

اندازه‌گیری پالادیم به روش میکرو استخراج فاز مایع جانشینی به کمک میکروقیف و همزن مغناطیسی و بهینه‌سازی به کمک طراحی پاسخ سطح

نگار احمدی^۱ و مجید رمضانی^{۲*}

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

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

دریافت: خرداد ۱۳۹۶، بازنگری: آبان ۱۳۹۶، پذیرش: آذر ۱۳۹۶

چکیده: در این پژوهش، یک روش ساده و مؤثر برای پیش‌تغلیظ و اندازه‌گیری یون پالادیم براساس جابه‌جایی با کمپلکس Cu(DDTC)_2 در نمونه‌های آبی ارائه شده است. این روش شامل دو مرحله است. برای به حداقل رساندن مزاحمت‌های یونی ابتدا Cu^{2+} با دی‌اتیل‌دی‌تیوکاربامات، برای تشکیل کمپلکس Cu(DDTC)_2 واکنش داده که با روش میکرو استخراج مایع-مایع پخشی با کمک میکروقیف و با استفاده از نرمال اکتانول (به‌عنوان حلال استخراج‌کننده) استخراج شد. در ادامه، برای تشکیل کمپلکس Pd^{2+} ، Pd(DDTC)_2 جایگزین Cu^{2+} در فاز آلی شده و سپس، غلظت آن با طیف‌سنجی جذب اتمی شعله اندازه‌گیری شد. عامل‌های مؤثر بر بازدهی استخراج با استفاده از روش باکس-بنکن بررسی و بهینه شدند. تحت شرایط بهینه، عامل تغلیظ، حد تشخیص و انحراف استاندارد نسبی ($n = 8$) به ترتیب برابر با $1.153 \mu\text{g l}^{-1}$ و 1.22 و 4.9% به‌دست آمد. درنهایت، این روش به‌خوبی توانست مقادیر ناچیز پالادیم را در نمونه‌های آبی اندازه‌گیری کند.

واژه‌های کلیدی: میکرو استخراج فاز مایع جانشینی؛ میکروقیف؛ پالادیم؛ طراحی پاسخ سطح؛ نمونه‌های آبی

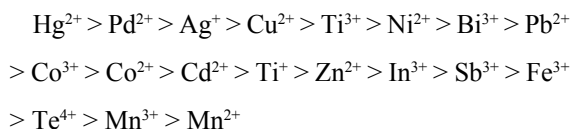
مقدمه

کاتیون‌های فلزی بر فرایندهای حیاتی جانوران، گیاهان و شرکت در ساختار آنزیم‌های متفاوت، اهمیت بررسی و اندازه‌گیری آن‌ها را دوچندان کرده است [۲ تا ۴]. با رشد صنعت و افزایش مصرف مواد شیمیایی ورود آن‌ها در آب، خاک، هوا و آلوده‌شدن محیط، احتمال رویارویی انسان با خطرهای ناشی از آن‌ها بیشتر شده است. از این‌رو، اندازه‌گیری این فلزها حتی در مقادیر میکروگرم بر لیتر هم حائز اهمیت است. اندازه‌گیری این فلزها نیاز به

امروزه اندازه‌گیری مقادیر ناچیز فلزهای سنگین در نمونه‌های محیطی از اهمیت زیادی برخوردار است. این فلزها بیشتر در گروه مواد سمی محیطی قرار دارند زیرا این‌گونه مواد در چرخه‌های غذایی وارد شده و سرعت تجزیه آن‌ها نیز خیلی کند است. این نکته را نیز باید خاطر نشان کرد که بسیاری از اندامگان‌ها برای ادامه حیات خود به مقادیر بسیار کم آنها نیاز دارند [۱]. مشخص شدن اثر

1. Organism

و Hg^{2+} افزون بر پالادیم امکان جدا کردن یون مس از DDTC و کمپلکس دادن با آن را خواهند داشت. تمایل یون‌های فلزی در تشکیل کمپلکس با DDTC بر طبق سری زیر است [۱۹]:



به عبارتی، لیگاند به‌طور کامل عمومی به یک لیگاند به‌طور نسبی انتخابی تبدیل می‌شود.

بخش تجربی

مواد و روش‌ها

محلول ۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر پالادیم با حل کردن مقدار مناسب از نمک پالادیم کلرید (خریداری شده از شرکت فلوکا) و محلول ۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر مس از حل کردن مقدار مناسب از نمک مس نترات (خریداری شده از شرکت مرک) تهیه شدند و سایر محلول‌ها با رقیق‌سازی متوالی آن‌ها به‌دست آمد. برای تشکیل کمپلکس مس، از عامل کمپلکس‌کننده سدیم دی‌اتیل‌دی‌تیوکاربامات (Na-DDTC) که از شرکت مرک خریداری شده، استفاده شد. همچنین، از نرمال اکتانول به‌عنوان حلال استخراجی استفاده شد.

دستگاه‌ها

pH محلول‌ها با دستگاه pH متر مدل مترام ۸۲۷-Lab مجهز به الکتروود شیشه‌ای ترکیبی، اندازه‌گیری شد. اندازه‌گیری جذب یون‌های پالادیوم با دستگاه طیف‌سنجی جذب اتمی شعله شیمادزو مدل AA-680، مجهز به سامانه اصلاح زمینه دوتریم و شعله هوا-استیلن با سرعت جریان 1 min^{-1} و لامپ کاتدی تو خالی پالادیم در طول موج 244.8 nm انجام شد.

