

پیش‌تغلیظ و اندازه‌گیری پالادیم در نمونه‌های حقیقی با کمک لیگاند ۲-مرکاپتوبنزایمیدازول به روش میکرواستخراج فاز مایع

نرگس همتیان^۱ و امیرحسین محسن صرافی^{۲*}

۱. دانشجوی کارشناس ارشد گروه شیمی، واحد تهران مرکزی، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

۲. استادیار گروه شیمی، واحد تهران مرکزی، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

دریافت: شهریور ۹۸ بازنگری: آبان ۹۸ پذیرش: آذر ۹۸

چکیده: در این پژوهش، برای حذف حلال پختی با روشی سبز، روش میکرواستخراج مایع-مایع برپایه جامدسازی قطره آلی شناور با کمک جریان گردابی (VALLME-SFO) برای میکرواستخراج و پیش‌تغلیظ Pd(II) پیش از سنجش غلظت آن با طیف‌سنجی جذب اتمی شعله پیشنهاد شده است. برای پیدا کردن شرایط بهینه برپایه روش سطح پاسخ، از طرح مرکب مرکزی استفاده شد. پنج متغیر نوع و حجم حلال استخراج، pH محلول، غلظت لیگاند ۲-مرکاپتوبنزایمیدازول و مدت قرارگیری در جریان گردابی، بررسی شد. در شرایط بهینه؛ pH برابر با ۷، ۱/۵ میلی‌لیتر محلول ۳ mM از ۲-مرکاپتوبنزایمیدازول، حجم ۱-آندکانول برابر با ۴۰ میکرولیتر و ۵ دقیقه قرارگیری در جریان گردابی؛ حد تشخیص ۳/۳ میکروگرم بر لیتر و حد کمی بودن ۱۱ میکروگرم بر لیتر با انحراف استاندارد نسبی ۲/۴ درصد به دست آمد. بازیابی آنالیت در نمونه‌های ۴ ایستگاه از رودخانه کرج در گستره ۹۶/۷ تا ۱۰۳/۳٪ بود. از آزمون تحلیل و ردایی (ANOVA) برای نشان دادن عدم مزاحمت بافت نمونه‌های حقیقی، استفاده شد.

واژه‌های کلیدی: پالادیم، میکرو استخراج مایع-مایع، جریان گردابی، طراحی مرکب مرکزی، طیف‌سنجی جذب اتمی شعله.

مقدمه

گیاهان شده‌اند. پالادیم فعالیت کاتالیستی قوی در هیدروژن‌دار کردن، هیدروژن‌زدایی، اکسایش و واکنش‌های هیدروژن‌کافت دارد. نمک‌های پالادیم حتی در غلظت‌های بسیار پایین برای گیاهان آبی بسیار سمی هستند [۲۰]. توسعه روش‌های تجزیه‌ای برای سنجش غلظت پالادیم برای نظارت مؤثر سطح آلودگی این یون فلزی در محیط‌زیست بسیار مهم است.

پالادیم به‌طور گسترده‌ای در دستگاه‌های دندانپزشکی و دارویی، جواهرات، لوازم الکتریکی و الکترونیکی و مبدل‌های کاتالیستی به‌کارگرفته شده است. در چند سال اخیر، مبدل‌های کاتالیستی حاوی پلاتین، پالادیم و رودیم که برای کاهش انتشار آلاینده‌های گازی مانند کربن مونوکسید، نیتروژن اکسید و هیدروکربن‌ها استفاده می‌شود، موجب افزایش غلظت عناصر گروه پلاتین در بافت‌های محیطی، به‌ویژه در گردوغبار جاده، خاک و

در دماهای به نسبت بالا منجمد و در نتیجه، جداسازی آن از محیط نمونه آسان می شود [۲۲].

شیمی سنجی^۴ قدرت بررسی و پیشرفت زیادی در زمینه شیمی تجزیه به وجود آورده است. شیمی سنجی به تجزیه گر کمک می کند تا روش های تجربی را بهبود بخشد. روش های آماری و ریاضی که برای توسعه، بهبود و بهینه سازی یک فرایند به کار گرفته می شوند، به عنوان روش های طراحی آزمایش شناخته می شوند. طراحی آزمایش افزون بر به حداقل رساندن تعداد آزمایش ها، دارای بازده بالا برای شرایط عملیاتی و حداقل هزینه است، در حالی که اطلاعات خوبی از برهم کنش متغیرها ارائه می کند و رابطه بین متغیرهای مؤثر (متغیرهای مستقل) و متغیرهای وابسته (پاسخها) را بیان می کند [۲۳ تا ۲۵]. طراحی آزمایش کاربرد زیادی در روش های DLLME پیدا کرده است [۲۶].

در این پژوهش، هدف جداسازی و پیش تغلیظ مقادیر کم Pd(II) به کمک ۲- مرکاپتوبنزوایمیدازول (MBI) با حذف حلال پخشی از روش میکرواستخراج مایع- مایع پخشی برپایه جامدشدن قطره آلی شناور با کمک جریان گردابی و اندازه گیری آن با طیفسنجی جذب اتمی شعله بود. در این روش از ۲- مرکاپتوبنزوایمیدازول (MBI) به عنوان عامل کیلیت ساز استفاده شد که با یون های Pd(II) یک کمپلکس پایدار و آب گریز تشکیل می دهد (شکل ۱) [۲۷]. برای به دست آوردن شرایط بهینه تشکیل کمپلکس، با توجه به آزمون های اولیه انجام گرفته پس از انتخاب نوع حلال استخراجی، متغیرهای pH، مقدار لیگاند MBI، حجم حلال استخراجی از روش سطح پاسخ مرکب مرکزی (CCD)^۷ استفاده شد. روش بهینه شده برای سنجش غلظت Pd(II) نمونه های آب ۴ ایستگاه رودخانه کرج به کار گرفته شد.

