

بازیابی، پیش‌تغلیظ و اندازه‌گیری پالادیم در نمونه‌های آبی متفاوت با به‌کارگیری نانوذره‌های مغناطیسی اصلاح‌شده و طیف‌سنجی جذب اتمی شعله

مریم حمیدی^۱ و مجید رضانی^{۲*}

۱- کارشناسی ارشد گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه آزاد اسلامی اراک، اراک، ایران

۲- دانشیار گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه آزاد اسلامی اراک، اراک، ایران

دریافت: خرداد ۱۳۹۶، بازنگری: مرداد ۱۳۹۶، پذیرش: شهریور ۱۳۹۶

چکیده: در این پژوهش، جاذب جدیدی با پوشش‌دادن نانوذره مغناطیسی آهن با تترااتیل‌اورتوسیلیکات، سدیم دودسیل سولفات و دی‌متیل‌گلی‌اکسی (Fe₃O₄@SiO₂@SDS/DMG) به‌عنوان یک روش ساده، ارزان، سریع، برای بازیابی، پیش‌تغلیظ و اندازه‌گیری مقادیر ناچیز پالادیم در نمونه‌های آبی تهیه شد. در این روش پیشنهادی، یون بازدارنده بر سطح فاز جامد، با محلول تیواوره - هیدروکلریک اسید شسته و غلظت آن با طیف‌سنجی جذب اتمی شعله اندازه‌گیری شد. عامل‌های مؤثر بر فرایند استخراج مانند pH محلول، زمان استخراج، نوع و حجم شوینده، مقدار فاز جاذب بر درصد بازیابی یون پالادیم با استفاده از روش ناپیوسته بررسی شد. تحت شرایط بهینه، عامل تغلیظ، حدتشخیص، گستره خطی و انحراف استاندارد نسبی به ترتیب ۲۵۰، ۴۹۰، ۱ تا ۱۲۵ تا ۳۷۵۰ $\mu\text{g l}^{-1}$ و ۲٫۲۶٪ به‌دست آمد. درنهایت این روش با موفقیت برای بازیابی و اندازه‌گیری مقادیر ناچیز پالادیم در نمونه‌های آبی متفاوت به‌کار گرفته شد. این روش ساده، سریع، با حساسیت و گزینش‌پذیری خوب است.

واژه‌های کلیدی: پالادیم، نانوذره‌های مغناطیسی پوشش داده‌شده، طیف‌سنجی جذب اتمی شعله، نمونه‌های آبی

مقدمه

از فلزهای سنگین ناشی می‌شود از یک‌سو و از سوی دیگر، توانایی پایین دستگاه‌های تجزیه‌ای در اندازه‌گیری، شناسایی و تعیین کمی مقادیر کم آن‌ها در بافت‌های پیچیده، سبب شده که استفاده از روش‌های کارآمد آماده‌سازی نمونه برای پیش‌تغلیظ هر چه بیشتر ضروری باشد [۱ تا ۳]. برای جداسازی انتخابی این یون‌ها از محلول‌های آبی و نمونه‌های پساب، روش‌های متفاوتی وجود دارد که از آن جمله می‌توان به پیش‌تغلیظ، استخراج با حلال، برق‌کافت و تبادل یون اشاره کرد. بسیاری از این روش‌ها

برخی از فلزهای سنگین مانند جیوه و پالادیم با مقادیر ناچیز سبب بروز عوارض نامطلوب در سامانه‌های حیاتی انسان‌ها و جانوران می‌شوند. پالادیم با تجمع در ساختار و بافت موجودات زنده می‌تواند منجر به سوزش پوست، چشم یا مجاری تنفسی و حساسیت پوست شود و مایع آن باعث سوختگی پوست و چشم می‌شود. همه ترکیب‌های پالادیم سمیت بالایی دارند و سرطان‌زا هستند. افزایش روزافزون آلودگی زیست‌محیطی که

گرم از نمک PdCl_2 که از شرکت فلوکا تهیه شده بود، ساخته شد. برای تهیه محلول‌های با غلظت پایین‌تر، از رقیق‌سازی متوالی محلول مادر استفاده شد. از نمک‌های $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ و $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (شرکت مرک - آلمان) برای تهیه نانوذره استفاده شد. ماده فعال در سطح سدیم دودسیل سولفات (SDS)، دی‌متیل‌گلی‌اکسیم (DMG) و تترااتیل‌اورتوسیلیکات (TEOS) (شرکت مرک - آلمان). تیواوره و کلریدریک اسید با درجه خلوص تجزیه‌ای (از شرکت مرک آلمان) تهیه شدند. محلول ۱۰ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر سدیم دودسیل سولفات با حل کردن مستقیم مقدار مناسبی از آن در آب دو بار تقطیر تهیه شد.