روش کار

این روش شامل دو مرحله میکرو استخراج فاز مایع با

استفاده از روش‌های تجزیه‌ای مناسبی دارد. پالادیم به علت استفاده زیاد در صنایع متفاوت به راحتی وارد محیط‌زیست می‌شود. آلودگی‌های پالادیم، ابتدا در ذره‌های معلق در جو، گرد و خاک کنار جاده‌ها، خاک، گل‌ولای، آب و ... ظاهر [۵ تا ۱۱] و سپس، تجمع آن در موجودهای زنده به راه‌های متفاوت اتفاق می‌افتد. همه ترکیب‌های پالادیم سمیت بالایی دارند و سرطان‌زا هستند [۱۲ و ۱۳]. از این رو، اندازه‌گیری پالادیم در آنالیزهای محیطی از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. پیچیدگی بافت و سطح غلظتی کم این عنصر در صنایع (میکروگرم بر گرم) و نمونه‌های محیطی (نانوگرم بر گرم) اندازه‌گیری مستقیم این عنصر را با مشکل روبه‌رو کرده است. بنابراین، کاربرد روش‌های جداسازی و پیش‌تغلیظ لازم و مورد نیاز است [۱۴]. برای این منظور، روش‌های گوناگونی مانند پلیمرهای حک‌شده یونی (IIPs) [۱۵]، میکرو استخراج مایع-مایع [۱۶]، میکرو استخراج به کمک ماده فعال در سطح مبتنی بر زوج یون (IP-SAME) و اندازه‌گیری با پلاسمای جفت شده القایی (ICP-OE) [۱۷] به کار گرفته شده است که در این میان میکرو استخراج مایع-مایع پختی به دلیل حجم کم حلال آلی استخراج‌کننده و عامل تغلیظ بالا از توجه بیشتری برخوردار است [۱۸].

در کار پژوهشی حاضر، روش میکرو استخراج مایع-مایع پختی با استفاده از همزن مغناطیسی و میکروقیف برای استخراج مقادیر ناچیز پالادیم در نمونه‌های آب محیطی به کار گرفته شد. در این روش نیازی به حلال پخش‌کننده و سامانه دستگاه چرخان نیست و از آنجایی که در حجم زیادی از نمونه می‌توان استخراج را انجام داد؛ بنابراین، از عامل تغلیظ بالایی برخوردار است. در مرحله اول یون‌های مس با سدیم دی‌اتیل‌دی‌تیوکاربامات^۱ (Na-DDTC) برای تشکیل کمپلکس $Cu(DDTC)_2$ واکنش داده و این کمپلکس با فرایند استخراج مایع-مایع و با استفاده از نرمال اکتانول (به‌عنوان حلال استخراج‌کننده) استخراج شد. در ادامه، حلال اکتانول که دربرگیرنده $Cu(DDTC)_2$ بود، به نمونه حاوی پالادیم افزوده شد. در این حالت تنها یون‌های Ag^{+}

1. Natrium diethyldithiocarbamat 2. Metohm 3. Shimadzu

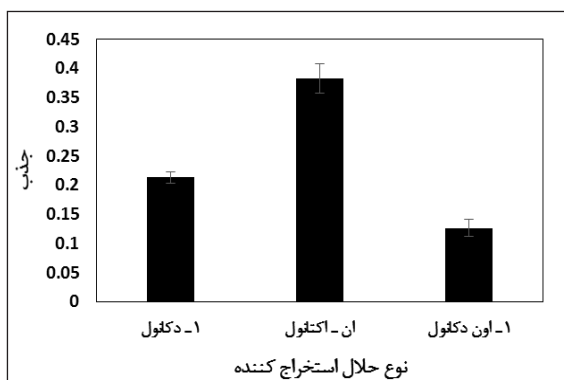
نهایی ۳۰۰ میکرولیتر رسید و در نهایت، برای اندازه‌گیری پالادیم، به دستگاه جذب اتمی شعله تزریق شد.

نتیجه‌ها و بحث

برای به‌دست آوردن بالاترین درصد بازیابی دانستن نقاط بهینه عامل‌های اثرگذار بر روند استخراج مهم است. از این‌رو، عامل‌های مؤثر مورد بررسی قرار گرفت و نقاط بهینه به‌دست آمد.

بهینه‌سازی نوع حلال استخراج‌کننده

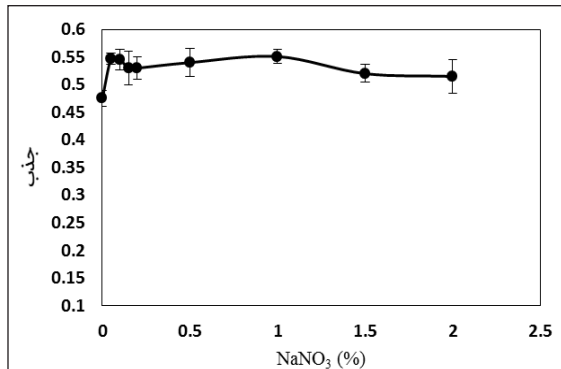
در این پژوهش، حلال استخراج‌کننده بایستی با دستگاه تجزیه‌ای سازگار باشد. همچنین، بایستی سبک‌تر از آب باشد تا هنگام جداسازی با دستگاه گریزان^۲ در سطح محلول جمع شود. بدین منظور، حلال‌هایی مانند نرمال-اکتانول، دکانول و اون دکانول مورد بررسی قرار گرفت. افزون بر حلال تولوئن که با دستگاه جذب اتمی شعله ناسازگار است، همچنین، حلال دو دکانول چون در دمای 20°C جامد می‌شود و شرایط کار را دشوار می‌سازد، مورد استفاده قرار نگرفت. با توجه به نتایج به‌دست آمده در شکل ۱، نرمال-اکتانول بیش‌ترین کارایی را در استخراج کمپلکس پالادیم داشته که این می‌تواند به دلیل سیالیت بیشتر اکتانول و در نتیجه پخش‌شدگی بیشتر آن در فاز آبی باشد.



