Y.R., Row K.H., **Application of Ionic Liquid in Liquid Phase Microextraction Technology**, *J. Sep. Sci.*, **00**: 1-13 (2012).
- [14] Rahmani M., Kaykhaii M., Ghasemi M., Tahernejad M., **Application of In-Syringe Dispersive Liquid-Liquid Microextraction and Narrow-Bore Tube Dispersive Liquid-Liquid Microextraction for the Determination of Trace Amounts of BTEX in Water Samples**, *J. Chromatogr. Sci.*, **53**: 1210-13216 (2015).
- [15] Yahyavi H., Kaykhaii M., Hashemi M., **A Rapid Spectrofluorimetric Method for the Determination of Malondialdehyde in Human Plasma After Its Derivatization with Thiobarbituric Acid and Vortex Assisted Liquid-Liquid Microextraction**, *RSC Advances*, **72 (6)**: 2361-2367 (2016).
- [16] Beds P., "Trace Analysis: a Structured Approach to Obtaining Reliable Results", The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, p. 18 (1996).
- [17] Mohamadi M., Mostafavi A., **A Novel Solidified Floating Organic Drop Microextraction Based on Ultrasound-Dispersion for Separation and Preconcentration of Palladium in Aqueous Samples**, *Talanta*, **81**: 309-313 (2010).
- [18] Liang P., Zhao E., **Determination of Trace Palladium in Complicated Matrices by Displacement Dispersive Liquid-Liquid Microextraction and Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry**, *Microchim. Acta* **174**: 153-158(2011).

- [19] Yamini Y., Moradi M., Tahmasebi E., [High-Throughput Quantification of Palladium in Water Samples by Ion Pair Based-Surfactant Assisted Microextraction](#), *Anal. Chim. Acta*, **728**: 26– 30 (2012).
- [20] Ezoddin M., Majidi B., Abdi K., [Ultrasound-Assisted Supramolecular Dispersive Liquid–Liquid Microextraction Based on Solidification of Floating Organic Drops for Preconcentration of Palladium in Water and Road Dust Samples](#), *J. Mol. Liq.*, **209**: 515–519 (2015).