دستگاه‌ها

به منظور اندازه‌گیری جذب یون پالادیم از دستگاه جذب اتمی شعله شیمادزو مدل ۶۸۰ استفاده شد. طول موج لامپ کاتدی توخالی مورد استفاده برای پالادیم ۲۴۴٫۸ نانومتر است. مشعل به طول ۱۰ سانتی‌متر و در ارتفاع ۱۰ میلی‌متر، مورد استفاده قرار گرفت. همچنین، دستگاه مجهز به سامانه اصلاح زمینه دوتریم و شعله هوا-استیلن با سرعت جریان ۸ و ۱٫۶ لیتر بر دقیقه برای تجزیه نمونه است. تنظیم pH محلول‌ها با دستگاه pH متر مدل ۸۲۷ Lab انجام شد. از آهن ربای نئودیمیومی با قدرت میدان مغناطیسی ۱٫۴ تسلا برای جداسازی استفاده شد.

تهیه نانوذره‌های اکسید مغناطیسی آهن (Fe_3O_4) و $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$ نانوذره‌های مغناطیسی آهن به روش هم‌رسوبی شیمیایی [۱۱] تهیه شد. در ابتدا، ۱۱٫۶۸ گرم از $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ و ۴٫۳ گرم از $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ در ۴۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر تحت اتمسفر گاز نیتروژن و در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد ریخته شد و به شدت با همزن مغناطیسی هم‌زده شد. سپس، محلول آمونیاک غلیظ با بورت به آن افزوده تا رسوب سیاه‌رنگ نانوذره‌های Fe_3O_4 تشکیل شود (pH حدود ۱۰). در ادامه رسوب‌های به دست آمده با قراردادن آهن‌ربایی با قدرت مغناطیسی ۱٫۴ تسلا زیر ظرف

غیراقتصادی، هزینه‌بر، دارای بازده پایین برای حذف یون‌ها و همراه با تولید مجدد آلودگی‌ها بوده و برای غلظت‌های پایین غیرمفیدند. استخراج فاز جامد روشی است که به‌طور معمول برای پیش‌تغلیظ و جداسازی ذره‌های آلی و غیرآلی گوناگون به‌کار گرفته می‌شود. این روش مزایایی همچون عامل‌های تغلیظ بالا، مصرف خیلی کم حلال‌های آلی، سادگی و تمیزی فاز نهایی را شامل می‌شود. روش‌های استخراج با فاز جامد با وجود بسیاری از مزیت‌ها، مشکل‌هایی مانند نیاز به ستون و سایر تجهیزات، جداسازی فاز جامد از محلول، هزینه‌های به‌نسبت بالا و صرف وقت زیاد را به همراه دارند. استخراج فاز جامد مغناطیسی که در آن از ذره‌های مغناطیسی به‌عنوان فاز جامد استفاده شده و نیروی جداکننده، میدان مغناطیسی است، یک روش به‌طور نسبی جدید و کارآمد است که به سرعت در حال پیشرفت است [۴ تا ۶]. نانوذره‌های مغناطیسی به‌عنوان جاذب در قیاس با جاذب‌های رایج که ابعاد میکرونی دارند شامل مزایایی مانند مساحت سطح به حجم خیلی بالا و مسافت نفوذ کوتاه هستند که این عامل‌ها منجر به ظرفیت استخراج بالا و بازده بالاتر می‌شود. مزیت دیگری که استفاده از نانوذره‌های مغناطیسی فراهم می‌کند این است که نانوذره‌های مغناطیسی با استفاده از یک میدان مغناطیسی خارجی جذب می‌شوند که این ویژگی آن‌ها را برای استخراج نمونه در تجزیه شیمیایی مفید می‌سازد زیرا نیازی به گریزانه و صاف کردن نمونه پس از فرایند استخراج نیست. شاید این مهم‌ترین مزیت نانوذره‌های مغناطیسی نسبت به نانوذره‌های دیگر است که گاهی به‌کار گرفته می‌شوند [۷ تا ۱۰]. از طرفی، اصلاح این نانوذره‌ها به گزینش‌پذیری خیلی بیشتر این جاذب کمک زیادی می‌کند. هدف از این پژوهش، ارائه روشی ساده و حساس بر پایه فناوری نانو برای پیش‌تغلیظ و اندازه‌گیری پالادیم در نمونه‌های آبی متفاوت است.