شکل ۱ نمودار بررسی اثر نوع حلال بر جذب پالادیم (شرایط آزمایش: حجم فاز آلی حاوی $\text{Cu}(\text{DDTC})_2$: ۲۰۰ میکرولیتر، $\text{pH} = 1$ ، زمان استخراج: ۵ دقیقه)

استفاده از میکروقیف است. در مرحله اول، یون‌های مس با دی‌اتیل‌دی‌تیوکاربامات برای تشکیل کمپلکس $\text{Cu}(\text{DDTC})_2$ واکنش می‌دهد. برای این منظور، درون ظرف شیشه‌ای استخراج (استوانه‌ای با قطر داخلی ۲۸ mm و ارتفاع ۱۳ cm)، ۲٫۵ میلی‌لیتر از محلول یون مس غلظت ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر و حدود ۴۶ میلی‌لیتر آب مقطر ریخته و pH محلول با کلریدریک اسید ۰٫۱ مولار برابر با ۳ تنظیم شد. سپس، حجم نهایی محلول به ۵۰ میلی‌لیتر رسانده شد. پس از آن، یک میلی‌لیتر از Na-DDTC با غلظت 10^{-2} مولار به محلول افزوده و در حالی که با همزن مغناطیسی با دور پایین هم‌زده می‌شد تا گرداب^۱ کوچکی ایجاد شود، ۳۰۰ میکرولیتر نرمال-اکتانول به سطح محلول تزریق شد. در ادامه میکروقیف روی ظرف استخراج قرار داده شد. سپس، برای برقراری سطح تماس حلال با فاز آلی به مدت ۵ دقیقه با سرعت ۱۲۰۰ دور بر دقیقه هم‌زده شد. سپس، محلول به مدت ۱۰ دقیقه ساکن شد تا ذره‌های فاز آلی به یکدیگر ملحق و در بالای محلول جمع شوند. سپس، با سرنگ و از طریق درپوش لاستیکی نگه‌دارنده میکروقیف، آب مقطر تزریق شد تا تمام حلال استخراج‌کننده حاوی کمپلکس $\text{Cu}(\text{DDTC})_2$ به سمت بالا هدایت و در لوله میکروقیف جمع و در ادامه، با میکروسرنگ جمع‌آوری شود. این حلال آلی حاوی $\text{Cu}(\text{DDTC})_2$ به‌عنوان حلال آلی و عامل استخراج‌کننده پالادیم مورد استفاده قرار گرفت. برای فرایند میکرو استخراج پالادیم، درون ظرف استخراج، یک میلی‌لیتر از محلول پالادیم ۵ میلی‌گرم بر لیتر و حدود ۴۶ میلی‌لیتر آب مقطر افزوده و با استفاده از کلریدریک اسید ۲ مولار، pH محلول برابر با ۱ تنظیم و با آب مقطر به حجم ۵۰ میلی‌لیتر رسانده شد. در ادامه، در حالی که ظرف استخراج روی همزن مغناطیسی قرار داشت، ۲۰۰ میکرولیتر از $\text{Cu}(\text{DDTC})_2$ به سطح محلول افزوده و با سرعت ۱۲۰۰ دور بر دقیقه به مدت ۷ دقیقه هم‌زده شد. در این مرحله، یون‌های Pd^{2+} با یون‌های Cu^{2+} در کمپلکس $\text{Cu}(\text{DDTC})_2$ جابه‌جا شده و پس از آن مانند مرحله پیش فاز استخراجی درون ویال پلاستیکی جمع‌آوری و با متانول به حجم

1. Vortex 2. Centrifuge



شکل ۳ بررسی اثر درصد نمک بر جذب پالادیم،
شرایط آزمایش: حجم فاز آلی حاوی $\text{Cu}(\text{DDTC})_2$: ۲۰۰ میکرولیتر،
pH = ۱، زمان استخراج: ۵ دقیقه

بهینه‌سازی شرایط آزمایش چند متغیره

برای بررسی اثر متقابل عامل‌ها و تعیین نقطه بهینه عامل‌ها، چندین آزمایش با مقادیر متفاوت این عامل‌ها و برپایه طراحی آزمایش، انجام شد. در این پژوهش، با اجرای طرح باکس-به نکن، اثرات متقابل چهار عامل اصلی pH، حجم لیگاند، حجم حلال استخراج‌کننده و زمان استخراج بررسی شد. در این طرح تعداد آزمایش‌ها از معادله ۱ به دست آمد.

$$N = 2K(K-1) + C \quad (1)$$

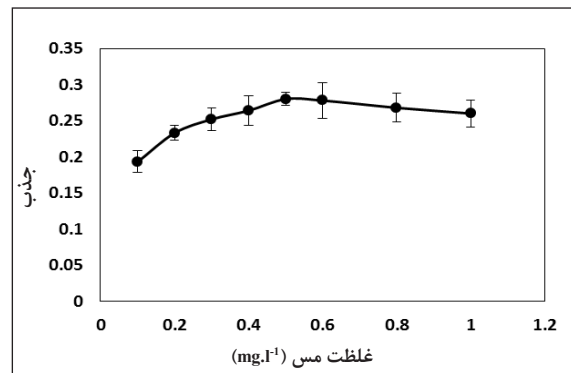
که در آن K تعداد عامل‌های اصلی و C تعداد تکرار نقطه مرکزی است. بر پایه معادله ۱، با داشتن ۴ عامل اصلی و ۳ بار تکرار نقطه مرکزی، تعداد آزمایش‌ها برابر با ۲۷ است. جدول ۱ سطح بالا و پایین این عامل‌ها را نشان می‌دهد.

جدول ۱ سطوح متفاوت عامل‌های اصلی در طراحی باکس-به نکن

عامل	سطح کم	سطح زیاد
pH	۱	۸
Time	۱	۷
V_{Octanol}	۲۵	۱۷۵
$V_{\text{Cu}(\text{DDTC})_2}$	۱۰۰	۳۰۰

بهینه‌سازی غلظت مس برای به دست آوردن $\text{Cu}(\text{DDTC})_2$

به منظور به دست آوردن بهترین غلظت مس برای بیش‌ترین استخراج پالادیم، تمام عامل‌ها ثابت نگه‌داشته شد و اثر غلظت مس مورد بررسی قرار گرفت. همان‌طور که در شکل ۲ نشان داده شده است، در غلظت ۰.۵ میلی‌گرم بر لیتر از مس، جذب پالادیم به بیشینه می‌رسد (به دلیل تشکیل کامل کمپلکس $\text{Cu}(\text{DDTC})_2$ و در غلظت بیشتر، به تقریب جذب ثابت است. بنابراین، مقدار ۰.۵ گرم بر لیتر از یون مس برای ادامه بررسی مورد استفاده قرار گرفت.