برای اندازه گیری پالادیم، انواع متفاوت روش های تجزیه ای مانند طیفسنجی جذب اتمی الکتروترمال (ETAAS)^۱ (۳ تا ۵)، طیفسنجی جرمی پلاسمای جفت شده القایی (ICP-MS)^۲ (۶)، طیفسنجی جذب اتمی شعله (FAAS)^۳ (۷ تا ۱۸)، طیفسنجی فرابنفش-مرئی [۱۹] و طیفسنجی نشر پلاسمای جفت شده القایی (ICP-OES)^۴ [۲۰ و ۲۱] به کار گرفته شده اند. برخی از این روش ها زمان گیر و گران هستند، اما طیفسنجی جذب اتمی شعله ویژگی های مطلوبی مانند هزینه کم، سهولت عملیاتی و گزینش پذیری خوب را دارد. در نمونه های زیست محیطی، غلظت پایین Pd(II) (در سطح $\mu\text{g/l}$) همراه با غلظت بالای مزاحمت های بافت نمونه بیشتر نیاز به مرحله جداسازی همراه با پیش تغلیظ Pd(II) دارد تا اندازه گیری دقیق Pd(II) در نمونه هایی با مقادیر بسیار کم را امکان پذیر سازد. روش های متفاوتی برای جداسازی و پیش تغلیظ Pd(II) پیش از اندازه گیری آن، از جمله استخراج فاز جامد (SPE)^۳ (۷ تا ۱۱) و روش های بر پایه میکرواستخراج مایع- مایع پخشی (DLLME)^۴ (۱۲ تا ۱۸) استفاده شده اند.

فعالیت های پژوهشی اخیر بر توسعه روش های آماده سازی اقتصادی و کوچک سازی نمونه اولیه تمرکز داشته است. در نتیجه، توسعه میکرواستخراج مایع- مایع پخشی (DLLME) در میان سایر روش ها مورد توجه قرار گرفته است. البته، اشکال اصلی این روش باز یافت مقدار کم حلال استخراج کننده و کاربرد حلال پخشی است. لئونگ و هوانگ روشی جدید از میکرواستخراج مایع- مایع پخشی را برپایه جامدشدن قطره آلی شناور (DLLME-SFO)^۵ معرفی کردند. در این روش، حلال های با چگالی کمتر از آب و سمیت کمتر به عنوان استخراج کننده در دمای محیط استفاده می شود. این روش، استخراج برپایه DLLME کلاسیک است، با این تفاوت که حلال استخراج کننده

1. Electrothermal atomic absorption spectroscopy (ETAAS)

2. Flame atomic absorption (FAAS)

3. Solid phase extraction

4. Dispersive liquid-liquid microextraction

5. Dispersive liquid-liquid microextraction-Solidification of a floating organic drop

6. Chemometrics

7. Central composite design (CCD)

شد. نمونه‌های آب رودخانه از ۴ ایستگاه در بطری‌های پلاستیکی تهیه شد. این نمونه‌ها در آزمایشگاه از صافی ۰/۴۵ میکرون عبور داده و در دمای آزمایشگاه نگهداری شد. همه ظرف‌ها پیش از اینکه نمونه به آن‌ها انتقال یابد به ترتیب با نیتریک اسید ۵٪ و آب یون‌زدوده شسته شد.

دستگاه‌ها و نرم‌افزارها

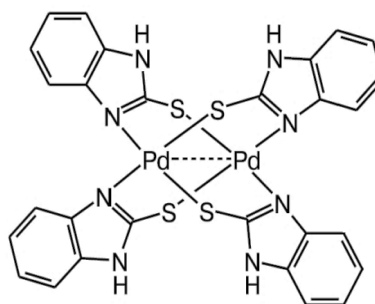
برای اندازه‌گیری فلز پالادیم از دستگاه طیف‌سنجی جذب اتمی شعله‌ای پرکین-المر مدل PINAACLE900T مجهز به سامانه تصحیح زمینه دوتریم و شعله استیلن- هوا ساخت کشور آمریکا با توصیه‌های سازنده استفاده شد. طراحی آزمایش با نرم‌افزار Design Expert نسخه ۱۰ و محاسبات آماری با MiniTab 17 انجام شد.

روش کار

در شرایط بهینه، pH مربوط به ۱۰ میلی‌لیتر از نمونه حاوی غلظت‌های متفاوت Pd(II) در لوله‌گريزانه ته‌مخروطی با کمک محلول‌های رقیق کلریدریک اسید و سود بر ۷ تنظیم و ۱/۵ میلی‌لیتر محلول ۳ mM از MBI به آن افزوده شد. سپس، ۴۰ میکرولیتر از ۱-آندکانول به محلول تزریق شد و لوله‌ها به مدت ۵ دقیقه در برابر جریان گردابی قرار گرفتند. لوله‌ها به مدت ۶ دقیقه در دستگاه گریزانه با سرعت ۵۰۰۰ دور در دقیقه و به مدت ۱۰ دقیقه در حمام یخ قرار گرفتند. پس از این مدت، حلال استخراجی جامد، جدا و با کمک جریان گاز نیتروژن تبخیر شد. باقی‌مانده با ۰/۵ میلی‌لیتر اتانول رقیق شده و به دستگاه جذب اتمی ارائه شد. نمونه‌های شاهد بدون حضور Pd(II) به همین ترتیب آماده شدند. همه آزمایش‌ها سه بار تکرار شد.

طراحی آزمایش

در پژوهش حاضر، وابستگی مقدار جذب Pd(II) به سه متغیر، pH محلول نمونه (۳ تا ۸)، حجم محلول MBI افزوده شده



شکل ۱ کمپلکس ۲-مرکاپتوبنزوایمیدازول (MBI) با Pd(II)

بخش تجربی

مواد شیمیایی

مواد شیمیایی به کاررفته شامل ۲-مرکاپتوبنزوایمیدازول (MBI)، فسفریک اسید، نیتریک اسید، سدیم هیدروکسید، استن، استونیتریل، متانول، اتانول، ۱-آندکانول و ۱-دودکانول از شرکت مرک (آلمان) با درجه خلوص تجزیه‌ای تهیه شدند. آب یون‌زدوده از یک سامانه تصفیه آب Millipore (مادرید، اسپانیا) به دست آمد. استاندارد تک‌عنصری Pd(II) (۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر) برای جذب اتمی، از آلدریچ (آمریکا) خریداری شد. محلول‌های رقیق‌تر روزانه از راه رقیق کردن محلول استاندارد در آب یون‌زدوده آماده می‌شدند.