بخش تجربی

مواد شیمیایی و استانداردها

محلول ۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر پالادیم از انحلال مقدار ۰٫۱۶۶۶

گردابی و یکنواخت هم‌زده شد. بدین ترتیب، یون موردنظر بر سطح فاز جامد جذب‌شده و سپس، با آهن ربای ۱٫۴ تسلا ذره‌های جاذب حاوی آنالیت موردنظر در انتهای ظرف آزمایش جمع‌آوری و محلول رویی دور ریخته شد. جاذب جمع‌آوری شده سه بار و هربار با ۵ میلی‌لیتر آب مقطر شسته شد. درنهایت، با یک میلی‌لیتر از تیواوره (0.5 mol l^{-1}) - کلریدریک اسید (2 mol l^{-1}) به‌عنوان شوینده، از سطح جاذب و اجذب شد. درنهایت، برای ورود صحیح و تکرارپذیر یک میلی‌لیتر از نمونه به دستگاه جذب اتمی، سامانه میکرو تزریق که به قسمت مه‌ساز دستگاه، متصل شده بود، به‌کار گرفته شد.

نتیجه‌ها و بحث

سازوکار جذب در این پژوهش بدین صورت انجام می‌شود که پس از ساختن نانوذره‌های هسته-پوسته $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ و پوشش ترکیب فعال سطحی آنیونی SDS بر آن به‌صورت به فرم شانه‌ای، دی‌متیل‌گلی‌اکسیم به‌عنوان عامل کیلیت‌ساز به‌طور فیزیکی در لابه‌لای شاخه‌های SDS قرار می‌گیرد. در ادامه، افزودن این جاذب به محلول محتوی یون‌های پالادیم، در محیط اسیدی، باعث تشکیل کمپلکس پالادیم-دی‌متیل‌گلی‌اکسیم می‌شود. برای بهینه‌سازی شرایط استخراج، عامل‌های مؤثر مانند pH محلول، زمان استخراج، نوع و حجم شوینده، مقدار فاز جاذب به‌صورت تک عاملی موردبررسی قرار گرفت.

بررسی اثر pH نمونه

یکی از عامل‌های تأثیرگذار در فرایند پیش‌تغلیظ، pH محلول است؛ زیرا باعث ایجاد کمپلکس‌های پایدار از یون مربوط با لیگاند DMG می‌شود [۱۲ تا ۱۵]. برای این منظور، محلول‌هایی از نمونه محوای پالادیم ساخته شده و pH آن در گستره ۲ تا ۷ موردبررسی قرار گرفت. همان‌طور که در شکل ۱ مشاهده می‌شود در pH‌های اسیدی کمپلکس Pd-DMG پایدارتر است. بنابراین، pH برابر با ۳ به‌عنوان pH بهینه برای ادامه مطالعه مورد استفاده قرار گرفت.

واکنش، نانوذره‌های آهن در انتهای ظرف جمع و محلول رویی جدا شد. رسوب به‌دست آمده سه بار با آب مقطر شسته شد تا pH محلول خنثی شود. درنهایت، نمونه به‌دست آمده در آن بادمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد خشک و نگهداری شد. برای تهیه نانوذره‌های $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ ، ابتدا ۰٫۵ گرم از رسوب Fe_3O_4 در داخل یک بالون دوده‌مانه ریخته و ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول آب-اتانول (۲۰-۸۰) به آن افزوده و به مدت ۳۰ دقیقه در حمام فراصوت قرار گرفته تا رسوب نانوذره‌های آهن بالایی به‌طور کامل همگن شود. سپس، ۵ میلی‌لیتر آمونیاک غلیظ را به‌همراه ۴ میلی‌لیتر تترااتیل‌اورتوسیلیکات (TEOS) داخل بالون ریخته و به مدت ۱۲ ساعت با یک همزن مغناطیسی هم‌زده شد. سپس، رسوب به‌دست آمده با یک آهن‌ربا با قدرت ۱٫۴ تسلا جمع‌آوری و در ادامه، محلول رویی جدا و رسوب به‌دست آمده ۵ بار با آب مقطر شسته شد.

