

# استخراج و اندازه‌گیری مقدارهای ناچیز پالادیوم با استفاده از روش میکرواستخراج مایع-مایع پخشی لوله باریک و اسپکتروفوتومتری

محمد مرادی\*، مینا صارمی  
گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه ملایر، ملایر

مسعود کیخوائی  
گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه سیستان و بلوچستان، زاهدان

علیرضا سلیمانی  
گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه ملایر، ملایر

**چکیده:** در این کار پژوهشی یک روش میکرواستخراج ساده، سریع و مؤثر با عنوان "میکرواستخراج مایع-مایع پخشی در لوله باریک" برای استخراج و پیش‌تعلیق پالادیوم از نمونه‌های آبی برای اندازه‌گیری مقدار آن با اسپکتروفوتومتر فرابنفش-مرئی ارائه شده است. استخراج از محلول آبی دارای پالادیوم و سورفکتانت ستیل پیریدینیوم کلرید که در درون یک لوله شیشه‌ای باریک قرار گرفته، انجام شد. پارادی متیل آمینو بنزیلیدین رودانین (PDR)، هپتانول و اتانول به ترتیب به عنوان عامل کمپلکس دهنده، حلال استخراجی و حلال پخشی مورد استفاده قرار گرفتند. تأثیر عامل‌های گوناگون بر میزان استخراج کمپلکس پالادیوم-PDR، شامل نوع و حجم حلال‌های استخراجی و پخشی، pH محلول، غلظت سورفکتانت و لیگاندها، حجم نمونه و زمان تزریق مورد مطالعه قرار گرفته و بهینه شدند. در شرایط بهینه استخراج، منحنی درجه‌بندی رسم شد و بازه خطی منحنی ۱۳۰۰-۴۰ میکروگرم بر لیتر و تکرارپذیری روش (به صورت انحراف استاندارد نسبی)، بهتر از ۵/۵ درصد به دست آمد. همچنین حد تشخیص روش ۶/۴ میکروگرم بر لیتر و فاکتور افزایشی ۳۷/۵ محاسبه شدند. این روش به خوبی برای اندازه‌گیری پالادیوم در ۲ نمونه آب (آب شهر و آب معدنی) به کار گرفته شد.

**واژگان کلیدی:** میکرواستخراج مایع-مایع پخشی در لوله باریک، اسپکتروفوتومتری فرابنفش-مرئی مجهز به میکروکووت، پالادیوم، نمونه‌های آبی

**KEYWORDS:** Dispersive liquid-liquid microextraction in a narrow tube, Ultraviolet-visible spectrophotometry equipped with microcuvette, Palladium, Water sample.

## مقدمه

پژوهشگران به جای روش‌های قدیمی آماده‌سازی و استخراج نمونه مانند استخراج مایع-مایع (LLE)، از روش‌های جدید استخراج مانند "روش میکرواستخراج فاز مایع"<sup>۳</sup> (LPME) [۱۶] که از مقدارهای کم فاز استخراج کننده استفاده می‌کند بهره می‌برند که با همراه کردن این روش‌ها با فناوری‌های اسپکتروفتومتری [۱۷] حساسیت افزایش پیدا کرده و بنابراین امکان اندازه‌گیری مقادیر کمی ترکیب‌های گوناگون با استفاده از روش اسپکتروفتومتری فرابنفش-مرئی فراهم می‌شود. در روش LPME، که در شیوه‌های گوناگونی به کار گرفته می‌شود، از آنجا که مقدار حلال استخراج کننده نسبت به حجم نمونه در مقایسه با روش‌های قدیمی استخراج مانند LLE بسیار ناچیزتر است، در نتیجه امکان استخراج همزمان و تغلیظ نمونه مورد نظر به درون فاز کوچک استخراجی وجود دارد که همین امر موجب افزایش کارایی استخراج می‌شود [۱۶]. در بین شیوه‌های گوناگون LPME، روش "میکرو استخراج مایع-مایع پخشی"<sup>۴</sup> (DLLME) بیشترین کاربرد را دارد [۱۸] که امروزه به صورت گسترده برای اندازه‌گیری ترکیب‌های گوناگون به کار گرفته می‌شود. در این فناوری، حلال استخراج کننده که دارای حجم چند میکرولیتری است به خوبی در محلول نمونه پخش می‌شود و در نتیجه سطح تماس بین دو فاز افزایش می‌یابد که موجب افزایش نفوذ نمونه به درون حلال استخراج کننده می‌شود. از جمله برتری‌های این روش می‌توان سرعت بالا، کارایی بالا، سادگی و سازگار بودن با محیط زیست را نام برد [۱۹]. روش DLLME در حالت‌های گوناگونی از جمله با کمک هوا، با کمک فراصوت و به صورت قطره شناور مورد استفاده قرار می‌گیرد [۲۰]. یکی از شیوه‌های DLLME، "میکرواستخراج مایع-مایع پخشی در لوله باریک"<sup>۵</sup> (NB-DLLME) است. در این روش از یک لوله استخراج باریک که یک انتهای آن توسط یک درپوش لاستیکی بسته می‌شود به عنوان ظرف استخراج استفاده می‌شود. از جمله برتری‌های این روش افزایش سطح تماس در لوله باریک است و همچنین برخلاف سایر روش‌های DLLME، نیاز نداشتن به انجام سانتریفیوژ منجر به کاهش زمان استخراج می‌شود. همچنین با این روش امکان استفاده از حلال‌های با سمیت کم‌تر مانند الکل‌ها و آلکان‌ها که دانسیته کم‌تری نسبت به آب هم دارند وجود دارد [۲۱].

پالادیوم یک فلز نجیب است که به صورت خالص و نیز به همراه آلیاژهای آن در علوم و صنایع گوناگون از جمله صنعت نفت، الکترونیک، دندانپزشکی، داروسازی، جواهرسازی، سلول‌های خورشیدی و هواپیماسازی مورد استفاده قرار می‌گیرد [۱]. همچنین پالادیوم کاربردهای فراوانی به عنوان کاتالیست در بسیاری از واکنش‌های شیمیایی دارد. یک مورد اصلی و روزمره، استفاده آن به عنوان کاتالیست در اکزوز خودروها است. این فراوانی استفاده، سبب ورود پالادیوم به محیط زیست، به ویژه آب می‌شود [۷-۲]. حد مجاز مصرف دارویی خوراکی پالادیوم مقدار ۱/۵ تا ۱۵ میکروگرم به صورت روزانه برای هر نفر است [۸، ۱]. نتیجه‌های پژوهش‌ها نشان می‌دهند که پالادیوم به صورت معدنی (مانند پالادیوم کلرید) در اندام‌هایی مانند کلیه‌ها، شش‌ها و کبد انسان و دیگر موجودها انباشته شده و موجب ناراحتی‌های تنفسی، حساسیت، خارش و ورم پوستی می‌شود [۹]. بنابراین به دلیل کاربردهای فراوان پالادیوم و نیز سمیت بالای این ماده برای انسان‌ها، گیاهان و آبزیان [۷]، امروزه اندازه‌گیری پالادیوم در نمونه‌های گوناگون زیست محیطی با استفاده از روش‌های ساده، سریع و ارزان که حساس به مقدارهای کم غلظت پالادیوم باشند، بسیار ضروری و مورد توجه است. تاکنون روش‌های گوناگونی مبتنی بر فناوری‌هایی از قبیل پلاسما جفت شده القایی جفت شده با اسپکترومتری جرمی<sup>۱</sup> [۱۰]، اسپکترومتری جذب اتمی الکتروگرمایی<sup>۲</sup> [۱۱]، ولتامتری [۱۲] و اسپکترومتری فلورسانس پرتو ایکس [۱۳] برای این منظور به کار گرفته شده است. این روش‌ها دارای برخی کاستی‌ها از جمله مرحله‌های پیچیده آماده‌سازی نمونه، تخریب بافت‌ها و سلول‌ها در نمونه‌های زیستی، تجهیزات و وسیله‌های گران و مهارت بالای آزمایشگر می‌باشند و در نتیجه این مشکل‌ها، به کارگیری این تجهیزات در اندازه وسیع به ویژه در آزمایشگاه‌های کوچک‌تر، محدود می‌شود [۱۴]. در حالی که استفاده از روش اسپکتروفتومتری فرابنفش-مرئی به عنوان یک روش ساده، در دسترس و ارزان قیمت می‌تواند جایگزین خوبی برای چنین روش‌های پیچیده و گران قیمتی باشد، اگر چه اسپکتروفتومتری فرابنفش-مرئی به صورت متداول حساسیت لازم را برای اندازه‌گیری مقادیر کمی ترکیب‌ها از جمله پالادیوم ندارد ولی برتری‌های ذکر شده برای این روش باعث گسترش کاربرد آن در زمینه‌های گوناگون شده است [۱۵]. امروزه بسیاری از