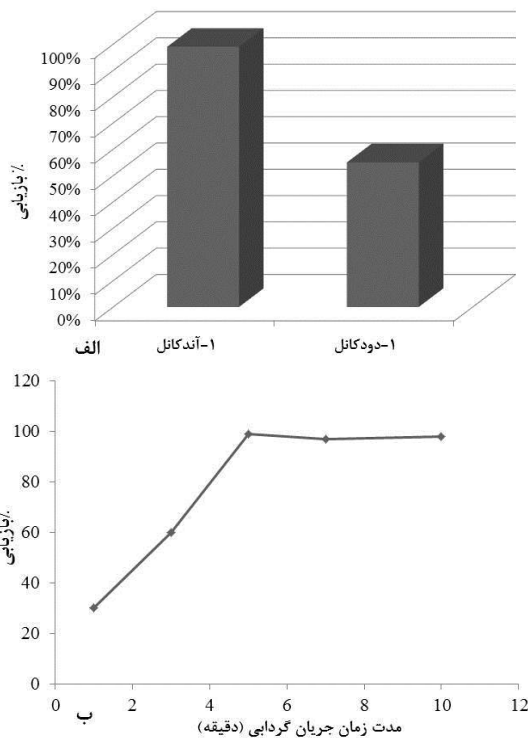
تهیه محلول‌های استاندارد

محلول لیگاند MBI با غلظت ۳ mM از حل کردن مقدار مناسب این لیگاند با افزایش قطره‌های اتانول، در حداقل ممکن اتانول حل شد و سپس، با آب یون‌زدوده به حجم رسانده شد. محلول‌های بافر نیز از فسفریک اسید ۰/۱ مولار با محلول سدیم هیدروکسید رقیق تهیه شد. در همه مراحل از آب یون‌زدوده استفاده شد.

نمونه‌های حقیقی

برای نمونه حقیقی از آب رودخانه کرج در ۴ ایستگاه پل دیزین، پل حسنکدر، بخش‌داری آسارا و آبگیر بیلقان نمونه‌برداری

شده‌اند که نشان می‌دهد مقدار استخراج Pd(II) با ۱-آندکانل بیشتر شده است. از این رو، ۱-آندکانل به‌عنوان حلال استخراجی در نظر گرفته شد. این نتیجه با مقاله‌های دیگر چاپ شده در این زمینه همخوانی دارد. با توجه به قطبیت و ساختار بسیار نزدیک دو حلال، می‌توان مشاهده کرد که در بیشتر موارد حلال ۱-آندکانل بهتر جواب داده است، مگر اوقاتی از سال که دمای هوا پایین‌تر بوده است. چون دمای ذوب ۱-دودکانل در حدود 24°C است، در هنگام جدا کردن حلال منجمد شده در حمام یخ، مقداری از آن دوباره ذوب شده و قابل جداسازی نیست.



شکل ۲ انتخاب حلال استخراجی (الف) در شرایط

۱-۵ pH = ۷، استاندارد، Pd(II) از $500 \mu\text{g/l}$: VALLME-SFO میلی لیتر محلول ۳ mM از MBI، حلال استخراجی ۴۰ میکرولیتر، مدت جریان گردابی ۵ دقیقه و بهینه سازی مدت جریان گردابی (ب)، $500 \mu\text{g/l}$ از Pd(II) استاندارد، pH = ۷، $1/5$ میلی لیتر محلول ۳ mM از MBI، ۴۰ میکرولیتر از ۱-آندکانل

(۰/۲ تا ۱/۸ میلی لیتر از محلول ۳ mM) و حجم ۱-آندکانول (۲۰ تا ۱۲۰ میکرولیتر) به کمک روش سطح پاسخ بررسی شد. طراحی مرکب مرکزی برای بررسی هم‌زمان متغیرها، برهم‌کنش بین آن‌ها و دستیابی به شرایط بهینه به‌کار گرفته شد. غربالگری اولیه برپایه آزمایش‌های اولیه برای انتخاب گستره مناسب متغیرهای انتخاب شده، انجام شد. سپس، متغیرها در پنج سطح و ۲۰ رانش (۶ رانش محوری، ۸ رانش فاکتوریل کامل و ۶ رانش مرکزی تکراری با α برابر با ۲) طراحی شدند. در نهایت، معادله بین این سه متغیر با مدل چندجمله‌ای درجه دوم به دست آمد (معادله ۱).

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^K \beta_i X_i + \sum_{i=1}^k \sum_{j=i+1}^K \beta_{ij} X_i X_j + \sum_{i=1}^K \beta_{ii} X_i^2 \quad (1)$$

که در آن X_i و X_j متغیرها هستند، β_0 ثابت مدل، β_i ضریب خطی، β_{ij} ضریب برهم‌کنش بین متغیرها و β_{ii} ضریب غیرخطی مرتبه دوم متغیر اصلی است. تحلیل وردایی (ANOVA) برای به دست آوردن اهمیت آماری هر متغیر، برهم‌کنش بین آن‌ها و کفایت مدل و ابایش^۲ توسعه یافته، استفاده شد. با توجه به تأثیر متغیرهای دیگر، نوع حلال استخراج و زمان جریان گردابی با روش یک متغیر در زمان بهینه شدند.

نتیجه‌ها و بحث

انتخاب نوع حلال استخراجی

طبیعت حلال استخراج نقش مهمی در استخراج کمپلکس Pd(II)-MBI دارد. حلال استخراج باید پتانسیل استخراج بالای آنالیت، غیرقابل امتزاج با آب، چگالی کمتر از آب و دمای نقطه ذوب در گستره دمای آزمایشگاه را داشته باشد. در این بررسی، دو حلال ۱-آندکانل و ۱-دودکانل به‌عنوان حلال‌های استخراج بررسی شدند [۲۸ تا ۳۱]. برای تشخیص بهترین حلال استخراج دو آزمایش در شرایط مشابه انجام شد. نتایج در شکل ۲-الف آورده

کرده‌اند. مقدار لامبدا نشان‌دهنده نوع انتقالی است که به تمام داده‌های پاسخ باید اعمال شود. برای انجام این کار، تبدیل توان باکس-کاکس از $\lambda = -3$ تا $\lambda = +3$ را برای پیدا کردن مقدار بهینه جستجو می‌کند [۳۳]. در این حالت این انتقال به صورت معادله ۲ تعریف می‌شود.