شکل ۲ نمودار بررسی اثر غلظت مس بر جذب پالادیم
شرایط آزمایش: حجم فاز آلی حاوی $\text{Cu}(\text{DDTC})_2$: ۱۰۰ میکرولیتر،
pH = ۱، زمان استخراج: ۵ دقیقه

بررسی اثر نمک

برای بررسی اثر نمک بر بازده استخراج پالادیم، از نمک سدیم نیترات ۱۰٪ W/V استفاده شد. در این پژوهش، غلظت‌های متفاوت از این نمک تهیه و به محلول آبی پالادیم ۰.۱ میلی‌گرم بر لیتر افزوده و در ادامه استخراج انجام شد. بر پایه شکل ۳، با افزودن مقدار ۰.۵٪ از نمک مقداری افزایش در جذب دیده شده و به عبارتی باعث بهبود فرایند جذب شد که می‌توان این پدیده را به فرایند استخراج با نمک نسبت داد. در ادامه، افزایش بیشتر تا مقدار ۲٪ از نمک، به تقریب جذب ثابت بود.

بر پایه گستره انتخابی بالا، پاسخ‌های به‌دست آمده برای جدول ۲ نشان داده شده‌اند. آزمایش‌های طراحی شده برحسب سیگنال تجزیه‌ای جذب، در

جدول ۲ طرح باکس- به نکن با ۴ عامل و ۳ بار تکرار نقطه مرکزی برای روش پیشنهادی

RunOrder	pH	Ext. Time (min)	V _{Octanol} (μl)	V _{Cu(DDTC)₂} (μl)	Absorbance
۱	۱٫۰	۱٫۰	۱۰۰	۲۰۰	۰٫۲۵۶
۲	۸٫۰	۱٫۰	۱۰۰	۲۰۰	۰٫۱۱۲
۳	۱٫۰	۷٫۰	۱۰۰	۲۰۰	۰٫۳۷۳
۴	۸٫۰	۷٫۰	۱۰۰	۲۰۰	۰٫۱۳۲
۵	۴٫۵	۴٫۰	۲۵	۱۰۰	۰٫۲۰۰
۶	۴٫۵	۴٫۰	۱۷۵	۱۰۰	۰٫۲۰۰
۷	۴٫۵	۴٫۰	۲۵	۳۰۰	۰٫۳۰۲
۸	۴٫۵	۴٫۰	۱۷۵	۳۰۰	۰٫۲۱۱
۹	۱٫۰	۴٫۰	۱۰۰	۱۰۰	۰٫۳۹۲
۱۰	۸٫۰	۴٫۰	۱۰۰	۱۰۰	۰٫۱۰۳
۱۱	۱٫۰	۴٫۰	۱۰۰	۳۰۰	۰٫۲۳۹
۱۲	۸٫۰	۴٫۰	۱۰۰	۳۰۰	۰٫۱۰۹
۱۳	۴٫۵	۱٫۰	۲۵	۲۰۰	۰٫۱۶۲
۱۴	۴٫۵	۷٫۰	۲۵	۲۰۰	۰٫۳۱۹
۱۵	۴٫۵	۱٫۰	۱۷۵	۲۰۰	۰٫۱۸۱
۱۶	۴٫۵	۷٫۰	۱۷۵	۲۰۰	۰٫۲۶۱
۱۷	۱٫۰	۴٫۰	۲۵	۲۰۰	۰٫۴۷۲
۱۸	۸٫۰	۴٫۰	۲۵	۲۰۰	۰٫۱۱۷
۱۹	۱٫۰	۴٫۰	۱۷۵	۲۰۰	۰٫۲۴۹
۲۰	۸٫۰	۴٫۰	۱۷۵	۲۰۰	۰٫۱۲۵
۲۱	۴٫۵	۱٫۰	۱۰۰	۱۰۰	۰٫۱۸۳
۲۲	۴٫۵	۷٫۰	۱۰۰	۱۰۰	۰٫۲۱۵
۲۳	۴٫۵	۱٫۰	۱۰۰	۳۰۰	۰٫۱۸۷
۲۴	۴٫۵	۷٫۰	۱۰۰	۳۰۰	۰٫۳۰۴
۲۵	۴٫۵	۴٫۰	۱۰۰	۲۰۰	۰٫۳۳۰
۲۶	۴٫۵	۴٫۰	۱۰۰	۲۰۰	۰٫۳۱۳
۲۷	۴٫۵	۴٫۰	۱۰۰	۲۰۰	۰٫۳۲۵

معادله ریاضی

$$V_{\text{Octanol}} = 25 \mu\text{l} \text{ و } V_{\text{Cu(DDTC)}_2} = 200 \mu\text{l} \text{ به دست آمد.}$$

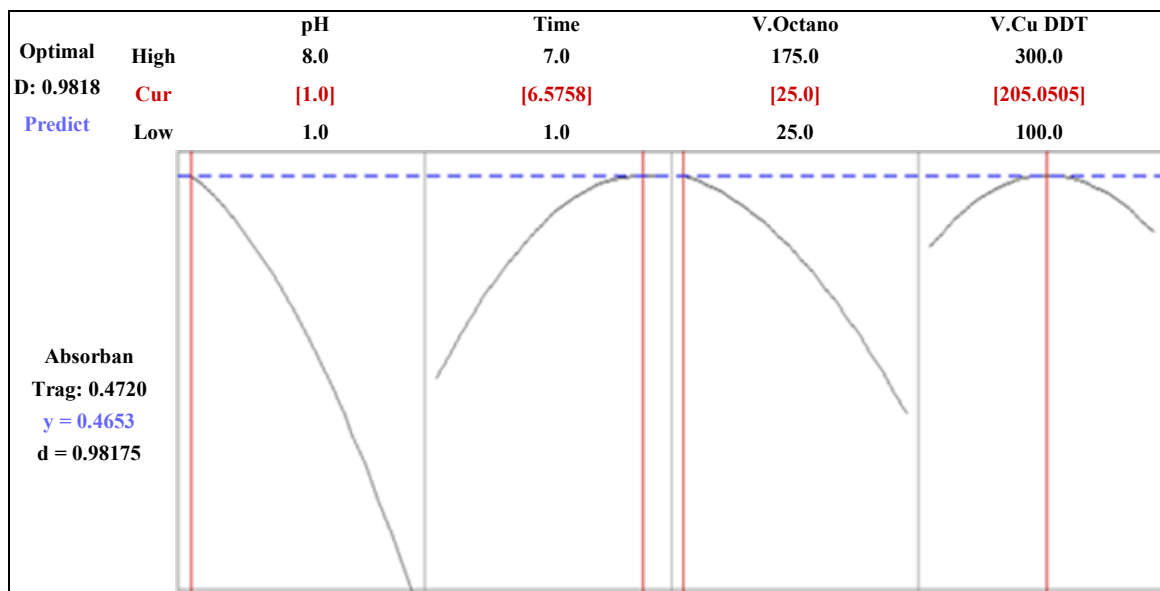
معادله ریاضی که این مدل از آن پیروی می‌کند و با آن می‌توان بهترین شرایط را به دست آورد، به صورت زیر است:

آنالیز واریانس (ANOVA)¹

جدول ۳ آنالیز واریانس بررسی طراحی آزمایش را نشان می‌دهد. باتوجه به این جدول، مقدار P برای مدل، ۰/۰۰ است. بنابراین، مدل ارائه شده معنی دار است. از طرفی، مقادیر P برای سه عامل pH، زمان استخراج، V_{Octanol} ، در فرم خطی آن کوچکتر از ۰/۰۵ است، پس معنی دار است. اگر چه مقدار P برای $V_{\text{Cu(DDTC)}_2}$ کمی بزرگتر از ۰/۰۵ است ولی عامل تأثیرگذاری در استخراج است، پس این عامل حذف نشد. در ادامه، مشاهده می‌شود که برهم کنش‌های دوتایی $\text{pH} \times \text{pH}$ ، $\text{Time} \times \text{Time}$ ، $\text{pH} \times \text{Time}$ ، $V_{\text{Cu(DDTC)}_2} \times V_{\text{Cu(DDTC)}_2}$ ، $V_{\text{Octanol}} \times V_{\text{Octanol}}$ ، $\text{pH} \times V_{\text{Octanol}}$ دارای مقدار P کوچکتر از ۰/۰۵ است، پس معنی دار است.

$$\begin{aligned} \text{Absorbance} = & 0.088 - 0.281 \text{ pH} + 0.645 \text{ Time} + \\ & 0.000878 V_{\text{Octanol}} + 0.01793 V_{\text{Cu(DDTC)}_2} - 0.042 \text{ pH} \times \text{pH} \\ & - 0.00565 \text{ Time} \times \text{Time} - 0.00007 V_{\text{Octanol}} \times V_{\text{Octanol}} - \\ & 0.00006 V_{\text{Cu(DDTC)}_2} \times V_{\text{Cu(DDTC)}_2} - 0.023 \text{ pH} \times \text{Time} \\ & + 0.00022 \text{ pH} \times V_{\text{Octanol}} + 0.000114 \text{ pH} \times V_{\text{Cu(DDTC)}_2} - \\ & 0.000086 \text{ Time} \times V_{\text{Octanol}} + 0.00007 \text{ Time} \times V_{\text{Cu(DDTC)}_2} - \\ & 0.00003 V_{\text{Octanol}} \times V_{\text{Cu(DDTC)}_2} \end{aligned}$$

شکل ۴ نمودار شرایط بهینه را نشان می‌دهد. براساس معادله بالا، بهترین شرایط آزمایش در $\text{pH} = 1$ ، $\text{Time} = 7 \text{ min}$ ،



شکل ۴ نمودار شرایط بهینه به دست آمده از طراحی باکس - به نکت

جدول ۳ آنالیز واریانس مربوط به جذب پالادیم

Source	DF	Adj S	Adj MS	F	P
Model	۱۴	۰٫۲۲۴۵۸۳	۰٫۱۶۰۴۲	۱۰٫۷۹	۰٫۰۰۰
Linear	۴	۰٫۱۷۰۱۷۷	۰٫۰۴۲۵۴۴	۲۸٫۶۲	۰٫۰۰۰
pH	۱	۰٫۱۳۷۱۷۴	۰٫۱۳۷۱۷۴	۹۲٫۲۹	۰٫۰۰۰
Time	۱	۰٫۰۲۲۷۹۴	۰٫۰۲۲۷۹۴	۱۵٫۳۳	۰٫۰۰۲
V _{Octanol}	۱	۰٫۰۰۹۹۱۹	۰٫۰۰۹۹۱۹	۶٫۶۷	۰٫۰۲۴
V _{Cu(DDTC)2}	۱	۰٫۰۰۰۲۹۰	۰٫۰۰۰۲۹۰	۰٫۲۰	۰٫۶۶۷
Square	۴	۰٫۰۲۷۰۳۵	۰٫۰۰۶۷۵۹	۴٫۵۵	۰٫۰۱۸
pH×pH	۱	۰٫۱۴۲۱۴	۰٫۱۴۲۱۴	۹٫۵۶	۰٫۰۰۹
Time×Time	۱	۰٫۰۱۳۸۰۴	۰٫۰۱۳۸۰۴	۹٫۲۹	۰٫۰۱۰
V _{Octanol} ×V _{Octanol}	۱	۰٫۰۰۷۱۵۴	۰٫۰۰۷۱۵۴	۴٫۸۱	۰٫۰۴۹
V _{Cu(DDTC)2} ×V _{Cu(DDTC)2}	۱	۰٫۰۱۶۶۵۱	۰٫۰۱۶۶۵۱	۱۱٫۲۰	۰٫۰۰۶
2-Way Interaction	۶	۰٫۰۲۷۳۷۱	۰٫۰۰۴۵۶۲	۳٫۰۷	۰٫۰۴۷
pH×Time	۱	۰٫۰۰۲۳۵۲	۰٫۰۰۲۳۵۲	۱٫۵۸	۰٫۲۳۲
pH×V _{Octanol}	۱	۰٫۰۱۳۳۴۰	۰٫۰۱۳۳۴۰	۸٫۹۷	۰٫۰۱۱
pH×V _{Cu(DDTC)2}	۱	۰٫۰۰۶۳۲۰	۰٫۰۰۶۳۲۰	۴٫۲۵	۰٫۰۶۲
Time×V _{Octanol}	۱	۰٫۰۰۱۴۸۲	۰٫۰۰۱۴۸۲	۱٫۰۰	۰٫۳۳۸
Time×V _{Cu(DDTC)2}	۱	۰٫۰۰۱۸۰۶	۰٫۰۰۱۸۰۶	۱٫۲۲	۰٫۲۹۲
V _{Octanol} ×V _{Cu(DDTC)2}	۱	۰٫۰۰۲۰۷۰	۰٫۰۰۲۰۷۰	۱٫۳۹	۰٫۲۶۱
Error	۱۲	۰٫۰۱۷۸۳۷	۰٫۰۰۱۴۸۶		
Lack-of-Fit	۱۰	۰٫۰۱۷۶۸۴	۰٫۰۰۱۷۶۸	۲۳٫۱۷	۰٫۴۲
Pure Error	۲	۰٫۰۰۰۱۵۳	۰٫۰۰۰۰۷۶		
Total	۲۶	۰٫۲۴۲۴۲۰			