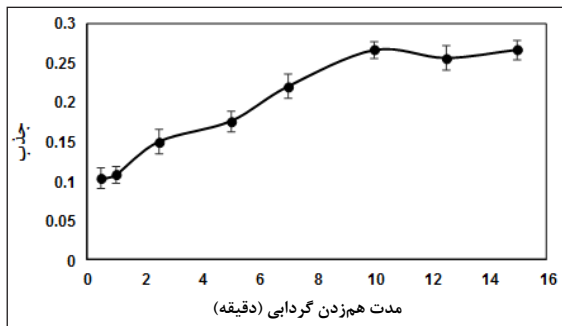
تهیه فاز جاذب $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{SDS-DMG}$

در این مرحله، به ۰٫۱ گرم از نانوذره اصلاح‌شده ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$) ۱۰ میلی‌لیتر از SDS، ۱۰ گرم بر لیتر و ۱۰ میلی‌لیتر از DMG ۵ گرم بر لیتر در یک لوله آزمایش ۵۰ میلی‌لیتری افزوده شد. پس از تنظیم pH در ۲، محلول به مدت ۱۰ دقیقه به‌صورت گردابی و یکنواخت هم‌زده شد [۱۰]. در این حالت، ماده فعال سطحی SDS بر سطح سیلیکا به‌صورت شانه‌ای شکل قرار گرفت و در ادامه لیگاند DMG در لابه‌لای شانه‌های SDS، در نتیجه برهم‌کنش فیزیکی، قرار گرفت. در ادامه، ذره‌های جاذب با میدان مغناطیسی در انتهای ظرف آزمایش جمع‌آوری شد. سپس، محلول رویی را دور و رسوب به‌دست آمده را در داخل آن با دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد ریخته تا به‌طور کامل خشک شود.

روش استخراج فاز جامد

به ۴۰ میلی‌لیتر محلول نمونه شامل یون پالادیم در گستره خطی، در pH برابر با ۳، ۰٫۲۵ گرم نانوذره اصلاح‌شده افزوده شد. مخلوط به‌دست آمده به مدت ۱۰ دقیقه در دمای محیط به‌صورت

شد. بنابراین، این مدت به‌عنوان زمان بهینه انتخاب شد.

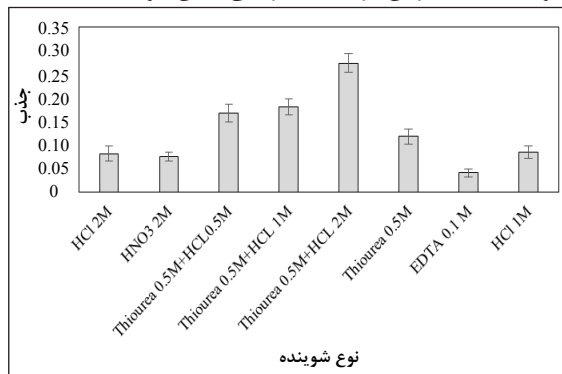


شکل ۳ بررسی اثر مدت استخراج

(شرایط آزمایش: pH ۳ =، نوع شوینده تیواوره ۰/۵ مولار + هیدروکلریک ۲ مولار، مقدار حجم شوینده ۱ میلی‌لیتر، مقدار فاز جاذب ۰/۲۵ گرم، زمان شستشو ۵ دقیقه، غلظت پالادیم ۱۵۰ میکروگرم بر لیتر)

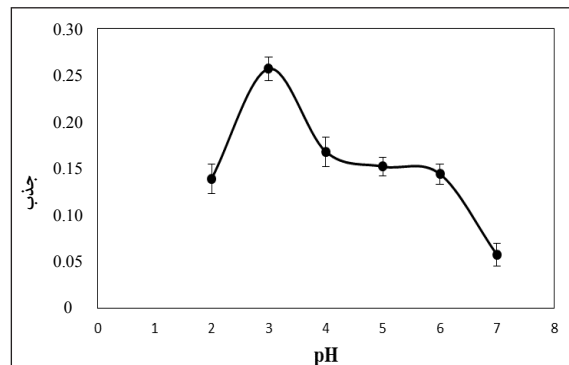
بررسی نوع شوینده

پس از جذب یون پالادیم بر سطح نانوذره اصلاح‌شده، واجذب آن با یک شوینده مناسب از اهمیت زیادی برخوردار است. شوینده مورد استفاده باید به‌گونه‌ای باشد که پالادیم را با بیش‌ترین درصد بازیابی از سطح جاذب جدا کرده و اثرات مخربی بر محیط زیست نداشته باشد. برای این منظور، از شوینده‌های متفاوتی استفاده شد. شکل ۴، اثر شوینده‌های مورد بررسی را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، بیش‌ترین بازده جذب مربوط به مخلوطی از تیواوره و کلریدریک اسید است. بررسی‌های بیشتر نشان داد که مخلوطی از محلول تیواوره ۰/۵ مولار در کلریدریک اسید ۲ مولار، بهترین شوینده است. بنابراین، برای ادامه بررسی از این شوینده استفاده شد.