$$T(Y) = (Y\lambda - 1)/\lambda \quad (2)$$

که در آن، Y متغیر پاسخ و λ مقدار مشخص انتقال هستند. نمودار باکس-کاکس (رسم مجموع مربعات باقی‌مانده‌های توصیف‌نشده با مدل در برابر مقدار λ) ابزاری است که کمک می‌کند تا مناسب‌ترین تغییرات توان برای اعمال بر داده‌های پاسخ تعیین شود. در این پژوهش، پس از وایزش چندجمله‌ای درجه دوم بر داده‌های اولیه پاسخ، نمودار باکس-کاکس نشان داد که انتقال داده‌های پاسخ «جذب» به «جذب Ln» منجر به مدل‌سازی بهتری می‌شود. بنابراین، دوباره مدل‌سازی چندجمله‌ای درجه دوم برای توصیف پاسخ انتقال یافته و متغیرها انجام شد. آزمون ANOVA برای آزمودن اعتبار مدل، اثر متغیرهای اصلی، برهم‌کنش بین آن‌ها، اثر غیرخطی متغیرهای اصلی و کفایت مدل وایزش توسعه یافته به کار رفت. اهمیت هر متغیر در مدل‌سازی با مقدار P کمتر از 0.05 مشخص می‌شود و اعتبار مدل پیشنهادی با ضریب تعیین (R^2 و R^2 تنظیم شده) سنجیده می‌شود. نتایج آزمون ANOVA در جدول ۱ آورده شده است.

بهینه‌سازی مدت جریان گردابی

در راستای به‌کارگیری روشی سبتر در انجام این پژوهش، حلال پخشی حذف و برای افزایش سطح تماس نمونه با حلال استخراجی از جریان گردابی استفاده شد. برای بهینه‌سازی مدت جریان گردابی اعمال شده، آزمایش‌هایی در شرایط مشابه انجام شد. نتایج در شکل ۲-ب آورده شده‌اند. نتایج نشان‌دهنده افزایش مقدار استخراج Pd(II) تا ۵ دقیقه و تغییر بسیار جزئی پس از این مدت است. از این رو، مدت ۵ دقیقه برای اعمال جریان گردابی در نظر گرفته شد.

بهینه‌سازی طرح مرکب مرکزی

برپایه آزمایش‌های انجام شده بر مبنای CCD، اثر متغیرهای pH محلول نمونه، حجم محلول MBI افزوده شده و حجم ۱-آندکانول بررسی شد. در مطابقت با داده‌های تجربی، مدل چندجمله‌ای درجه دوم برای توصیف متغیر پاسخ (جذب) و برهم‌کنش بین متغیرها به کار گرفته شد. برای استفاده از ابزارهای تحلیل آماری مانند نمودارهای کنترل و تحلیل وردایی (ANOVA)، داده‌های توزیع شده نرمال مورد نیاز است. استفاده از یک آزمون آماری پارامتری (مانند وایزش یا ANOVA) بر داده‌های غیرنرمال می‌تواند نتیجه گمراه‌کننده داشته باشد. انتقال داده‌ها و به‌ویژه انتقال توان باکس-کاکس یکی از این اقدامات اصلاحی است که می‌تواند به ایجاد داده‌های نرمال کمک کند. جورج باکس و دیوید کاکس یک روش برای شناسایی یک شاخص مناسب (λ) برای تبدیل داده‌ها به یک شکل نرمال ایجاد

جدول ۱ نتایج آزمون ANOVA بر داده های تجربی بر پایه مدل چندجمله ای درجه دوم

	P مقدار	F مقدار	میانگین مربعات	درجه آزادی	مجموع مربعات
مدل	<0.0001	983.51	0.058	8	0.47
A-pH	<0.0001	4364.49	0.26	1	0.26
mM ³ B-MBI	<0.0001	436.50	0.26	1	0.26
-۱C-آندکانل	<0.0001	252.39	0.15	1	0.15
AB	<0.0001	234.40	0.14	1	0.14
AC	<0.0001	90.516	0.054	1	0.054
² A	<0.0001	771.46	0.46	1	0.46
² B	<0.0001	668.03	0.40	1	0.40
² C	<0.0001	108.70	10.870	1	10.870
باقی مانده			10.870	11	10.870
عدم تطابق	0.1400	2.79	10.870	6	10.870
R ²					0.9986
R ² تنظیم شده					0.9976
دقت کافی					128.866

بااهمیت

بی اهمیت

(0/14) حاکی از این است که عدم همخوانی مدل ارایه شده اهمیت آماری ندارد.

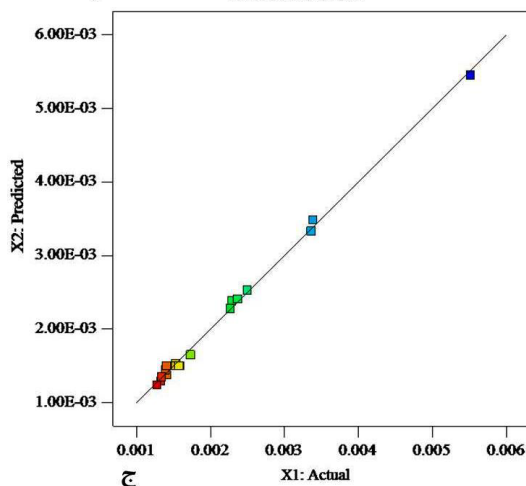
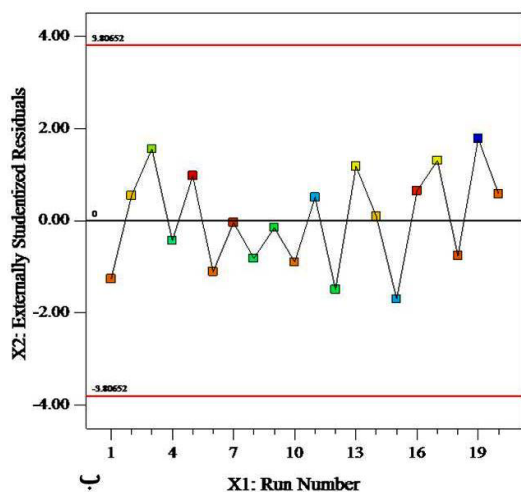
نمودار احتمال نرمال (شکل ۳-الف) نشان می دهد که نقاط، یک توزیع نرمال را دنبال می کنند. نمودار باقی مانده های استیوننتیده شده در برابر شماره رانش (شکل ۳-ب) نیز کنترل شد. الگوی تصادفی باقی مانده ها نشان دهنده کفایت بالای مدل و عدم وابستگی آن به ترتیب انجام رانش ها هست.