نمودار سه بعدی و بررسی اثر عامل‌های متفاوت در این نمودارها اثر تغییرات دو عامل بر جذب، در حالی که دو عامل دیگر در مقدار حد وسط ثابت هستند، به صورت سه بعدی نشان داده شده است. در شکل ۵- الف، کاهش pH در تشکیل مؤثرتر کمپلکس Pd(DDTC)₂ تأثیر مثبت دارد و در عین حال افزایش زمان استخراج نیز در استخراج هرچه بیشتر این گونه کمپلکس که حالا آب‌گریز شده است، مؤثر است. این در حالی است که دو عامل دیگر (حجم حلال استخراجی و زمان استخراج) در مقدار حد وسط قرار دارد.

در شکل ۵- ج، افزایش زمان استخراج و همچنین، کاهش حلال استخراج‌کننده (Octanol) در استخراج هرچه بیشتر کمپلکس Pd(DDTC)₂، که حالا آب‌گریز شده است، مؤثر است. دو عامل دیگر (pH و حجم Cu(DDTC)₂) در مقدار حد وسط قرار دارد.

نمودار سه بعدی و بررسی اثر عامل‌های متفاوت در این نمودارها اثر تغییرات دو عامل بر جذب، در حالی که دو عامل دیگر در مقدار حد وسط ثابت هستند، به صورت سه بعدی نشان داده شده است. در شکل ۵- الف، کاهش pH در تشکیل مؤثرتر کمپلکس Pd(DDTC)₂ تأثیر مثبت دارد و در عین حال افزایش زمان استخراج نیز در استخراج هرچه بیشتر این گونه کمپلکس که حالا آب‌گریز شده است، مؤثر است. این در حالی است که دو عامل دیگر (حجم حلال استخراجی و حجم Cu(DDTC)₂) در مقدار حد وسط قرار دارد. در شکل ۵- ب، کاهش pH باعث تشکیل بیشتر کمپلکس

بررسی اثر مزاحمت‌ها در استخراج و اندازه‌گیری پالادیم
یون مزاحم به یونی گفته می‌شود که باعث تغییر بیش از ۵٪
در کارایی استخراج شود. برای بررسی اثر مزاحمت سایر یون‌ها
در استخراج پالادیم، به محلول‌های نمونه غلظت‌های مشخصی
از یون‌های مزاحم افزوده و بر پایه روش ارائه‌شده استخراج انجام
شد. براساس سری ارائه‌شده در مقدمه [۱۹] و نتایج به‌دست آمده
در جدول ۴، بیشتر یون‌های بررسی‌شده مزاحمت قابل توجهی
برای استخراج و اندازه‌گیری یون پالادیم نداشته و تنها یون‌های
 Hg^{2+} و Ag^+ بیش‌ترین اثر مزاحمت را داشتند.

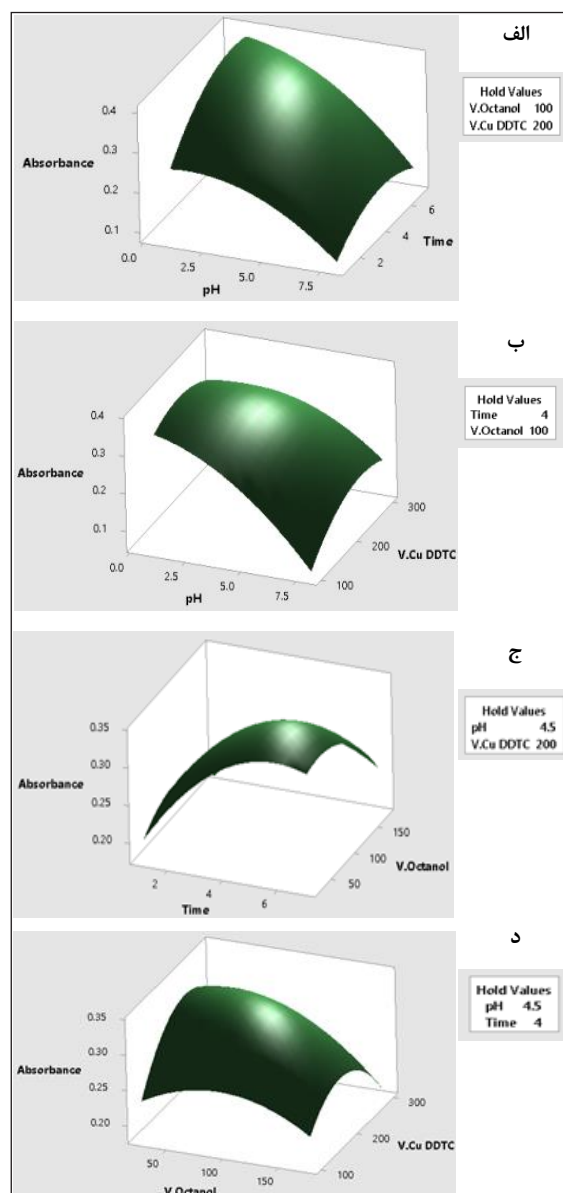
جدول ۴ اثر یون‌های مزاحم در استخراج پالادیم بر اساس روش پیشنهادی.
همه بررسی‌ها در شرایط بهینه و در حضور ۱۰۰ میکروگرم بر لیتر از یون
پالادیم انجام شد