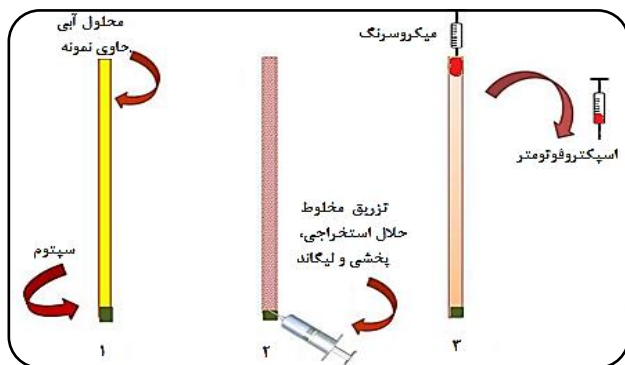
(۱) Inductively coupled plasma-mass spectrometry

(۳) Liquid-phase microextraction

(۵) Narrow bore dispersive liquid-liquid microextraction

(۲) Electrothermal atomic absorption spectrometry

(۴) Dispersive liquid-liquid microextraction



شکل ۱ - مرحله‌های انجام میکرواستخراج مایع-مایع پخشی در لوله باریک

۱۰ میکرولیتر برای اندازه‌گیری جذب محلول‌ها مورد استفاده واقع شدند. دستگاه جذب اتمی Analytik Jena مدل ContrAA 700 مجهز به کوره گرافیتی برای تأیید حضور یا نبود پالادیوم در نمونه‌ها به کار رفت. از سمپله‌های متغیر ۱۰ و ۱۰۰۰ میکرولیتر بیابوهیت (سارتوریوس) آلمان برای برداشتن حجم دقیق مایع‌ها و از pH متر HANNA مدل pH 211 ساخت کشور موری تیوس برای تنظیم pH استفاده شد.

### تشکیل کمپلکس پالادیوم-PDR و استخراج آن

میکرواستخراج مایع-مایع پخشی در لوله باریک، با استفاده از یک لوله شیشه‌ای ۱۱۰ سانتی‌متری با قطر درونی ۵ میلی‌متر به عنوان ظرف استخراج، انجام شد. نخست ۱۳۰ میکرولیتر از محلول سورفکتانت و ۱۸ میلی‌لیتر از محلول پالادیوم با غلظت مشخص و pH برابر ۴ درون لوله شیشه‌ای ریخته شد. سپس مخلوطی از ۲۲۰ میکرولیتر هپتانول به عنوان حلال استخراجی و ۱۱۰ میکرولیتر از اتانول به عنوان حلال پخشی همراه با ۲۲۰ میکرولیتر از محلول PDR به آرامی به درون لوله تزریق شد. با افزودن واکنشگر PDR، کمپلکس پالادیوم-PDR به سرعت تشکیل می‌شود و همچنین حالت کدری در محلول ایجاد می‌شود که به علت تشکیل و پخش قطره‌های ریز حلال استخراج کننده است. پس از گذشت ۲ دقیقه، قطره‌های ریز حلال استخراجی دارای آنالیت در بالای لوله جمع‌آوری شده و سرانجام فاز استخراجی دارای آنالیت با میکروسرنج به میکروکووت‌های کوارتزی منتقل شد و با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر فرابنفش-مرئی، جذب کمپلکس پالادیوم-PDR در مقابل محلول شاهد در طول موج ۵۵۲ نانومتر اندازه‌گیری شد. شکل ۱ مرحله‌های انجام میکرواستخراج را نشان می‌دهد. برای اندازه‌گیری محلول شاهد، روش میکرواستخراج در غیاب آنالیت طبق روش بالا

در این کار پژوهشی از روش میکرواستخراج مایع-مایع پخشی در لوله باریک به همراه اسپکتروفوتومتری فرابنفش-مرئی برای اندازه‌گیری پالادیوم در نمونه‌های آبی استفاده شد. به این ترتیب که در حضور لیگاند پارا دی متیل آمینو بنزیلیدین رودانین<sup>۱</sup> (PDR) و سورفکتانت ستیل پیریدینیوم کلرید مونوهیدرات<sup>۲</sup> (CPC)، کمپلکس پالادیوم-PDR تشکیل شده و وارد فاز استخراجی در بالای لوله شد و سرانجام برای تعیین غلظت، مورد استفاده قرار گرفت. از آنجایی که حجم فاز استخراج کننده بسیار نایب است، برای ورود نمونه به دستگاه اسپکتروفوتومتر، از میکروکووت‌های کوارتزی ۱۰ میکرولیتری استفاده شد.

### بخش تجربی

#### مواد شیمیایی و محلول‌ها

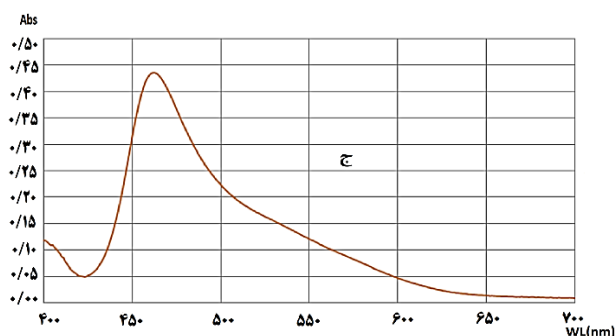
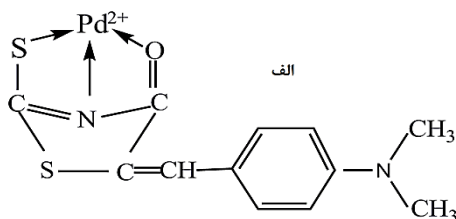
همه مواد شیمیایی مورد استفاده در این پژوهش (تهیه شده از شرکت مرک آلمان) از درجه خلوص تجزیه‌ای برخوردار بودند و بدون آماده سازی‌های دیگر مورد استفاده قرار گرفتند. در همه مرحله‌های آزمایش از آب دو بار تقطیر استفاده شد. محلول استاندارد پالادیوم با غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، از حل کردن ۰/۰۴۱۶ گرم از پودر پالادیوم کلرید (II) در بالن ژوژه ۲۵۰ میلی‌لیتر همراه با افزودن ۲ میلی‌لیتر هیدروکلریک اسید غلیظ تهیه شد. برای تهیه محلول استاندارد PDR با غلظت  $10^{-4} \times 6/64$  مول بر لیتر، مقدار ۰/۰۴۳۹ گرم از پودر PDR (خریداری شده از شرکت مرک آلمان) در اتانول گرم حل شده و سپس در بالن ژوژه ۲۵۰ میلی‌لیتری با الکل به حجم رسانده شد. برای تهیه محلول استاندارد سورفکتانت ستیل پیریدینیوم کلرید مونوهیدرات (CPC) با غلظت ۰/۰۵ مول بر لیتر، مقدار ۱/۷۹ گرم از پودر آن در بالن ژوژه ۱۰۰ میلی‌لیتری ریخته و با آب مقطر به حجم رسانده شد. از سورفکتانت برای انحلال PDR که در آب نامحلول است استفاده شد. برای تهیه بافر فرمیک اسید/فرمات سدیم با pH‌های گوناگون از فرمیک اسید غلیظ و محلول سدیم هیدروکسید ۰/۱ مولار استفاده شد.