شکل ۳-ج پاسخ های پیش بینی شده را در برابر پاسخ های واقعی نشان می دهد. بیشتر نتایج نزدیک به خط راست هستند که نشان دهنده رابطه خوب بین داده های واقعی و پیش بینی شده است. در مرحله بعدی، برای مشاهده اثرات متغیرها به صورت مجزا و برهم کنش بین آن ها بر پاسخ انتقال یافته، نمودارهای سطح سه بعدی و کران نمای دوبعدی به کار رفتند. پاسخ ها نسبت به دو متغیر درحالی که متغیر دیگر در سطح مرکزی اش ثابت بود، رسم شد. هدف پاسخ سطح پیدا کردن مقادیر بهینه متغیرها در حالتی است که شدت نشر بیشینه باشد (شکل ۴-الف تا ج). همچنان که در شکل های ۴-

مطابق با داده های تجربی، مدل چندجمله ای درجه دوم برای توصیف متغیر پاسخ (جذب Ln) و برهم کنش میان متغیرها به صورت معادله ۳ به دست آمد.

$$\begin{aligned} & -378.09 + 0.054 \times (\text{pH}) - 0.058 \times v_{\text{MBI}} \\ \text{Ln} & + 0.058 \times 10^{-3} \times v_{\text{آندکانل-1}} - 0.056 \times (\text{pH}) \times v_{\text{MBI}} \\ = & -1.82 \times 10^{-3} \times (\text{pH}) \times v_{\text{آندکانل-1}} - 0.025 \times (\text{pH})^2 \\ & + 0.226 \times (v_{\text{MBI}})^2 + 2.38 \times 10^{-5} \times (v_{\text{آندکانل-1}})^2 \end{aligned} \quad (3)$$

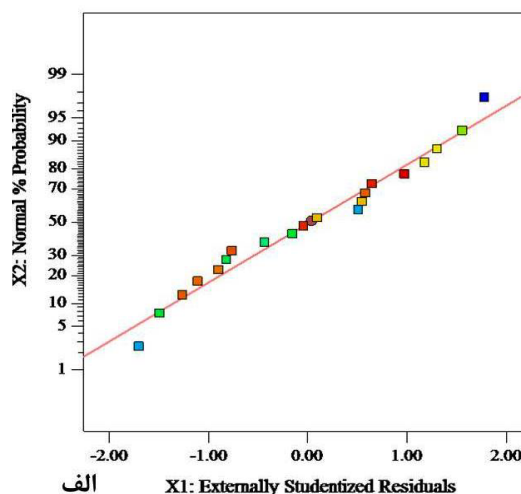
مقادیر R² (0/9986) و R² تنظیم شده (0/9976)، ارتباط عالی بین مقادیر تجربی و پیش بینی شده، و کارآمدی بالای مدل طراحی شده برای پیش بینی پاسخ را نشان می دهند. برپایه داده های ANOVA، مقدار F (983/51) و مقدار P (کوچکتر از 0/0001) دلالت بر معنی دار بودن مدل تعریف شده دارند. «دقت کافی» (99/438)، اندازه ای از نسبت نشانک به نوفه تجربی است که مقادیر پاسخ پیش بینی شده را در نقاط طراحی با وردایی میانگین پیش بینی مقایسه می کند، همچنین، نشان دهنده کفایت مدل سازی است. مقدار P برای فقدان سازگاری این مدل