یون	Ions/ Pd^{2+}	درصد استخراج پالادیم (%)
Hg^{2+}	۱۰	۹۹٫۸
Ag^+	۲۰	۹۹٫۰
Ni^{2+}	۱۰۰	۹۸٫۶
Pb^{2+}	۲۰۰	۹۹٫۸
Co^{2+}	۲۰۰	۹۹٫۳
Cd^{2+}	۱۰۰	۹۸٫۶
Zn^{2+}	۱۰۰	۹۸٫۵
Cu^{2+}	۱۰۰	۹۸٫۹

ارقام شایستگی روش

جدول ۵، برخی از عامل‌های تجزیه‌ای روش از قبیل
عامل تغلیظ، حد تشخیص، انحراف استاندارد نسبی و ضریب
همبستگی، را نشان می‌دهد. برای رسم منحنی کالیبره‌شدن،
محلول‌هایی با غلظت‌های متفاوت پالادیم تهیه و با روش
گفته‌شده در شرایط بهینه، مورد استخراج و اندازه‌گیری قرار
گرفتند. عامل تغلیظ از تقسیم کردن شیب خط کالیبره‌شدن

در شکل ۵-د، کاهش حجم حلال استخراج‌کننده (Octanol)
و همچنین، حجم میانه از $Cu(DDTC)_2$ در استخراج مؤثرتر
کمپلکس $Pd(DDTC)_2$ تأثیر مثبت دارد. دو عامل دیگر (pH
و زمان استخراج) در مقدار حد وسط قرار دارد.



شکل ۵ نمودار سه‌بعدی جذب در مقابل تغییرات زمان استخراج و (الف)
pH، تغییرات pH و $V_{Cu(DDTC)_2}$ ، (ج) تغییرات زمان و $V_{Octanol}$ و تغییرات
 $V_{Cu(DDTC)_2}$ و $V_{Octanol}$ (د)

مقایسه کارایی روش پیشنهادی با تعدادی از روش‌های قبلی مقایسه روش پیشنهادی با دیگر روش‌های گزارش شده با استفاده از روش جذب اتمی با شعله و کوره گرافیتی برای جداسازی و اندازه‌گیری پالادیم در جدول ۶ نشان داده شده است. همان‌طور که از داده‌ها مشاهده می‌شود، روش پیشنهادی دارای حد تشخیص کم و عامل تغلیظ خوب است. که بهتر و یا قابل مقایسه با سایر روش‌های ارائه شده است. نتایج به روشنی نشان می‌دهد که روش ارائه شده، روشی تکرارپذیر، سریع و ساده است که می‌تواند برای پیش‌تغلیظ و اندازه‌گیری مقادیر ناچیز پالادیم در نمونه‌های آبی به کار برده شود.

پس از استخراج به شیب خط کالیبره شدن پیش از استخراج به دست آمد. حد تشخیص از طریق رابطه S_b/m (که در آن S_b انحراف استاندارد شاهد و m شیب خط کالیبره شدن پس از استخراج است) به دست آمد.

جدول ۵ ارقام شایستگی روش پیشنهادی برای استخراج پالادیم

مقادیر تجزیه‌ای	عامل
۵-۲۰۰	گستره خطی (میکروگرم بر لیتر)
۱۵۳	عامل تغلیظ
۱,۲۲	حد تشخیص (میکروگرم بر لیتر)
۴,۹۰	انحراف استاندارد نسبی (n=۸) (%)
۰,۹۹۷۱	ضریب همبستگی R^2
$Y = 0.02x + 0.45$	معادله خط پیش از استخراج
$Y = 3.0671x + 0.108$	معادله خط پس از استخراج

جدول ۶ مقایسه ویژگی‌های تجزیه‌ای روش پیشنهادی با تعدادی از روش‌های ارائه شده به روش جذب اتمی شعله و کوره گرافیتی

مرجع	انحراف استاندارد نسبی (%)	حد تشخیص (میکروگرم بر لیتر)	عامل تغلیظ	نام روش
[۱۶]	۴,۲	۰,۰۰۷	۳۵۰	میکرو استخراج مایع-مایع پخشی
[۱۹]	۴,۵	۷,۶	۹۶	میکرو استخراج مایع-مایع پخشی بر اساس جایگزینی
[۲۰]	۲,۶۴	۰,۹۴	۱۵۶	میکرو استخراج مایع-مایع پخشی به کمک هوادهی و امواج فراصوت در لوله
[۲۱]	۳,۷	۰,۲	۳۱۶	میکرو استخراج مایع-مایع پخشی بر اساس جابه‌جایی و انجماد قطره آلی شناور
[۲۲]	۲,۱	۰,۶	۱۰۵	میکرو استخراج مایع-مایع پخشی مبتنی بر انجماد قطره آلی شناور و کمک امواج فراصوت
-	۴,۹	۱,۲۲	۱۵۳	روش پیشنهادی

اندازه‌گیری مقدار پالادیم در نمونه‌های حقیقی

روش پیشنهادی، برای تغلیظ، جداسازی و اندازه‌گیری Pd^{2+} در چندین نمونه آب (آب چشمه، آب سامانه لوله‌کشی شهر اراک، آب چاه و آب معدنی گهر) به کار گرفته شد. برای تأیید

درستی روش پیشنهادی، به داخل این نمونه‌ها یون Pd^{2+} با مقادیر متفاوت تزریق و عمل استخراج انجام شد. نتایج نشان می‌دهد که استخراج پالادیم از بافت‌های متفاوت آبی با موفقیت انجام می‌شود. جدول ۷ نتایج این بررسی را نشان می‌دهد.