شکل ۴ بررسی اثر نوع شوینده

(شرایط آزمایش: pH ۳ =، مقدار حجم شوینده ۱ میلی‌لیتر، مقدار فاز جاذب ۰/۲۵ گرم، زمان استخراج ۱۰ دقیقه، زمان شویش شوینده ۵ دقیقه، غلظت پالادیم ۱۵۰ میکروگرم بر لیتر)

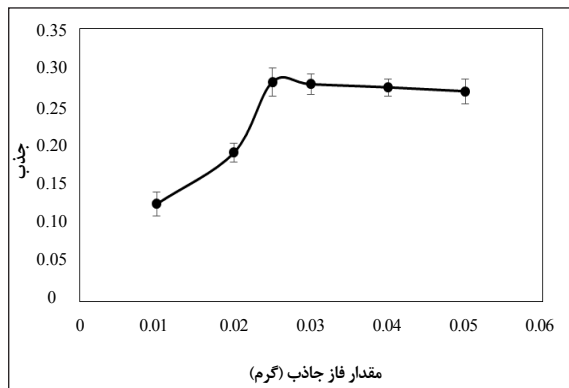


شکل ۱ بررسی اثر pH

(شرایط آزمایش: نوع شوینده تیواوره ۰/۵ مولار + هیدروکلریک ۲ مولار، مقدار حجم شوینده ۱ میلی‌لیتر، مقدار فاز جاذب ۰/۲۵ گرم، زمان استخراج ۱۰ دقیقه، زمان شستشو ۵ دقیقه، غلظت پالادیم ۱۵۰ میکروگرم بر لیتر)

بررسی اثر مقدار فاز جاذب

برای بررسی مقدار فاز جامد مورد نیاز برای جذب یون پالادیم، مقادیر ۰/۱ تا ۰/۵ گرم از فاز جامد مورد بررسی قرار گرفت. همان‌طور در شکل ۲ نشان داده شده است، پس از ۰/۳ گرم مقدار جذب به‌طور تقریبی ثابت است. بنابراین، مقدار ۰/۳ گرم از فاز جامد به‌عنوان مقدار بهینه انتخاب شد.



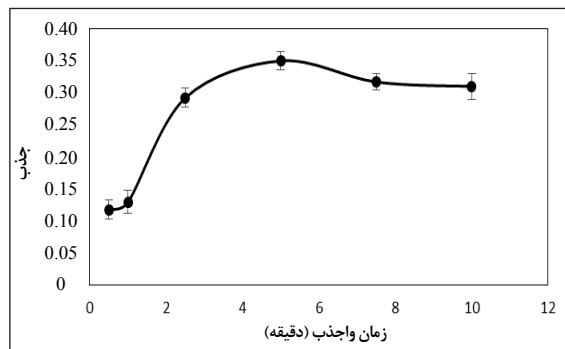
شکل ۲ بررسی مقدار فاز جاذب

(شرایط آزمایش: pH ۳ =، نوع شوینده تیواوره ۰/۵ مولار + هیدروکلریک ۲ مولار، مقدار حجم شوینده ۱ میلی‌لیتر، زمان استخراج ۱۰ دقیقه، زمان شستشو ۵ دقیقه، غلظت پالادیم ۱۵۰ میکروگرم بر لیتر)

بررسی اثر زمان استخراج

برای بررسی اثر زمان استخراج بر بازده استخراج پالادیم، زمان استخراج در گستره ۰/۵ تا ۱۵ دقیقه مورد بررسی قرار گرفت. بیش‌ترین مقدار استخراج برای پالادیم در مدت ۱۰ دقیقه انجام

جامد، به محلول‌های نمونه، غلظت‌های مشخصی از یون‌های مزاحم افزوده و استخراج انجام شد. نتایج این بررسی در جدول ۱ آمده است. نتایج بررسی نشان می‌دهد که یون‌های نیکل و آهن بیش‌ترین اثر مزاحمت را خواهند داشت.



شکل ۶ بررسی اثر زمان واجذب

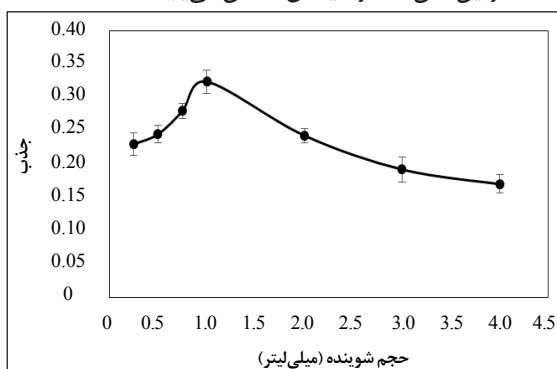
(شرایط آزمایش: ۳ pH =، نوع شوینده تیواوره ۰٫۵ مولار + هیدروکلریک ۲ مولار، مقدار حجم شوینده ۱ میلی‌لیتر، مقدار فاز جاذب ۰٫۲۵ گرم، زمان استخراج ۱۰ دقیقه، غلظت پالادیم ۱۵۰ میکروگرم بر لیتر).