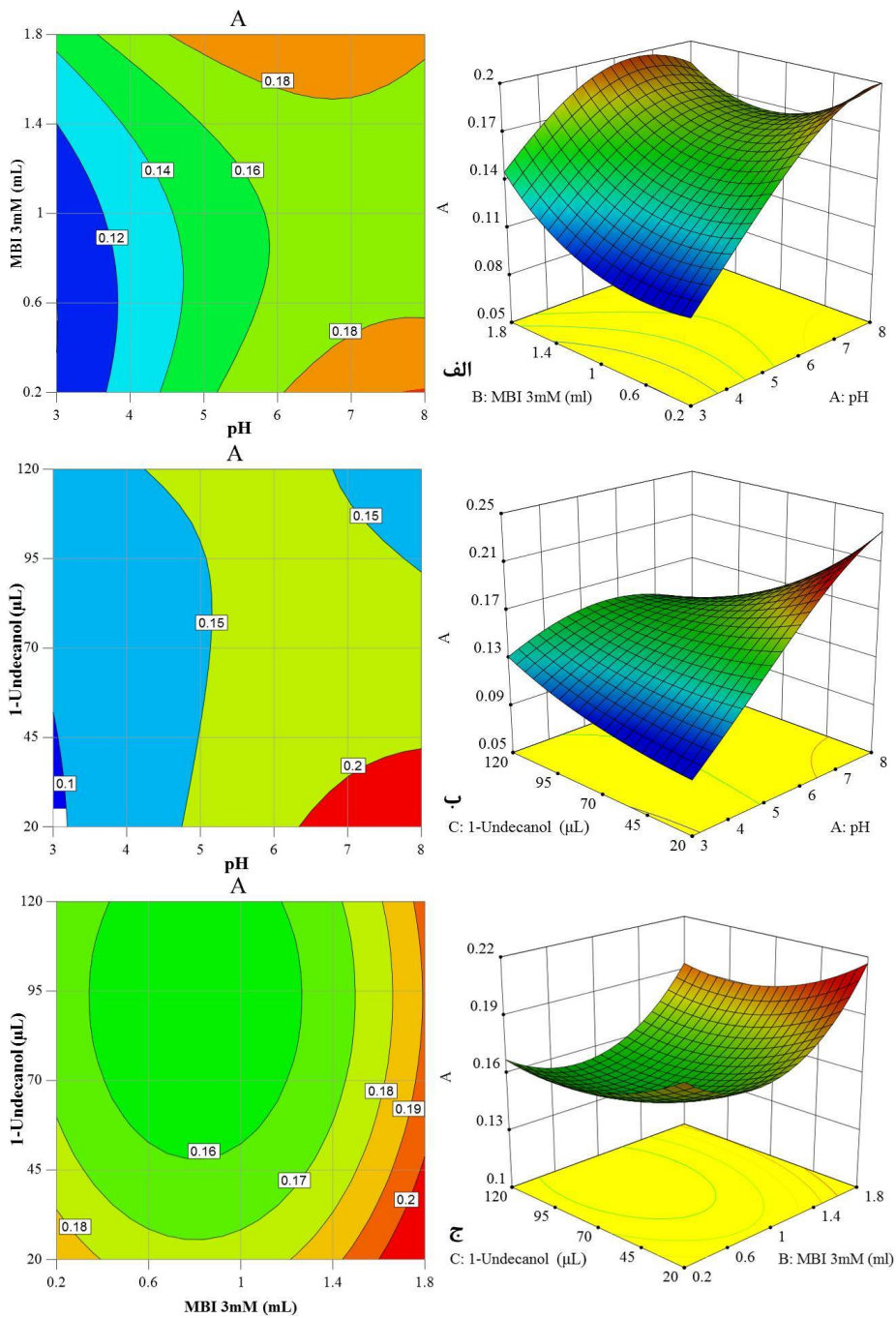


شکل ۳ (الف) نمودار احتمال نرمال، (ب) نمودار باقی مانده‌ها در برابر شماره رانش و (ج) رسم پاسخ‌های پیش‌بینی شده در برابر پاسخ‌های واقعی

الف و ۴-ب می‌توان دید، در گستره pH از ۶/۵ تا ۸/۰ مقدار جذب افزایش می‌یابد.

اثر pH محلول نمونه یکی از عوامل مهم تأثیرگذار بر وضعیت کمپلکس‌ها است (شکل یونی یا خنثی کمپلکس). در pH های کمتر، تشکیل کمپلکس به دلیل پروتون‌دار شدن MBI ناقص بوده، درحالی‌که افزایش pH موجب کاهش شدید مقدار جذب به دلیل رسوب پالادیم هیدروکسید می‌شود. حجم حلال استخراجی ۱- آندکانول در گستره ۲۰ تا ۴۰ میلی‌لیتر و ۱/۵ تا ۱/۸ میلی‌لیتر MBI از محلول ۳ mM منجر به بازده استخراج بالاتر و افزایش مقدار جذب می‌شود (شکل ۴-ب و ۴-ج). در نهایت مدل توسعه‌یافته متغیرهای بهینه فرایند استخراج را به صورت pH برابر با ۷، ۱/۵ میلی‌لیتر محلول ۳ mM از MBI و حجم حلال ۱-آندکانول برابر با ۴۰ میلی‌لیتر ارایه داد.





شکل ۴ نمودارهای پاسخ سطح سه بعدی و کران نما با طرح مرکب مرکزی به دست آمده با رسم: (الف) حجم (میلی لیتر) محلول ۳ mM از MBI در مقابل pH، (ب) حجم (میکرو لیتر) ۱-آندکانل در مقابل pH و (ج) حجم (میکرو لیتر) ۱-آندکانل در مقابل حجم (میلی لیتر) محلول ۳ mM از MBI

مشخصات تجزیه‌ای

حاصل شود که اثرات بستر نمونه‌های واقعی، معنی‌دار نیست [۲۹]. نتایج در جدول ۴ آورده شده‌اند. مقدار P (۰/۱۱۲) برای نمونه دارای ۵۰ میکروگرم در لیتر Pd(II) و مقدار P (۰/۱۴۹) برای نمونه دارای ۶۰۰ میکروگرم در لیتر Pd(II) نشان داد که میانگین مقادیر نمونه‌های واقعی و نمونه‌های تهیه‌شده با آب یون‌زدوده در سطح اطمینان ۹۵٪ تفاوت بااهمیتی ندارند. این آزمون نشان داد که بستر نمونه‌های حقیقی مزاحمتی در نتایج ندارند و روش توسعه‌یافته برای نمونه‌های حقیقی آب کاربرد دارد.

جدول ۲ مقایسه روش توسعه‌یافته با روش‌های دیگر برای سنجش غلظت

Pd(II)			
روش	گستره دینامیکی (µg/l)	حد تشخیص (µg/l)	مرجع
SPE/FAAS	۱۲٫۵-۵۰۰	۱/۱۰۰	۹
SPE/FAAS	۱/۲-۲۰۰	۰٫۴۰	۸
SPE/FAAS	۱۰-۲۰۰	۳/۱۰۰	۷
SPE/FAAS	۵-۱۰۰	۲/۱۰	۱۰
SPE/FAAS	۱-۱۰۰	۰٫۳۷	۱۱
DLLME/FAAS	۱۵-۱۱۰۰	۸/۱۰۰	۱۲
UASM ¹ -DLLME-SFO/FAAS	۱-۴۰۰	۰٫۶۳	۱۳
UIL ² -DLLME/FAAS	۳۳-۵۰۰	۱۱/۱۰۰	۱۴
DLLME/FAAS	۰٫۹-۱۲۴	۰٫۶۰	۱۵
DLLME/FAAS	۱-۴۸	۰٫۴	۱۶
LL ³ -DLLME/FAAS	۱۵-۷۰۰۰	۱/۴۰	۱۷
DLLME/FAAS	۱۰۰-۲۰۰۰	۹۰/۱۰۰	۱۸
VALLME-SFO/FAAS	۱۱-۱۰۰۰	۳/۳۰	این پژوهش

1. Ultrasonic-Assisted Supramolecular

2. Ultrasonication Ionic Liquid

3. Ligand-Less

نمونه‌های تهیه‌شده با آب یون‌زدوده و Pd(II) استاندارد برای پیش‌بینی دقت اندازه‌گیری‌ها، حدتشخیص و گستره دینامیکی روش به‌کارگرفته شد. در شرایط بهینه، منحنی واسنجی^۱ ($A = 0.0003 C_{Pd} + 0.0065$) در گستره ۱۱ تا ۱۱۰۰ µg/l با ضریب همبستگی (R^2) برابر با ۰/۹۹۸۸ مشاهده شد. دقت این روش با تجزیه نمونه ۱۰۰ میکروگرم در لیتر Pd(II)، ۳ بار بررسی شد، و درصد انحراف استاندارد نسبی برابر با ۲/۴ بود. حد تشخیص و حد کمی بودن بر پایه ۳S_b/m و ۱۰S_b/m (انحراف استاندارد نمونه‌های شاهد (S_b) و شیب منحنی واسنجی (m)) با انجام ۹ بار تکرار نمونه شاهد به ترتیب برابر با ۳/۳ و ۱۱ میکروگرم در لیتر به‌دست آمد. جدول ۲، نتایج این روش را با تعدادی از اندازه‌گیری‌های اخیر Pd(II) مقایسه می‌کند. همچنان که نتایج نشان می‌دهند، روش ارائه شده حد تشخیص و گستره خطی قابل‌مقایسه‌ای با روش‌های دیگر دارد.