#### وسایله و تجهیزات

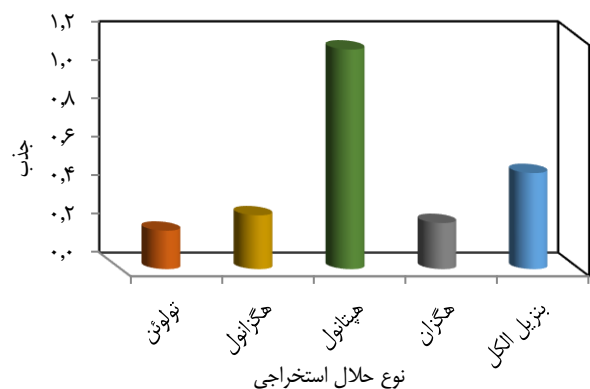
از دستگاه اسپکتروفوتومتر فرابنفش-مرئی دو شعاعی Analytik Jena مدل SPEKOL 2000 آلمان برای اندازه‌گیری جذب محلول‌ها استفاده شد. برای توزین مواد، ترازوی دیجیتال با دقت ۰/۱ میلی‌گرم ساخت شرکت سارتوریوس آلمان به کار رفت. همچنین میکروکووت‌های کوارتزی ساخت شرکت استارنا انگلیس با حجم

(۱) p-dimethylaminobenzilidene rhodanine

(۲) Cetylpridinium chloride monohydrate



شکل ۲ - (الف) ساختار شیمیایی، (ب) طیف جذبی کمپلکس پالادیوم-PDR برای غلظت ده میلی گرم بر لیتر از پالادیوم و (ج) طیف جذبی شاهد در برابر آب مقطر



شکل ۳ - اثر نوع حلال استخراجی بر میکرواستخراج کمپلکس پالادیوم-PDR. شرایط استخراج به کار رفته عبارتند از: غلظت پالادیوم ۵ میلی گرم بر لیتر، غلظت PDR  $4 \times 10^{-5}$  مولار، غلظت سورفکتانت  $2 \times 10^{-4}$  مولار، حجم حلال استخراجی ۱۲۰ میکرولیتر، حلال پخششی (اتانول) ۷۰ میکرولیتر و  $\text{pH}=4$

از حلال‌های ذکر شده به همراه ۷۰ میکرولیتر حلال پخششی (اتانول) و ۶۰۰ میکرولیتر PDR با غلظت  $6/64 \times 10^{-4}$  مول بر لیتر به درون لوله استخراج با طول ۵۰ سانتی متری دارای ۹ میلی لیتر محلول پالادیوم با غلظت ۵ میلی گرم بر لیتر با  $\text{pH}=4$  و ۴۰ میکرولیتر سورفکتانت با غلظت ۰/۰۵ مولار به وسیله سپتوم لاستیکی به درون لوله باریک تزریق شد و پس از انجام استخراج، ۱۰ میکرولیتر از محلول بالای لوله به درون میکروکووت کوارتزی انتقال یافت و جذب نمونه توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر در طول موج ۵۵۲ نانومتر ثبت شد. نتیجه‌ها در شکل ۳ نشان داده شده است. با توجه به نتیجه‌های به دست آمده، هپتانول

انجام، و جذب آن در مقابل آب ثبت شد. کل زمان اندازه‌گیری شامل مرحله میکرواستخراج کم‌تر از ۱۵ دقیقه بود. در شکل ۲ ساختار شیمیایی و طیف جذبی کمپلکس پالادیوم-PDR نشان داده شده است.

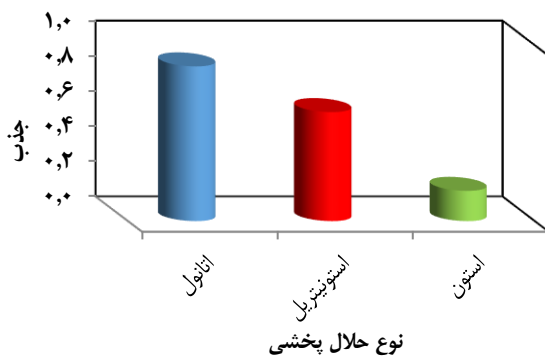
## نتیجه‌ها و بحث

### بهینه‌سازی شرایط استخراج

به منظور یافتن بهترین کارایی استخراج پالادیوم با روش ذکر شده، پارامترهای موثر بر استخراج مانند نوع و حجم حلال استخراجی، نوع و حجم حلال پخششی، اثر  $\text{pH}$  محیط، حجم نمونه، زمان تزریق، غلظت سورفکتانت و غلظت لیگاند PDR مورد مطالعه قرار گرفته و بهینه شدند. هر آزمون حداقل ۳ بار تکرار شده و میانگین نتیجه‌های به دست آمده، گزارش شدند.

### انتخاب نوع حلال استخراجی

یک مرحله بسیار مهم در بهینه کردن شرایط استخراج برای حصول بالاترین حساسیت، دقت و انتخاب‌گری، انتخاب مناسب‌ترین حلال برای استخراج آنالیت‌ها است. در روش پیشنهادی، حلال استخراجی باید تمایل خوبی برای استخراج کمپلکس هدف را داشته و نیز چگالی آن کم‌تر از آب باشد. همچنین حلالیت آن در آب کم بوده و پایداری کافی در زمان استخراج داشته باشد. همچنین سمیت پایین هم باید مد نظر قرار گیرد [۲۲]. با توجه به شرایط ذکر شده، حلال‌های بنزیل الکل، هپتانول، هگزان، تولوئن و هگزانول مورد بررسی قرار گرفتند. برای این منظور، با استفاده از سرنگ میکرولیتری، ۱۲۰ میکرولیتر از هر کدام

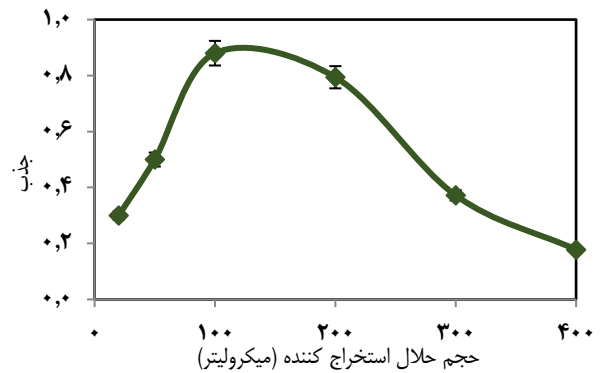


شکل ۵ - اثر تغییر نوع حلال پخشی بر میکرواستخراج کمپلکس پالادیوم-PDR. شرایط استخراج به کار رفته مانند شکل ۴، به جز حلال استخراجی که هپتانول است

