

دانشگاه محقق اردبیلی

دانشکده علوم

گزارش پایانی طرح پژوهشی

عنوان:

اندازه گیری پالادیم بروش اسپکتروفوتومتری پس از استخراج در محیط مایع
یونی ۱-هگزیل-۳-متیل ایمیدازولیوم هگزا فلورو فسفات

پژوهشگر:

حبیب اله اسکندری

ماه و سال

بهمن ۱۳۸۸

بسمه تعالی

نام خانوادگی: اسکندری	نام: حبیب اله	
عنوان طرح پژوهشی به فارسی: اندازه گیری پالادیم بروش اسپکتروفوتومتری پس از استخراج در محیط مایع یونی ۱-هگزیل-۳-متیل ایمیدازولیوم هگزا فلورو فسفات		
عنوان طرح پژوهشی به لاتین: Spectrophotometric Determination of Palladium after Extraction into 1-Hexyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate Ionic Liquid		
دانشگاه: محقق اردبیلی	دانشکده: علوم	گروه: شیمی
تاریخ آغاز طرح: ۱۳۸۷/۹/۶	تاریخ خاتمه طرح: ۱۳۸۸/۱۱/۲۷	تعداد صفحه: ۳۱
کلید واژه ها: پالادیم، اسپکتروفوتومتری، ۱-هگزیل-۳-متیل ایمیدازولیوم هگزا فلورو فسفات		
چکیده:		
<p>یک روش استخراج-اسپکتروفوتومتری جدید برای اندازه گیری پالادیم با مقادیر بسیار ناچیز ارائه شده است. یک روش سنتز در محلول بمنظور تهیه فاز پراکنده شده مایع یونی (۱-هگزیل-۳-متیل ایمیدازولیوم هگزا فلورو فسفات) بعنوان استخراجگر مورد استفاده قرار گرفت. سرعت استخراج این روش بدلیل سطح وسیع فاز مایع یونی ایجاد شده افزایش می یابد. میزان تغلیظ قابل ملاحظه دیگر مزیت روش است. پالادیم با استفاده از ۱- (۲-پیریدیل آزو)-۲-نفتول استخراج شد و در فاز استخراج ایجاد رنگ سبز نمود. حد تشخیص و درصد انحراف استاندارد نسبی بترتیب ۰/۳ نانوگرم در میلی لیتر و ۴/۱-۲/۳ بوده است. اثر یون های مختلف بر روی اندازه گیری پالادیم جهت تعیین گزینش پذیری روش مورد بررسی قرار گرفت. روش ارائه شده برای اندازه گیری پالادیم در بافت نمونه های آبی متعدد، یک نمونه پالادیم کربن فعال و نمونه های آلیاژی متعدد بکار گرفته شد.</p>		

فهرست مطالب:

۱	مقدمه
۲	بررسی منابع (پایه های نظری و پیشینه پژوهش)
۱۶	مواد و روشها
۱۶	دستگاههای مورد استفاده
۱۶	محلول های مورد نیاز
۱۷	انتخاب سیستم برای اندازه گیری پالادیم
۱۹	نتایج و بحث
۱۹	بهینه کردن پارامترها در اندازه گیری پالادیم
۱۹	اثر pH
۲۰	اثر غلظت ۱- (۲- پیریدیل آزو)- ۲- نفتول
۲۲	منحنی های درجه بندی
۲۳	دقت، صحت و حد تشخیص روش
۲۳	بررسی اثر یون های خارجی
۲۴	کاربردهای روش: تعیین پالادیم در نمونه های حقیقی و سنتزی
۲۷	نتیجه گیری
۲۸	منابع مورد استفاده

چکیده انگلیسی

فصل اول:

کلیات و پیشینه پژوهش

مقدمه:

اندازه‌گیری مقادیر فلز پالادیم از جنبه‌های مختلف دارای اهمیت است. لذا به شرح مختصری از اهمیت و کاربردهای این فلز پرداخته و سپس مروری بر منابع منتشره در این زمینه خواهیم داشت.

پالادیم در سال ۱۸۰۳ توسط ولاستون کشف شد. این عنصر دارای ساختار الکترونی $[\text{Kr}] 4d^{10}$ می‌باشد. پالادیم فلزی خاکستری رنگ با نقطه ذوب 1555°C و جرم اتمی 106.4 g/mol است [۱]. از ویژگی‌های فیزیکی مهم آن توان حل کردن هیدروژن به میزان هزار برابر وزن خود است که بیش از دیگر فلزات دسته پلاتین می‌باشد. پالادیم بصورت ناخالصی در سنگ‌های معدنی مس و نیکل یافت می‌شود. معادن غنی آن در آفریقای جنوبی، روسیه (کوه‌های اورال) و کانادا وجود دارند که در آنها پالادیم بصورت سولفید و آرسیند می‌باشد. پالادیم به وسیله سرخپوستان در فلزات تزئینی و جواهرات به وفور استفاده می‌شده است.