تجزیه نمونه‌های حقیقی و اثر مزاحمت‌ها

بازده استخراج می‌تواند از بستر نمونه‌های حقیقی تأثیرپذیر باشد. برای پیش‌بینی اثر بستر نمونه و قابلیت به‌کارگیری روش توسعه‌یافته، آزمایش‌ها بر نمونه‌های حقیقی انجام شد و با نتایج به‌دست آمده از نمونه‌های تهیه‌شده با آب یون‌زدوده مقایسه شدند. آزمایش‌ها بر ۱۰ میلی‌لیتر نمونه‌های حقیقی و آب یون‌زدوده که Pd(II) استاندارد به آن‌ها افزوده شده بود، انجام شد. نتایج در جدول ۳ آورده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، مقدار بازیابی و انحراف استاندارد نسبی نشان‌دهنده قابلیت روش فعلی برای اندازه‌گیری Pd(II) در نمونه‌های حقیقی است. آزمون ANOVA با سطح معنی‌داری (α) برابر با ۰/۰۵، برای مقایسه میانگین نمونه‌های تهیه‌شده با افزایش ۵۰ میکروگرم در لیتر و ۶۰۰ میکروگرم در لیتر Pd(II) استاندارد به آب یون‌زدوده و نمونه‌های حقیقی، به‌کارگرفته‌شد تا اطمینان

مقادیر بهینه واقعی متغیرهای تأثیرگذار با حداقل تعداد آزمایش‌ها می‌شود.

جدول ۴ نتایج آزمون ANOVA برای نمونه‌های آب یون‌زدوده و حقیقی تهیه‌شده با افزایش Pd(II) استاندارد

مقدار P		نمونه	مقدار Pd(II) استاندارد افزوده‌شده (mg/l)
آزمون ANOVA مقایسه میانگین‌های تجربی**	مقایسه وردایی‌ها*		
۰/۱۱۲	۱/۰۰۰	آب یون‌زدوده	۰/۰۵۰
		ایستگاه ۳	
		ایستگاه ۸	
		ایستگاه ۱۳	
		ایستگاه ۲۳	
۰/۱۴۹	۰/۹۹۹	آب یون‌زدوده	۰/۶۰۰
		ایستگاه ۳	
		ایستگاه ۸	
		ایستگاه ۱۳	
		ایستگاه ۲۳	

* وردایی‌ها در مقایسه با سطح معنی‌دار ۰/۰۵، تفاوت بااهمیتی ندارند.

** میانگین‌های تجربی در مقایسه با سطح معنی‌دار ۰/۰۵، تفاوت بااهمیتی ندارند.

سیاسگزاری

نویسندگان از آزمایشگاه‌های تحقیقاتی شیمی در واحد مرکزی تهران، دانشگاه آزاد اسلامی به دلیل حمایت از این پژوهش تشکر می‌کنند.

- [1] Leopold, K.; Maier, M.; Weber, S.; Schuster, M.; Environ. Pollut. 156, 341-347, 2008.
 [2] Battke, F.; Leopold, K.; Maier, M.; Schmidhalter, U.; Schuster, M.; Plant Biol. (Stuttg) 10, 272-276, 2008.

جدول ۳ نتایج اندازه‌گیری Pd(II) در نمونه‌های حقیقی

نمونه آب	مقدار Pd(II) (mg/l)		انحراف استاندارد نسبی (%)	بازیابی (%)
	پیداشده	افزوده‌شده		
آب یون‌زدوده	ND	۰	-	-
	۰/۰۵۰	۰/۰۵۰	۳/۰	۱۰۰/۷
	۰/۶۰۰	۰/۶۰۰	۱/۹	۱۰۰/۰
ایستگاه ۳	ND	۰	-	-
	۰/۰۴۸	۰/۰۵۰	۳/۲	۹۶/۷
	۰/۶۰۰	۰/۶۱۳	۲/۴	۱۰۲/۱
ایستگاه ۸	ND	۰	-	-
	۰/۰۵۲	۰/۰۵۰	۳/۰	۱۰۳/۳
	۰/۶۰۰	۰/۵۸۵	۱/۸	۹۷/۴
ایستگاه ۱۳	ND	۰	-	-
	۰/۰۵۱	۰/۰۵۰	۳/۰	۱۰۲/۷
	۰/۶۰۰	۰/۵۹۱	۲/۴	۹۸/۵
ایستگاه ۲۳	ND	۰	-	-
	۰/۰۴۹	۰/۰۵۰	۳/۰	۹۸/۷
	۰/۶۰۰	۰/۶۰۳	۲/۲	۱۰۰/۵

نتیجه‌گیری

در این بررسی، روشی حساس برپایه VALLME-SFO با جذب اتمی شعله برای اندازه‌گیری مقادیر بسیار کم Pd(II) در نمونه‌های آب توسعه یافت. این روش ساده، سریع و ارزان است که سمیت پایینی دارد، چون که مقدار بسیار کم حلال مورد استفاده قرار می‌گیرد. روش آورده‌شده دامنه خطی، حد تشخیص و تکرارپذیری خوبی دارد و ماتریکس نمونه‌های حقیقی تأثیری بر نتایج ندارند. کاربرد طراحی مرکب مرکزی منجر به دستیابی به

مراجع

- [3] Ghanbarian, M.; Afzali, D.; Mostafavi, A.; Fathirad, F.; J. AOAC Int. 96, 880-886, 2013.
 [4] Majidi, B.; Shemirani, F.; Talanta 93, 245-251, 2012.
 [5] Eskandari, H.; Turk. J. Chem. 36, 631-643, 2012.