در حلال استخراجی و محلول آبی نمونه است. حلال پخشی باید به خوبی به صورت قطره‌های کوچک در درون فاز آبی نمونه پخش شود که این امر موجب افزایش سطح تماس شده و سرانجام موجب انتقال سریع نمونه از فاز آبی به فاز استخراجی می‌شود. برای این منظور ۳ حلال پخشی متداول یعنی استون، استونیتریل و اتانول انتخاب و مورد بررسی قرار گرفتند. سایر شرایط استخراج مانند بخش پیشین ثابت در نظر گرفته شد. نتیجه‌های به دست آمده در شکل ۵ نشان داده شده است. با توجه به نمودار، با به کارگیری اتانول به عنوان حلال پخشی، بهترین بازده استخراج به دست آمد و بنابراین در ادامه پژوهش، اتانول به عنوان حلال پخشی مورد استفاده قرار گرفت.

#### بهینه‌سازی حجم حلال پخشی

برای بهینه کردن حجم حلال پخشی، حجم‌های گوناگون بین ۲۰-۲۰۰ میکرولیتر از اتانول انتخاب و به همراه ۱۰۰ میکرولیتر از هپتانول (حلال استخراجی) مورد استفاده قرار گرفت. سایر شرایط استخراج مانند بخش پیشین در نظر گرفته شد. نتیجه‌های به دست آمده در شکل ۶ نشان داده شده‌اند. با توجه به شکل، با افزایش حجم حلال پخشی تا ۵۰ میکرولیتر، میزان استخراج افزایش می‌یابد و سپس کاهش پیدا می‌کند. به نظر می‌رسد که در حجم‌های کوچک‌تر از ۵۰ میکرولیتر از حلال پخشی، قطره‌های کوچک به خوبی تشکیل نمی‌شوند و در نتیجه حالت ابری شدن مناسبی ایجاد نمی‌شود و بنابراین میزان استخراج پایین است و در نقطه مقابل هنگامی که حجم حلال پخشی از ۵۰ میکرولیتر بیشتر می‌شود قطبیت محلول افزایش و در نتیجه انحلال پذیری حلال استخراجی در آب افزایش یافته و سرانجام میزان استخراج کاهش می‌یابد.



شکل ۴ - اثر تغییر حجم حلال استخراجی بر میکرواستخراج کمپلکس پالادیوم-PDR. شرایط استخراج به کار رفته مانند شکل ۳، به جز حلال استخراجی که هپتانول است

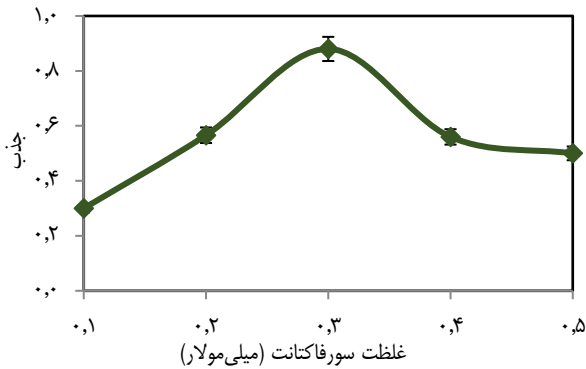
بهترین کارایی استخراج را نشان داد. بنابراین در آزمایش‌های دیگر هپتانول به عنوان حلال استخراج کننده استفاده شد.

#### بهینه‌سازی حجم حلال استخراج کننده

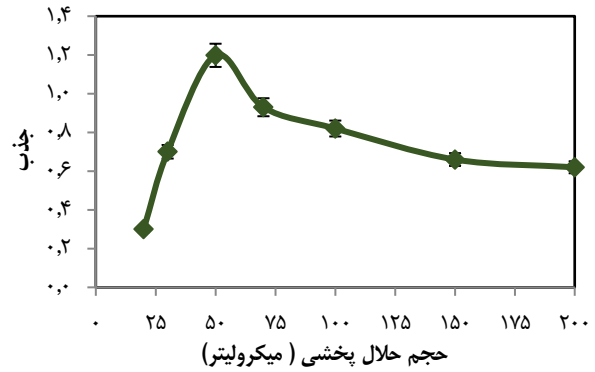
حجم حلال استخراج کننده در روش NB-DLLME اهمیت زیادی دارد. چرا که یکی از عامل‌های بسیار موثر بر کارایی استخراج و نیز در میزان پارامتر غنی‌سازی است. از یک سو افزایش حجم حلال استخراج کننده باعث زیاده‌تر شدن بازده استخراج می‌شود، ولی از سوی دیگر، سبب کاهش فاکتور افزایشی می‌شود. اثر متقابل این دو پدیده، به معنای آن است که با افزایش حجم فاز آلی، باید ابتدا میزان سیگنال تجزیه‌ای افزایش پیدا کند و پس از یک حدی، با کاهش در جذب نور، روبه‌رو شویم [۲۳]. برای بررسی این موضوع، حجم‌های گوناگون از ۲۰ تا ۴۰۰ میکرولیتر هپتانول برای بررسی اثر حجم حلال استخراجی بر میزان استخراج کمپلکس پالادیوم-PDR مورد استفاده قرار گرفت. سایر شرایط ثابت در نظر گرفته شد. شکل ۴ اثر تغییر حجم حلال استخراجی بر میکرواستخراج کمپلکس پالادیوم-PDR را نشان می‌دهد. با توجه به شکل ۴، با افزایش حجم حلال استخراجی تا ۱۰۰ میکرولیتر، استخراج افزایش می‌یابد ولی پس از ۱۰۰ میکرولیتر، با افزایش حجم حلال استخراجی، رقیق‌سازی برای کمپلکس استخراج شده به درون حلال به دست می‌آید که موجب کاهش میزان استخراج و در نتیجه کاهش علامت تجزیه‌ای می‌شود. بنابراین در ادامه پژوهش، حجم ۱۰۰ میکرولیتر از حلال استخراجی در آزمایش‌های دیگر مورد استفاده قرار گرفت.

#### بهینه‌سازی نوع حلال پخشی

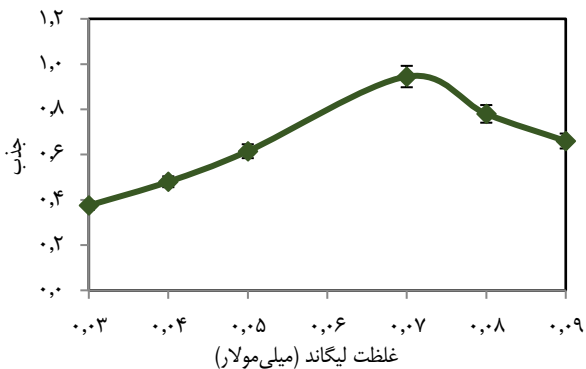
مهم‌ترین معیار برای انتخاب حلال پخشی، امتزاج پذیری آن



شکل ۷ - اثر تغییر غلظت سورفکتانت بر میکرواستخراج کمپلکس پالادیوم-PDR. شرایط استخراج به کار رفته مانند شکل ۶، به جز حجم حلال پخشی که ۵۰ میکرو لیتر است



شکل ۶ - اثر تغییر حجم حلال پخشی بر میکرواستخراج کمپلکس پالادیوم-PDR. شرایط استخراج به کار رفته مانند شکل ۵، به جز حلال پخشی که اتانول است