جدول ۷ اندازه‌گیری مقدار پالادیم در نمونه‌های حقیقی

نمونه	Pd^{2+} افزوده شده ($\mu g l^{-1}$)	Pd^{2+} یافت شده ($\mu g l^{-1}$)	باز یافت (%)
آب چاه	۰٫۰۰	مشاهده نشد	-
	۰٫۰۵	۰٫۰۵۱	۹۹٫۹۸
	۰٫۱۰	۰٫۰۹۹۴	۹۹٫۹۹
آب چشمه سراب عباس آباد شازند	۰٫۰۰	مشاهده نشد	-
	۰٫۰۵	۰٫۴۹۲	۱۰٫۸
	۰٫۱۰	۱٫۰۰۴	۱۰۹٫۰۴
آب معدنی گهر	۰٫۰۰	مشاهده نشد	-
	۰٫۰۵	۰٫۰۴۵	۹۹٫۹۰
	۰٫۱۰	۰٫۱۰۲۳	۱۰۰٫۰۲
آب سامانه لوله‌کشی شهری اراک	۰٫۰۰	مشاهده نشد	-
	۰٫۰۵	۰٫۰۴۹۹	۹۹٫۹۹
	۰٫۱۰	۰٫۱۰۰	۱۰۰٫۰۰

نتیجه‌گیری

اندازه‌گیری یونهای پالادیم در محیط آبی و استفاده از سامانه میکرو استخراج مایع-مایع براساس میکروقیف، مزایای زیادی از قبیل عامل تغلیظ به‌طور نسبی خوب، حساسیت بالا، عملیات آسان، هزینه کم و ایمنی بالا را دارا است. در این روش، برای بهینه‌سازی عاملهای مؤثر از روش تک‌عاملی و در ادامه، از روش چند متغیره (باکس-به نکن) استفاده شد. بیش‌ترین تأثیر به‌ترتیب مربوط به حجم حلال استخراجی، pH و غلظت لیگاند بود. همچنین، استفاده از لیگاند $Cu(DDTC)_2$ به‌دلیل غلبه پالادیم در رقابت با سایر کاتیون‌ها در جانشینی با Cu^{2+} باعث حذف بسیاری از عوامل مزاحم در استخراج شد.

مراجع

- [1] Singh, R.; Gautam, N.; Mishra, A.; Gupta, R.; Indian J Pharmacol. 43(3), 246-253, 2011.
- [2] Arthur, C.L.; Pawliszyn, N.; Analytical Chemistry 64, 1960-1966, 1992.
- [3] Sorouraddin, M.H.; Khoshmaram, L.; Journal of Chinese Chemistry Society 57, 1346-1352, 2010.
- [4] Jiang, H.; Qin, Y.; Hu, B.; Talanta 74, 1160-1165, 2008.
- [5] Tilch, J.; Schuster, M.; Schwarzer, M.J.; Analytical Chemistry 376, 450-453, 2000.
- [6] Boch, K.; Schuster, M.M.; Risse, G.; Schwazer, M.; Analytical Chemistry Acta 459, 257-265, 2002.
- [7] Kovacheva, P.; Djingova, R.; Analytical Chemistry Acta 464, 7-13, 2002.
- [8] Lesniewska, B.A.; Godlewska-Zylkiewicz, B.; Bocca, B.; Caimi, S.; Caroli, S.; Hulanicki, A.; Science of the Total Environment 321, 93-104, 2004.
- [9] Patel, K.S.; Sharma, P.C.; Analytical Chemistry 367, 738-741, 2000.
- [10] Ravindra, K.; Benes, L.; Van Grieken,

- R.; Science of the Total Environment 318, 1-43, 2004.
- [11] Ely, J.C.; Neal, C.R.; Kulpa, C.F.; Schneegurt, M.A.; Seidler, J.A.; Jain, J.C.; Environmental Science & Technology 35, 3816-3822, 2001.
- [12] Merget, R.; Rosner, G.; Science of the Total Environment 270, 165-173, 2001.
- [13] Ravindra, K.; Bencs, L.; Science of the Total Environment 318, 1-43, 2004.
- [14] Cidu, R.; Fanfani, L.; Shand, P.; Edmunds, W.M.; Van`tdack, L.; Gijbels, R.; Analytical Chemistry Acta 296, 295-304, 1994.
- [15] Daniel, S.; Parveen, R.S.; Prasada Rao, T.; Analytical Chemistry Acta 570, 79- 87, 2006.
- [16] Shamsipur, M.; Ramezani, M.; Sadeghi, M.; Microchemistry Acta 166, 235-242, 2009.
- [17] Yamini, Y.; Moradi, M.; Tahmasebi, E.; Analytical Chemistry Acta 728, 26-30, 2012.
- [18] Rezaee, M.; Assadi, Y.; Milani Hosseini, M.R.; Aghaee, E.; Ahrnadi, F.; Berijani, S. J.; Chromatography A 1116, 1-9, 2006.
- [19] Liang, P.; Zhao, E.; Microchemistry Acta 174, 153-158, 2011.
- [20] Heydari, F.; Ramezani, M.; Separation Science and Technology 52, 1643- 1651, 2017.
- [21] Ghanbarian, M.; Afzali, D.; Mostafavi, A.; Fathirad, F.; Journal of AOAC International 96, 880-886, 2013.
- [22] Mohamadi, M., Mostafavi, A.; Talanta 81, 309- 313, 2010.

Determination of palladium based on micro-funnel and magnetic stirring assisted displacement liquid-phase microextraction method and optimization using response surface methodology

Negar Ahmadi¹, Majid Ramezani^{2,*}

1. M.Sc. in Chemistry, Department of Chemistry, Arak Branch, Islamic Azad University, Arak, Iran.
2. Associate Prof. in Chemistry, Department of Chemistry, Arak Branch, Islamic Azad University, Arak, Iran.

Received: June 2017, Revised: November 2017, Accepted: December 2017

Abstract: In this research, a simple and effective method was developed for pre-concentration and determination of palladium ion, based on displacement with Cu(DDTC)_2 complex in aqueous samples. This method involves two steps. First, Cu^{2+} reacts with diethyldithiocarbamate to form Cu(DDTC)_2 complex, which is extracted by microfunnel-supported liquid phase microextraction method using n-octanol as extraction solvent. Next, Cu^{2+} was replaced with Pd^{2+} to form Pd(DDTC)_2 in the organic phase and then was measured using flame atomic absorption spectrometry. In order to optimize effective parameters, Box-Behnken design methods were used. Under optimized conditions, enhancement factor (EF), limit of detection (LOD), and relative standard deviation (RSD) (n=8) were obtained 153, 1.22 $\mu\text{g.l}^{-1}$ and 4.9%, respectively. Finally, this method was successfully used to determine Pd in water samples.

Keywords: Displacement Liquid-phase microextraction, Micro-funnel, Palladium, Response Surface Design, Water Samples