- [6] Leśniewska, B.A.; Godlewska-Żyłkiewicz, B.; Ruszczyńska, A.; Bulska, E.; Hulanicki, A.; *Anal. Chim. Acta* 564, 236-242, 2006.
- [7] Sivrikaya, S.; Karsli, B.; Imamoglu, M.; *Int. J. Environ. Res.* 11, 1-12, 2017.
- [8] Mohammadifar, E.; Shemirani, F.; Majidi, B.; *J. Anal. Chem.* 70, 136-142, 2015.
- [9] Yavuz, E.; Tokalıoğlu, Ş.; Şahan, H.; Patat, Ş.; *Talanta* 128, 31-37, 2014.
- [10] Bahar, S.; Hosseini, H.; *J. Iran Chem. Soc.* 11, 579-586, 2014.
- [11] Bagheri, A.; Taghizadeh, M.; Behbahani, M.; Asgharinezhad, A.A.; Salarian, M.; Dehghan, A.; Ebrahimzadeh, H.; Amini, M.M.; *Talanta* 99, 132-139, 2012.
- [12] Pouyan, M.; Bagherian, G.; Goudarzi, N.; *Microchemical J.* 127, 46-51, 2016.
- [13] Ezoddin, M.; Majidi, B.; Abdi, K.; *J. Mol. Liq.* 209, 515-519, 2015.
- [14] Citak, D.; Tuzen, M.; *Desalin. Water Treat.* 53, 2686-2691, 2015.
- [15] Ozdemir, C.; Sacmaci, S.; Kartal, S.; Sacmaci, M.; *J. Ind. Eng. Chem.* 20, 4059-4065, 2014.
- [16] Saçmaçlı, S.; Kartal, S.; Dural, S.; *J. Braz. Chem. Soc.* 23, 1033-1040, 2012.
- [17] Mohammadi, S.Z.; Afzali, D.; Taher, M.A.; Baghelani, Y.M.; *Microchimica. Acta* 168, 123-128, 2010.
- [18] Ahmadzadeh Kokya, T.; Farhadi, K.; *J. Hazard. Mater.* 169, 726-733, 2009.
- [19] Kozani, R.R.; Mofid-Nakhaei, J.; Jamali, M.R.; *Environ. Monit. Assess.* 185, 6531-6537, 2013.
- [20] Gaubeur, I.; Aguirre, M.A.; Kovachev, N.; Hidalgo, M.; Canals, A.; *Microchem. J.* 121, 219-226, 2015.
- [21] Tavakoli, L.; Yamini, Y.; Ebrahimzadeh, H.; Nezhadali, A.; Shariati, S.; Nourmohammadian, F.; *J. Hazard. Mater.* 152, 737-743, 2008.
- [22] Leong, M.I.; Huang, S.D.; *J. Chromatogr. A* 1211, 8-12, 2008.
- [23] Ebrahimi-Najafabadi, H.; Leardi, R.; Jalali-Heravi, M.; *J. AOAC Int.* 97, 3-11, 2014.
- [24] Ebrahimi-Najafabadi, H.; Leardi, R.; Jalali-Heravi, M.; *J. AOAC Int.* 97, 12-18, 2014.
- [25] Brereton, R.G.; Jansen, J.; Lopes, J.; Marini, F.; Pomerantsev, A.; Rodionova, O.; Roger, J.M.; Walczak, B.; Tauler, R.; *Anal. Bioanal. Chem.* 409, 5891-5899, 2017.
- [26] Mousavi, L.; Tamiji, Z.; Khoshayand, M. R.; *Talanta* 190, 335-356, 2018.
- [27] Talismanova, M.O.; Sidorov, A.A.; Aleksandrov, G.G.; Oprunenko, Yu.F.; Eremenko, I.L.; Moiseev, I.I.; *Russ. Chem. Bull.* 53, 1507-1510, 2004.
- [28] Souza, A.S.; Siqueira, R.P.; Prates, R.F.; Bezerra, V.M.; Rocha, D.S.; Oliveira, M.V.; Santos, D.B.; *Microchem. J.* 134, 327-332, 2017.
- [29] Shirinnejad, M.; Sarrafi, A.H.M.; *J. Fluoresc.* 23, 115-120, 2019.
- [30] Ferrone, V.; Cotellesse, R.; Carlucci, M.; Di Marco, L.; Carlucci, G.; *J. Pharm. Biomed. Sci.* 151, 266-273, 2018.
- [31] Asati, A.; Satyanarayana, G.N.V.; Srivastava, V.T.; Patel, D.K.; *J. Chromatogr. A* 1561, 20-27, 2018.
- [32] Montgomery, D.C.; "Design and analysis of experiments", John Wiley & Sons, Inc. Hoboken, NJ; 2017.

Preconcentration and determination of palladium in real samples using 2-mercaptobenzimidazole ligand by liquid phase microextraction

Narges Hemmatian¹, Amir Hossein Mohsen Sarrafi^{2,*}

1. M.Sc. Student in Analytical Chemistry, Central Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.

2. Assistant Prof. in Department of Chemistry, Faculty of Science, Central Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.

Abstract: In this study, a novel vortex-assisted liquid-liquid microextraction based on solidification of a floating organic droplet (VALLME-SFO) was proposed for the microextraction of Pd(II) before its determination by flame atomic absorption spectrometry. A central composite design was used to find the optimum conditions for the preconcentration procedure through response surface methodology. Five variables, including type and volume of extraction solvent, solution pH, ligand concentration, and duration of vortex exposure, were investigated. Under optimum conditions, pH=7, 1.5 ml of 2-mercaptobenzimidazole 3 mM, 40 μ l of 1-Undecanol, a detection, and 5 min vortex, detection limit 3.3 μ g/l and quantitation limit 11 μ g/l with the relative standard deviation 2.4% was achieved. The recoveries of the analytes in Karadj river samples were in the range of 96–104 %. Analysis of variance (ANOVA) was used to show lack of interferences in the matrix of real samples.

Keywords: Pd, VA-LLME-SFO, CCD, FAAS.