جدول ۱ اثر یون‌های مزاحم در استخراج پالادیم بر پایه روش پیشنهادی (تمام بررسی‌ها در شرایط بهینه و در حضور ۱۵۰ میکروگرم بر لیتر از پالادیم انجام شد).

یون	Ions / Pd ²⁺	درصد استخراج پالادیم (%)
Ni ²⁺	۱۰	۹۹٫۸
Cu ²⁺	۲۰۰	۹۸٫۲
Ag ⁺	۲۰۰	۹۸٫۲
Zn ²⁺	۲۰	۹۸٫۲
Cd ²⁺	۲۰	۹۸٫۲
Hg ²⁺	۲۰۰	۹۸٫۲
Fe ²⁺	۱۰	۹۸٫۲
Fe ³⁺	۱۰	۹۹٫۸
Pb ²⁺	۲۰۰	۹۸٫۲
Co ²⁺	۲۰۰	۹۸٫۲
Cl ⁻	۱۰۰۰	۹۷٫۹
Br ⁻	۵۰۰	۹۸٫۲
I ⁻	۵۰۰	۹۵٫۷
SO ₄ ²⁻	۱۰۰۰	۹۷٫۴
NO ₃ ⁻	۱۰۰۰	۹۹٫۲
CH ₃ COO ⁻	۱۰۰۰	۹۶٫۵
PO ₄ ³⁻	۱۰۰۰	۹۷٫۱

بررسی حجم شوینده

به منظور دستیابی به عامل‌های تغلیظ بالا، پیدا کردن کمترین حجم لازم از شوینده برای واجذب کامل پالادیم از سطح نانوذره‌های اصلاح‌شده، ضروری است. بدین منظور، حجم محلول تیواوره (۰٫۵ مولار) در کلریدریک اسید (۲ مولار) در گستره ۰٫۲۵ تا ۴ میلی‌لیتر مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به نتایجی که در شکل ۵ نشان داده شده، کمترین حجم مورد نیاز از شوینده ۱ میلی‌لیتر است. در حجم‌های کمتر به نظر می‌رسد، مقدار شوینده برای واجذب پالادیم از سطح نانوذره‌ها کافی نیست. در حجم‌های بیشتر از ۱ میلی‌لیتر هم به علت رقیق شدن، مقدار سیگنال کاهش می‌یابد.



شکل ۵ بررسی اثر حجم شوینده

(شرایط آزمایش: ۳ pH =، نوع شوینده تیواوره ۰٫۵ مولار + هیدروکلریک ۲ مولار، مقدار فاز جاذب ۰٫۲۵ گرم، زمان استخراج ۱۰ دقیقه، زمان شویش شوینده ۵ دقیقه، غلظت پالادیم ۱۵۰ میکروگرم بر لیتر)

بررسی زمان واجذب

به منظور بررسی اثر زمان واجذب پالادیم از سطح نانوذره‌های اصلاح‌شده، زمان واجذب در گستره ۰٫۵ تا ۱۰ دقیقه بررسی شد. نتایج به دست آمده نشان داد که پس از زمان ۵ دقیقه درصد بازیابی را برای یون پالادیم بیشتر است. بنابراین، زمان ۵ دقیقه به عنوان زمان بهینه انتخاب شد.

اثر یون‌های مزاحم

یون مزاحم به یونی گفته می‌شود که باعث تغییر بیش از ۵٪ در کارایی استخراج پالادیم شود. برای بررسی اثر مزاحمت سایر یون‌ها در استخراج کاتیون‌های فلزی با روش استخراج فاز

بررسی مزایای روش

به منظور بررسی کارایی روش، مزایای روش پیشنهادی، مورد بررسی قرار گرفت که نتایج آن در جدول ۲ آورده شده است. معادله واسنجی^۱، گستره خطی بودن، دقت روش، عامل تغلیظ (که از تقسیم کردن شیب خط واسنجی پس از استخراج به پیش از استخراج به دست آمد)، درصد استخراج و حد تشخیص به‌عنوان مزایای روش محاسبه و تعیین شدند. حد تشخیص از راه S_b/m (که در آن S_b انحراف استاندارد بلانک و m شیب خط واسنجی پس از استخراج است)، به دست آمد.