شکل ۸ - اثر تغییر غلظت لیگاند رودانین بر میکرواستخراج کمپلکس پالادیوم-PDR. شرایط استخراج به کار رفته مانند شکل ۷، به جز غلظت سورفکتانت که ۰/۳ میلی مولار است

نشان داده شده‌اند. با افزایش غلظت لیگاند PDR، مقدار کمپلکس پالادیوم-PDR افزایش یافته که منجر به افزایش علامت تجزیه‌ای می‌شود، از طرفی غلظت‌های بالای PDR، موجب تشکیل گونه  $Pd(PDR)_4$  می‌شود که پس از مدت زمان کمی، محلول حالت کدر پیدا کرده و سپس رسوب تشکیل می‌شد، که سرانجام منجر به کاهش جذب در طول موج مورد نظر می‌شد [۲۴]. با توجه به شکل، دیده می‌شود که در غلظت ۰/۰۷ میلی مولار از لیگاند PDR، بیشترین بازده استخراج برای کمپلکس مورد نظر به دست آمده است. بنابراین در ادامه، این غلظت مورد استفاده قرار گرفت.

#### بهینه‌سازی حجم نمونه

با افزایش حجم نمونه دارای آنالیت با غلظت ثابت، مقدار کمپلکس تشکیل شده‌ای که می‌تواند به فاز آلی انتقال یابد افزایش می‌یابد. برای بررسی اثر حجم نمونه آبی، لوله‌های گوناگون با طول

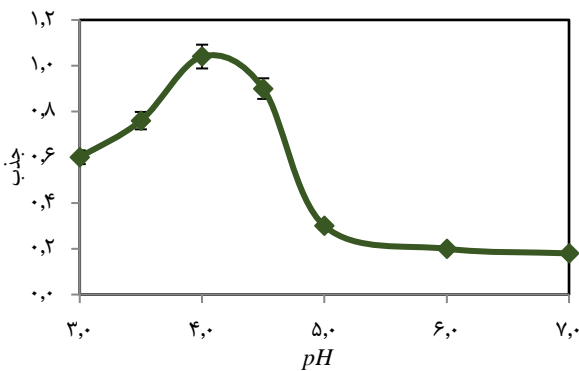
بنابراین در ادامه آزمایش‌ها حجم ۵۰ میکرو لیتر برای حلال پخشی مورد استفاده قرار گرفت.

#### بهینه‌سازی غلظت سورفکتانت

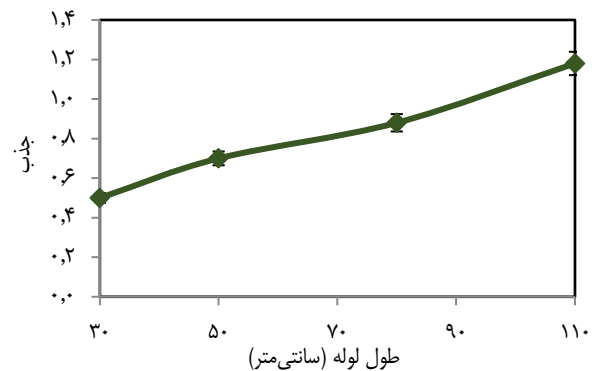
سورفکتانت‌ها ترکیب‌های آلی هستند که هم خاصیت انحلال در محیط‌های آبی (به واسطه دارا بودن یک سر قطبی) و هم ویژگی انحلال در محیط‌های آلی (به واسطه داشتن انتهای غیر قطبی) را دارند. بنابراین این ترکیب‌ها برای انحلال موادی که در آب نامحلول و یا کم محلول هستند مورد استفاده قرار می‌گیرند. در این پژوهش، از سورفکتانت CPC برای انحلال PDR که در آب نامحلول است استفاده شده است. بنابراین با استفاده از این سورفکتانت کمپلکس پالادیوم-PDR در آب بصورت محلول در آمده و می‌تواند به درون حلال استخراجی منتقل شود. برای بهینه کردن غلظت سورفکتانت، با ثابت در نظر گرفتن شرایط پیشین، غلظت‌های گوناگون از CPC از ۰/۱ تا ۰/۵ میلی مولار مورد استفاده قرار گرفت. با توجه به جذب‌های به دست آمده برای کمپلکس پالادیوم-PDR که در شکل ۷ نشان داده شده است دیده می‌شود که غلظت ۰/۳ میلی مولار برای سورفکتانت جذب بیش‌تری را نشان می‌دهد. بنابراین این غلظت به عنوان غلظت بهینه استفاده شد و در اندازه‌گیری‌های دیگر مورد استفاده قرار گرفت.

#### بهینه‌سازی غلظت لیگاند

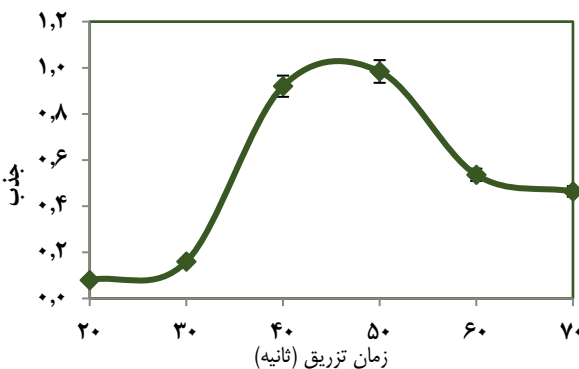
برای به دست آوردن غلظت بهینه لیگاند PDR، غلظت‌های گوناگون این لیگاند از ۰/۰۳ تا ۰/۰۹ میلی مولار به کار گرفته شد. لازم به ذکر است که سایر شرایط بهینه شده در آزمایش‌های پیشین ثابت در نظر گرفته شد. نتیجه‌های به دست آمده در شکل ۸



شکل ۱۰ - اثر pH بر میکرواستخراج کمپلکس پالادیوم-PDR. شرایط استخراج به کار رفته مانند شکل ۹، به جز طول لوله استخراجی که ۱۱۰ سانتی‌متر است.



شکل ۹ - اثر تغییر حجم نمونه (طول لوله‌ی استخراج) بر میکرواستخراج کمپلکس پالادیوم-PDR. شرایط استخراج به کار رفته مانند شکل ۸، به جز غلظت لیگاند که ۰/۰۷ میلی‌مولار است و با افزایش حجم نمونه، حجم حلال استخراجی و پخشی اصلاح شدند.



شکل ۱۱ - اثر تغییر زمان تزریق بر میکرواستخراج کمپلکس پالادیوم-PDR. شرایط استخراج به کار رفته مانند شکل ۱۰

پروتون تبدیل به  $PDRH^+$  می‌شود که برای تشکیل کمپلکس با پالادیوم مساعد نمی‌باشد [۲۴] و در pHهای بالا، پالادیوم تمایل به تشکیل هیدروکسید خواهد داشت [۲۵] بنابراین همان‌گونه که در شکل آمده است، بهترین میزان استخراج در  $pH=4$  به دست آمد و در ادامه پژوهش، این pH مورد استفاده قرار گرفت.