جدول ۲ مشخصات تجزیه‌ای روش پیشنهادی در اندازه‌گیری پالادیم

مقادیر تجزیه‌ای	عامل
۱۲۵ - ۳۷۵۰	گستره خطی (میکرو گرم بر لیتر)
۲۵۰	عامل تغلیظ (نسبت دو شیب)
۰٫۴۹	حد تشخیص (میکروگرم بر لیتر)
۲٫۲۶	انحراف استاندارد نسبی (%)
۰٫۹۹۲	ضریب همبستگی R^2
$Y = 5.019X - 0.0655$	معادله خط منحنی واسنجی پس از عمل استخراج
$Y = 0.02X + 0.045$	معادله خط منحنی واسنجی بدون عمل استخراج

جدول ۳ اندازه‌گیری پالادیم در نمونه‌های آبی متفاوت (همه بررسی‌ها در شرایط بهینه انجام شد.)

نمونه	Pd ²⁺ افزوده شده (µg l ⁻¹)	Pd ²⁺ یافت شده (µg l ⁻¹)	بازیافت (%)
آب شهری اراک	۰٫۰	مشاهده نشد	-
	۵٫۰	۴٫۹۵۸	۹۹٫۱۶
	۱۰٫۰	۹٫۸۹۳	۹۸٫۹۳
آب چاه دانشگاه	۰٫۰	مشاهده نشد	-
	۵٫۰	۴٫۹۴۱	۹۸٫۸۲
	۱۰٫۰	۹٫۷۹۳	۹۷٫۹۳
آب چشمه ^۲ عباس‌آباد شازند	۰٫۰	مشاهده نشد	-
	۵٫۰	۴٫۹۱۸	۹۸٫۳۶
	۱۰٫۰	۹٫۸۱۴	۹۸٫۱۴
آب معدنی گهر	۰٫۰	مشاهده نشد	-
	۵٫۰	۴٫۹۰۳	۹۸٫۰۶
	۱۰٫۰	۹٫۷۹۴	۹۷٫۹۴
آب چاه ماشین‌سازی اراک	۰٫۰	مشاهده نشد	-
	۵٫۰	۴٫۸۸۸	۹۷٫۷۶
	۱۰٫۰	۹٫۷۳۲	۹۷٫۳۲

نتیجه‌گیری

از آنجایی که اندازه‌گیری مقادیر ناچیز فلزهای سنگین مانند پالادیم از اهمیت بالایی برخوردار بوده است و نیاز به روش‌هایی است که بتوانند مقادیر ناچیز این فلزها را به‌صورت گزینش‌پذیر و سریع، استخراج و اندازه‌گیری کنند. در این پژوهش، روش جدید استخراج با فاز جامد بر پایه نانوذره‌های مغناطیسی اصلاح‌شده به‌عنوان جاذب به‌کار گرفته شد. در روش ارائه‌شده، ابتدا نانوذره‌های مگنتیت به روش هم‌رسوبی تهیه و در ادامه اصلاح شدند. برای پیش‌تغلیظ و اندازه‌گیری پالادیم نمونه‌های آبی متفاوت به‌کار گرفته شد. بر پایه نتایج به‌دست آمده، وقت‌گیر بودن روش استخراج با فاز جامد ستونی، برای عبور حجم زیادی از محلول نمونه، به‌کارگیری روش ناپیوسته و کاربرد مغناطیس قوی، برطرف می‌شود. همچنین، این روش دارای صحت، دقت خوب و گستره خطی وسیع در گستره

نتایج مربوط به تجزیه نمونه حقیقی

روش پیشنهادی، برای تغلیظ، جداسازی و اندازه‌گیری Pd²⁺ در چندین نمونه آب (آب شهری اراک، آب چاه دانشگاه، آب چشمه عباس‌آباد شازند، آب معدنی گهر، آب چاه ماشین‌سازی اراک) به‌کار گرفته شد. در ابتدا نمونه‌های آب از صافی‌های ۴۵ میکرون عبور داده‌شده و سپس در ظروف شیشه‌ای تیره در یخچال نگهداری شدند. بدین منظور، مقادیر مشخصی از فلز پالادیم به نمونه موردنظر تزریق و با به‌کارگیری روش پیشنهادی، مقدار پالادیم استخراج و اندازه‌گیری شد. نتایج در جدول ۳ نشان آورده شده‌اند. این نتایج نشان می‌دهند که پالادیم در گستره ۹۷٫۳۲ تا ۹۹٫۱۶ در نمونه‌های متفاوت استخراج شده‌اند.

1. Calibration

گونه‌های موردنظر از حجم ۴۰ میلی‌لیتر، با نانوذره‌های مغناطیسی آهن، در میدان خارجی قوی، به راحتی جمع و در نهایت، با به کارگیری از یک میلی‌لیتر شوینده مناسب، شسته می‌شوند. جاذب ساخته شده برای ۳ بار قابل استفاده بوده و نتایج به دست آمده تکرارپذیری مناسبی را نشان می‌دهند.

غلظتی مورد بررسی است. سادگی، قیمت پایین ابزار استخراجی، دقت و حساسیت بالا، مصرف کم حلال‌های آلی و زمان کوتاه، از مزیت‌های دیگر این روش است. دلیل حساسیت بالای این روش، به کارگیری لیگاند دی‌متیل‌گلی‌اکسیم است که با مقادیر کم یون پالادیم در محیط اسیدی به خوبی کمپلکس داده و در ادامه،

مراجع

- [1] Khazaeli, S.; Tamadoni Jahromi, B.; Applied Catalysis A 433, 188-196, 2012.
- [2] Sorouraddin, M.H.; Khoshmaram, L.; Journal of the Chinese Chemical Society 57, 1346-1353, 2010.
- [3] Heydari, F.; Ramezani, M.; Separation Science and Technology 52, 1643-1651, 2017.
- [4] Shegefti, S.; Mehdinia, A.; Shemirani F.; Microchimica Acta 183, 1963-1970, 2016.
- [5] Han, K.N.; Yu, B.Y.; Kwak, S.; Journal of Membrane Science 396, 83-91, 2012.
- [6] Ge, F., Li, M.M., Ye, H., Zhao, B.X.; J. Hazard. Mater. 211-212, 366-372, 2012.
- [7] Giakisikli, G.; Anthemidis, A.N.; Analytica Chimica Acta 789, 1-16, 2013.
- [8] Tahmasebi, E.; Yamini, Y.; Microchimica Acta 181, 543-551, 2014.
- [9] Karimi, M.A.; Hztefi-Mehrjardi, A.; Kafi, M.; Journal of the Chilean Chemical Society 59, 2248-2251, 2014.
- [10] Karimi, M.A.; Kafi, M.; Arabian Journal of Chemistry 8, 812-820, 2011.
- [11] Rofouei, M.K.; Rezaei, A.; Masteri-Farahani, M.; Khani, H.; Analytical Methods 4, 959-966, 2012.
- [12] Tokalioglu, S.; Oymak, T.; Kartal, S.; Analytica Chimica Acta 511, 255-260, 2004.
- [13] Chen D.; Deng J.; Liang J.; Analytical Methods 5, 722-728, 2013.
- [14] Ashkenani, H.; Dadfarnia, S.; Haji Shabani, A.M.; Jaffari, A.A.; Behjat, A.; Journal of Hazardous Materials 161, 276-280, 2009.
- [15] Bakircioglu, D.; Environmental Science and Pollution Research 19, 2428-2437, 2012.

Removal, pre-concentration and determination of palladium from different environmental water samples using modified magnetic nanoparticles prior to flame atomic absorption spectrometry

Maryam Hamidi¹, Majid Ramezani^{2,*}

1.M.Sc. in chemistry, Department of Chemistry, Arak Branch, Islamic Azad University, Arak, Iran.

2. Associate Prof. of chemistry, Department of Chemistry, Arak Branch, Islamic Azad University, Arak, Iran.

Received: May 2017, Revised: July 2017, Accepted: January 2018

Abstract: In this study, a new sorbent based on dimethylglyoxim/sodium dodecyl sulfate - immobilized on TEOS-coated magnetic nanoparticles ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{SDS}/\text{DMG}$) was prepared as a simple, inexpensive, and fast method for pre-concentration and determination of trace amounts of palladium. In the proposed approach, the analytes retained on the sorbent are effectively eluted with thiourea- HCl solution and the absorbance of analyte was determined by flame atomic absorption spectrometry. The effects of different parameters on extraction efficiency such as effect of pH, extraction time, type and amount of eluent, and amount of absorbent phase were investigated and optimized by batch procedures. Under the optimum experimental conditions, the preconcentration factor, detection limit, linear range, and relative standard deviation (RSD) of palladium (II) ions were 250, $0.49 \mu\text{g l}^{-1}$, $125\text{-}3750 \mu\text{g l}^{-1}$, and 2.26 % (for $125 \mu\text{g l}^{-1}$, $n=6$), respectively. Finally, the method was successfully applied to the evaluation of Pd^{2+} in different environmental water samples.

Keywords: Palladium, Modified Magnetic nanoparticles, Flame atomic absorption spectrometry, water samples