#### بهینه‌سازی زمان تزریق

زمان تزریق عبارت از طول زمانی است که مخلوط حلال‌های پخشی و استخراجی و عامل کمپلکس دهنده توسط سرنگ به درون لوله استخراج تزریق می‌شوند. این زمان بر روی اندازه قطره‌های تشکیل شده درون محلول و در نتیجه سطح تماس موثر و کارایی استخراج تأثیر دارد [۲۲]. برای بهینه‌سازی مدت زمان تزریق، زمان‌های از ۲۰ تا ۷۰ ثانیه مورد بررسی قرار گرفتند. شایان ذکر است که سایر شرایط استخراج مانند پیش‌ثابت در نظر گرفته شد. شکل ۱۱ اثر زمان تزریق بر میزان استخراج را نشان می‌دهد. با توجه به نتیجه‌های

و قطر درونی متفاوت مورد بررسی قرار گرفتند. ابتدا چهار لوله با قطر یکسان (۵ میلی‌متر) و طول‌های متفاوت (۳۰، ۵۰، ۸۰ و ۱۱۰ سانتی‌متر) و در نتیجه حجم‌های گوناگون (به ترتیب، ۶، ۱۰، ۱۶ و ۲۲ میلی‌لیتر) به کار گرفته شد. نتیجه‌ها در شکل ۹ نشان داده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود با افزایش طول لوله از ۳۰ تا ۱۱۰ سانتی‌متر، مقدار جذب افزایش می‌یابد. سپس لوله‌های با طول ۱۱۰ سانتی‌متر و قطرهای درونی گوناگون (۴، ۵ و ۷ میلی‌متر) مورد استفاده قرار گرفتند که با افزایش قطر درونی از ۴ به ۵ میلی‌متر نیز به دلیل بالارفتن حجم نمونه، جذب افزایش می‌یافت. در حالی که برای لوله با قطر ۷ میلی‌متر با توجه به این که سطح مقطع لوله افزایش می‌یافت، برداشتن حلال با مشکل روبه‌رو می‌شد و در نتیجه روند جذب کاهش بود، بنابراین سرانجام لوله‌ای با طول ۱۱۰ سانتی‌متر و قطر ۵ میلی‌متر (با ظرفیت ۲۲ میلی‌لیتر) به عنوان ظرف استخراج انتخاب شد. از سویی چون متناسب با افزایش حجم نمونه، انحلال پذیری حلال استخراجی در آب افزایش می‌یابد لازم بود که با تغییر حجم نمونه، هم‌زمان حجم حلال استخراجی و پخشی متناسب با افزایش حجم نمونه، افزایش یابند، که به ترتیب، ۲۲۰ و ۱۱۰ میکرولیتر در نظر گرفته شد و در ادامه مورد استفاده قرار گرفت.

#### بهینه‌سازی pH محلول

برای بررسی اثر pH بر میزان استخراج کمپلکس پالادیوم-PDR، از بافر فرمیک اسید/ فرمات سدیم استفاده شد و pH محلول در بازه ۳ تا ۷ تنظیم شد و ضمن ثابت نگه داشتن سایر شرایط، میزان استخراج کمپلکس مورد نظر بررسی شد. نتیجه‌های به دست آمده در شکل ۱۰ دیده می‌شوند. در pHهای کم‌تر از ۴، PDR، با گرفتن

جدول ۲ - نتیجه‌های اندازه‌گیری پالادیوم در نمونه‌های آبی آغشته شده با غلظت‌های گوناگون. تعداد تکرار هر آزمایش: ۳

نمونه	غلظت اضافه شده (میکروگرم بر لیتر)	غلظت به دست آمده (میکروگرم بر لیتر)	میزان بازیابی (%)	انحراف استاندارد نسبی (%)
آب شهر	۲۰۰	۲۰۴/۴	۱۰۲/۲	۵/۷
	۶۰۰	۵۸۹/۸	۹۸/۳	۴/۹
	۱۰۰۰	۱۰۱۰	۱۰۱/۰	۵/۲
آب معدنی	۲۰۰	۱۹۴/۸	۹۷/۴	۵/۵
	۶۰۰	۵۷۳/۶	۹۵/۶	۴/۸
	۱۰۰۰	۹۸۸	۹۸/۸	۵/۴

ضرب و با تقسیم نتیجه به دست آمده بر شیب منحنی درجه بندی در گستره خطی، مقدار حد تشخیص برابر با ۶/۴ میکروگرم بر لیتر به دست آمد. فاکتور افزایشی روش ۳۷/۵ است که برای به دست آوردن آن، اعداد مربوط به شیب منحنی درجه بندی استخراج با روش پیشنهادی، و مربوط به شیب منحنی درجه بندی بدون اعمال روش استخراج پیشنهادی به دست آمد و نسبت این دو شیب به عنوان فاکتور افزایشی روش در نظر گرفته شد [۲۶].

#### تجزیه نمونه های حقیقی

در این بخش برای بررسی توانایی روش NB-DLLME در اندازه‌گیری مقدارهای کم پالادیوم در نمونه‌های واقعی، روش مورد نظر در شرایط بهینه شده استخراج، برای محلول‌های حقیقی دارای پالادیوم مورد استفاده قرار گرفت. دو نمونه آب شامل، آب شهر و آب معدنی انتخاب شدند و ابتدا عدم وجود پالادیوم در این نمونه‌ها با روش مورد نظر و نیز با استفاده از روش جذب اتمی مجهز به کوره گرافیتی، مورد بررسی و تأیید قرار گرفت. در ادامه، این نمونه‌های آب در ۳ سطح غلظتی ۲۰۰، ۶۰۰ و ۱۰۰۰ میکروگرم بر لیتر از پالادیوم آغشته<sup>۳</sup> شدند و سپس استخراج با استفاده از روش مورد نظر در شرایط بهینه انجام شد، نتیجه‌های جذب در جدول ۲ نشان داده شده است. با توجه به این نتیجه‌ها می‌توان گفت روش مورد نظر در مورد نمونه های واقعی بازیابی خوبی را نشان می‌دهد و بافت نمونه کم‌ترین تأثیر را بر استخراج دارد.

#### مقایسه روش پیشنهادی با دیگر روش‌ها

در جدول ۳ پارامترهایی مانند انحراف استاندارد نسبی، بازه خطی،

جدول ۱ - ارقام شایستگی روش پیشنهادی NB-DLLME در اندازه‌گیری پالادیوم

مقدار	پارامتر تجزیه ای
۴۰/۰ - ۱۳۰۰/۰	گستره خطی منحنی درجه‌بندی (میکروگرم بر لیتر)
۶/۴	حد تشخیص (میکروگرم بر لیتر)
$A = 0.0011C + 0.134$	معادله خط منحنی درجه بندی*
۰/۹۹۷	ضریب همبستگی
۳۷/۵۰	فاکتور افزایشی
۵/۵	انحراف استاندارد نسبی (%) (تعداد تکرار آزمایش برابر ۳)

\* در این معادله، C غلظت پالادیوم بر حسب میکروگرم بر میلی لیتر بوده و A جذب خروجی دستگاه است.

به دست آمده دیده می‌شود که بهترین زمان تزریق ۵۰ ثانیه است، زیرا در زمان‌های کمتر، تشکیل قطره‌های با اندازه مناسب که بتواند ابری شدن مناسب را ایجاد کند، رخ نمی‌دهد حال آن که با طولانی شدن بیش از اندازه زمان تزریق، انحلال حلال استخراجی در آب افزایش یافته و نیز مقداری از مخلوط کمپلکس تشکیل شده و حلال استخراجی به دیواره درونی لوله می‌چسبند که باعث می‌شود حجم جمع‌آوری شده در بالای لوله کاهش یابد.

#### ارقام شایستگی روش

پس از بهینه کردن شرایط استخراج روش NB-DLLME، مشخصه‌های تجزیه‌ای روش مانند فاکتور افزایشی<sup>۱</sup>، گستره خطی، ضریب برازش خطی، تکرارپذیری و حد تشخیص مورد بررسی قرار گرفتند. نتیجه‌ها در جدول ۱ نشان داده شده‌اند. برای رسم منحنی درجه بندی برای روش مورد نظر، از محلول‌های استاندارد پالادیوم با غلظت در گستره ۴۰ تا ۱۷۰۰ میکروگرم بر لیتر استفاده شد. پس از اعمال روش بهینه شده بر روی محلول‌های استاندارد، و اندازه‌گیری جذب محلول‌ها، سرانجام مشخص شد گستره خطی قابل قبول برای روش از ۴۰ تا ۱۳۰۰ میکروگرم بر لیتر است و ضریب همبستگی به دست آمده، ۰/۹۹۷ است. برای بررسی تکرارپذیری روش، از محلول آبی پالادیوم با غلظت ۳۰۰ میکروگرم بر لیتر استفاده شد. پس از ۳ بار استخراج، مقدار انحراف استاندارد نسبی ۵/۵ درصد به دست آمد. برای به دست آوردن حد تشخیص<sup>۲</sup> روش، انحراف استاندارد ۱۰ بار استخراج از محلول شاهد اندازه‌گیری شد و سپس نتیجه در عدد ۳

(۱) Enrichment factor

(۳) Spike

(۲) Detection limit



جدول ۳ - مقایسه روش پیشنهادی NB-DLLME با سایر روشهای اندازه‌گیری پالادیوم

روش اندازه‌گیری	حد تشخیص ( میکروگرم بر لیتر )	گستره خطی (میکروگرم بر لیتر)	انحراف استاندارد نسبی (%)	فاکتور افزایشی	زمان تجزیه (دقیقه)	مرجع
SPE/GFAAS <sup>a</sup>	۲	-	۳/۵۷	۸/۷	-	[۳۵]
CPE/ICP-OES <sup>b</sup>	۰/۳	۰/۵-۱۰۰۰	کمتر از ۵	۲۰/۲	-	[۳۱]
CPE/Spectrometer <sup>b</sup>	۰/۶	۲-۲۴۰	۱/۰۵	۵۰	کمتر از ۱۵	[۲۷]
DLLME/FAAS <sup>c</sup>	۹۰	۱۰۰-۲۰۰۰	۰/۷	۴۵/۷	-	[۳۳]
SFODME based on USD/FAAS <sup>d</sup>	۰/۶	۲-۴۰۰	۲	۴۹/۹	کمتر از ۱۵	[۳۰]
D-DLLME/GFAAS <sup>e</sup>	۰/۰۰۷۶	۰/۰۵-۸	۴/۵	۹۶	-	[۲۹]
IP-SAME/ICP-OES <sup>f</sup>	۰/۲	۰/۵-۱۰۰	۴/۱	۱۴۶	-	[۳۲]
UASMDLLME-SFO/FAAS <sup>g</sup>	۰/۶۳	۱-۴۰۰	۳/۲	۹۳	-	[۲۸]
IS-DLLME/UV-Vis Spectrophotometry <sup>h</sup>	۷۵	۱۲۰-۲۰۰۰	۵/۸۱	۴۴/۸	۱۰	[۳۴]
NB-DLLME/UV-Vis Spectrophotometry	۶/۴	۴۰-۱۳۰۰	۵/۵	۳۷/۵	کمتر از ۱۵	کار حاضر

<sup>a</sup> Solid phase extraction. <sup>b</sup> Cloud point extraction. <sup>c</sup> Dispersive liquid-liquid microextraction. <sup>d</sup> Solidified floating organic drop microextraction based on ultrasound-dispersion. <sup>e</sup> Displacement-dispersive liquid-liquid microextraction. <sup>f</sup> Ion pair based-surfactant assisted microextraction. <sup>g</sup> Ultrasound-assisted supramolecular dispersive liquid-liquid microextraction based on solidification of floating organic drops. <sup>h</sup> In syringe dispersive liquid-liquid microextraction.

استخراجی و پخشی، تأثیر سایر عامل‌ها بر روی استخراج پالادیوم با روش ذکر شده نیز مورد بررسی قرار گرفت. حجم نمونه مورد نیاز برای تجزیه در این روش بسیار کم است همچنین حجم حلال‌های آلی مورد استفاده در حد میکرولیتر است که کم‌ترین تخریب برای محیط‌زیست را در پی دارد. از دیگر برتری‌های این روش این‌که به دلیل نیازنداشتن به ساترئیویژ، زمان تجزیه با استفاده از این روش در مقایسه با روش‌های رایج میکرواستخراج مایع-مایع پخشی، کوتاه تر است. با توجه به نتیجه‌های به دست آمده روش پیشنهادی می‌تواند به خوبی برای اندازه‌گیری مقدارهای کم پالادیوم در نمونه‌های آبی مورد استفاده قرار گیرد.

فاکتور افزایشی، حد تشخیص و زمان استخراج مربوط به روش پیشنهادی به همراه نتیجه‌های روش‌های بسیار حساس که در آن‌ها از دستگاه‌های گران‌بها برای استخراج و اندازه‌گیری پالادیوم استفاده شده است، برای مقایسه آورده شده‌اند. مقایسه نتیجه‌ها نشان می‌دهد که گستره خطی به دست آمده برای روش پیشنهادی بیشتر و در برخی موارد قابل مقایسه با سایر روش‌ها است [۳۲-۲۷]. در روش پیشنهادی، حد تشخیص مناسب و در برخی موارد پایین‌تر از روش‌های دیگر است [۳۳، ۳۴]. همچنین فاکتور افزایشی در مقایسه با برخی روش‌ها بیش‌تر است [۳۵، ۳۱]. افزون بر این زمان تجزیه نیز قابل مقایسه با سایر روش‌ها است. ضمن این‌که در روش‌های اندازه‌گیری به کار رفته که در جدول ۳ گزارش شده است، از روش‌هایی مانند جذب اتمی با کوره گرافیتی و نیز پلاسمای جفت شده القایی استفاده شده است که به طور ذاتی حساس‌تر از روش اسپکتروفوتومتری به کار گرفته شده در این پژوهش هستند.

## نتیجه‌گیری

در این پژوهش، یک روش نوین با عنوان "میکرواستخراج مایع-مایع پخشی در لوله باریک" به عنوان یک روش میکرواستخراج ساده، سریع، حساس، ارزان قیمت و موثر برای استخراج و پیش‌تغلیظ پالادیوم از نمونه‌های آبی به همراه اسپکتروفوتومتر فرابنفش-مرئی مورد استفاده قرار گرفت. هپتانول به عنوان حلال استخراجی و اتانول به عنوان حلال پخشی مورد استفاده قرار گرفتند. افزون بر حلال

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۰۶/۰۸؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۱۰/۰۲

## مراجع

- [1] Kielhorn J., Melber C., Keller D., Mangelsdorf I., [Palladium—A Review of Exposure and Effects to Human Health](#), *Int. J. Hyg. Environ. Health*, **205(6)**: 417-432 (2002).
- [2] Nicolaou K., Bulger P.G., Sarlah D., [Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions in Total Synthesis](#), *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44(29)**: 4442-4489 (2005).
- [3] Patel K., Sharma P., Hoffmann P., [Graphite Furnace-Atomic Absorption Spectrophotometric Determination of Palladium in Soil](#), *Fresenius J. Anal. Chem.*, **367(8)**: 738-741 (2000).
- [4] Pyrzyńska K., [Recent Advances in Solid-Phase Extraction of Platinum and Palladium](#), *Talanta*, **47(4)**: 841-848 (1998).
- [5] Ravindra K., Bencs L., Van Grieken R., [Platinum Group Elements in the Environment and Their Health Risk](#), *Sci. Total Environ.*, **318(1-3)**: 1-43 (2004).
- [6] Tilch J., Schuster M., Schwarzer M., [Determination of Palladium in Airborne Particulate Matter in A German City](#), *Fresenius J. Anal. Chem.*, **367(5)**: 450-453 (2000).
- [7] Melber C., Keller D., Mangelsdorf I., ["Environmental Health Criteria 226: Palladium"](#), World Health Organization, Geneva, p 143 (2002).
- [8] Leopold K., Maier M., Weber S., Schuster M., [Long-Term Study of Palladium in Road Tunnel Dust and Sewage Sludge Ash](#), *Environ. Pollut.*, **156(2)**: 341-347 (2008).
- [9] Hosseini M.J., Jafarian I., Farahani S., Khodadadi R., Tagavi S.H., Naserzadeh P., Mohammadi-Bardbori A., Arghavanifard N., [New Mechanistic Approach of Inorganic Palladium Toxicity: Impairment in Mitochondrial Electron Transfer](#), *Metallomics*, **8(2)**: 252-259 (2016).
- [10] Souza E.J.d.S., Amaral C.D.B.d., Nagata N., Grassi M.T., [Cloud Point Extractors for Simultaneous Determination of Pd and Pt in Water Samples by ICP OES with Multivariate Optimisation](#), *Microchem. J.*, **152**: 104309 (2020).
- [11] Kasa N.A., Sel S., Özkan B.Ç., Bakırdere S., [Determination of Palladium in Soil Samples by Slotted Quartz Tube-Flame Atomic Absorption Spectrophotometry After Vortex-Assisted Ligandless Preconcentration with Magnetic Nanoparticle-based Dispersive Solid-Phase Microextraction](#), *Environ. Monit. Assess.*, **191**: 692 (2019).
- [12] Locatelli C., Melucci D., Torsi G., [Determination of Platinum-Group Metals and Lead in Vegetable Environmental Bio-Monitors by Voltammetric and Spectroscopic Techniques: Critical Comparison](#), *Anal. Bioanal. Chem.*, **382(7)**: 1567-1573 (2005).
- [13] Filatova D.G., Alov N.V., Marikutsa A.V., Seregina I.F., [Ruthenium and Palladium Determination in Advanced Materials based on Tin Dioxide by Mass Spectrometry with Inductively Coupled Plasma and Total Reflection X-Ray Fluorescence](#), *Mosc. Univ. Chem. Bull.*, **70(5)**: 234-236 (2015).

- [14] Borisov O.V., Coleman D.M., Oudsema K.A., Carter Iii R.O., [Determination of Platinum, Palladium, Rhodium and Titanium in Automotive Catalytic Converters using Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry with Liquid Nebulization](#), *J. Anal. At. Spectrom.*, **12(2)**: 239-246 (1997).
- [15] Wen X., Yang Q., Yan Z., Deng Q., [Determination of Cadmium and Copper in Water and Food Samples by Dispersive Liquid-Liquid Microextraction Combined with UV-Vis Spectrophotometry](#), *Microchem. J.*, **97(2)**: 249-254 (2011).
- [16] Rutkowska M., Płotka-Wasyłka J., Sajid M., Andruch V., [Liquid-Phase Microextraction: A Review of Reviews](#), *Microchem. J.*, **149**: 103989 (2019).
- [17] Pena-Pereira F., Lavilla I., Bendicho C., [Headspace Single-Drop Microextraction Coupled to microvolume UV-Vis Spectrophotometry for Iodine Determination](#), *Anal. Chim. Acta*, **631(2)**: 223-228 (2009).
- [18] Kaykhahi 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).
- [19] Kaykhahi 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*, **121**: 173-179 (2014).
- [20] Farajzadeh M.A., Nouri N., [Simultaneous Derivatization and Air-Assisted Liquid-Liquid Microextraction of Some Aliphatic Amines in Different Aqueous Samples Followed by Gas Chromatography-Flame Ionization Detection](#), *Anal. Chim. Acta*, **775**: 50-57 (2013).
- [21] Rahmani M., Kaykhahi M., Ghasemi E., 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(7)**: 1210-1216 (2015).
- [22] Farajzadeh M.A., Djozan D., Khorram P., [Development of a New Dispersive Liquid-Liquid Microextraction Method in a Narrow-Bore Tube for Preconcentration of Triazole Pesticides from Aqueous Samples](#), *Anal. Chim. Acta*, **713**: 70-78 (2012).
- [23] Farajzadeh M.A., Djozan D., Khorram P., [Development of A New Microextraction Method based on A Dynamic Single Drop in a Narrow-Bore Tube: Application in Extraction and Preconcentration of Some Organic Pollutants in Well Water and Grape Juice Samples](#), *Talanta*, **85(2)**: 1135-1142 (2011).
- [24] Borissova R., Koeva M., Topalova E., [Prediction of Conditions for use of Spectrophotometric Reagents: P-Dimethylaminobenzilidenerhodanine as a Spectrophotometric Reagent For Silver and Palladium](#), *Talanta*, **22(10)**: 791-796 (1975).
- [25] Blokhina M.L., Smirnov I.I., Blokhin, A.I., [Production of Fine Palladium Powders by the Hydrogen Reduction of Palladium Hydroxide \(II\)](#). *Powder Metall. Met. Ceram.*, **28(7)**: 505-507 (1989).
- [26] Amini A., Afzali-Grooh D., Chamsaz M., [Determination of Aflatoxins B1 and B2 in Powdered Milk using Modified Liquid Chromatography Method](#), *J. Kerman Univ. Med. Sci.*, **21(4)**: 321-331 (2014).

- [27] Amin A.S., Utility of Cloud-Point Preconcentration and Spectrophotometry for Determination of Trace Amounts of Palladium(II) and their Analytical Applications, *Arab. J. Chem.*, **9**: S326-S333 (2016).
- [28] 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)
- [29] 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(1)**: 153-158 (2011).
- [30] 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(1)**: 309-313 (2010).
- [31] Tavakoli L., Yamini Y., Ebrahimzadeh H., Nezhadali A., Shariati S., Nourmohammadian F., Development of Cloud Point Extraction for Simultaneous Extraction and Determination of Gold and Palladium Using ICP-OES, *J. Hazard. Mater.*, **152(2)**: 737-743 (2008).
- [32] 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).
- [33] Kokya T.A., Farhadi K., Optimization of Dispersive Liquid-Liquid Microextraction for the Selective Determination of Trace Amounts of Palladium by Flame Atomic Absorption Spectroscopy, *J. Hazard. Mater.*, **169(1)**: 726-733 (2009).
- [۳۴] کیخوائی م.، رحمانی م.، مهرپور م.، اندازه‌گیری اسپکتروفوتومتری مقدارهای بسیار ناچیز پالادیوم در نمونه‌های آبی با فناوری یک مرحله‌ای میکرواستخراج مایع-مایع پخش‌ی در سرنگ، نشریه شیمی و مهندسی شیمی / ایران، **۳۵(۳)**: ۸۷ تا ۹۷ (۱۳۹۵).
- [35] Ojeda C.B., Rojas F.S., Pavón J.M.C., On-Line Preconcentration of Palladium(II) Using a Microcolumn Packed with a Chelating Resin, and Its Subsequent Determination by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry, *Microchim. Acta*, **158(1)**: 103-110 (2007).