فلز پالادیم به آرامی در اسید نیتریک یا اسید سولفوریک داغ حل می‌شود.

پالادیم به میزان ۱۰۰ تن در سال تولید می‌شود [۲].

عمده مصارف پالادیم در کاتالیزورهاست. بعنوان مثال در هیدروژن دار کردن، هیدروژن زدایی همچنین در فرایند تولید نیتریک اسید از آمونیاک، تبدیلات نفتی و همچنین در آگروز اتومبیل‌ها جهت زدودن اکسیدهای ازت و منو اکسید کربن استفاده می‌شود. پالادیم در صنایع مکانیک و الکترونیک نیز کاربردهای متعددی یافته است. کاربردهائی مانند استفاده در ظروف مقاوم در برابر خوردگی شیمیائی، همچنین قطعات مکانیکی مقاوم در برابر پیچش، و مقاومت خیلی زیاد در مقابل عمل تبخیر در رله‌ها که هنگام برقراری جریان الکتریکی در محل برقراری اتصال جرقه‌های بزرگ رخ می‌دهد [۲].

بررسی منابع (پایه‌های نظری و پیشینه پژوهش):

تغییر رنگ یک سیستم با تغییر در غلظت یکی از اجزاء سازنده آن سیستم، اساس روشی را تشکیل می‌دهد که شیمیدان آنرا معمولاً تجزیه اسپکتروفتومتری می‌نامد. رنگ معمولاً به علت تشکیل یک ترکیب رنگی در اثر افزایش یک واکنشگر مناسب تولید می‌شود، یا اینکه می‌تواند ذاتاً در خود جسم سازنده مورد نظر باشد. می‌توان شدت رنگ را با شدت رنگی که در اثر تحت تأثیر قرار دادن مقدار معینی از جسم به طریق مشابه به دست می‌آید، مقایسه کرد.

بسیاری از ترکیبات پیریدیل آزو، تیازولیل آزو و نیتروزو نفتول بعنوان لیگاندهای موثر در اندازه‌گیری عناصر واسطه بکار گرفته شده‌اند. یون پالادیم (II) با بسیاری از این لیگاندها ایجاد کمپلکس‌های غیر محلول در آب می‌کند. به همین دلیل اندازه‌گیری پالادیم در مخیط آبی به طریق اسپکتروفتومتری بدلیل محدودیت در حلالیت ممکن است با مشکل مواجه شود. اندازه‌گیری این یون پس از استخراج در حلال‌های آلی به کمک لیگاندهای از این نوع به کرات انجام شده است.

استفاده از حلال های آلی بخصوص بدلیل آلوده سازی که برای محیط زیست می تواند ایجاد کند امروزه ارزش پیشین خود را از دست داده است.

در سال های اخیر مایعات یونی بعنوان گروه جدیدی از ترکیبات شیمیائی با فشار بخار پائین و خواص حلالی ممتاز پدیدار شده اند که آتشگیر نبوده و جزو آلاینده های اتمسفری نیز نمی باشند. لذا این دسته از ترکیبات را می توان بطور قابل اعتمادی بعنوان "حلال های سبز" جایگزین حلال های آلی مرسوم کرد. حلال های آلی سنتی نظیر بنزن، تولوئن، کلروفرم و ... بطور گسترده ای در فرایندهای شیمیائی مورد استفاده قرار گرفته اند (سالانه حدود ۲۰ میلیون تن از ترکیبات آلی فرار توسط فرایندهای صنعتی در جو آزاد می شود که باعث گرم شدن زمین، آلودگی هوا، ایجاد باران های اسیدی، آسیب های زیست محیطی و پیامدهای ناخوشایند اثر گذار بر سلامتی بشر می شوند).

قطبیت بالا و ویژگی تنظیم پذیری زیاد مایعات یونی که با تغییر کاتیون ها و آنیون های مناسب محقق می گردد همچنین عدم تجزیه آنها در دماهای بالا این حلال ها را بی نظیر نموده است. بر اساس محاسبات آماری گزارش شده است که می توان با تغییر کاتیون ها و آنیون های مایعات یونی حدود ۱ میلیارد ترکیب یونی جدید بدست آورد. در این میان آلکیل متیل ایمیدازولیوم هگزا فلوروفسفات ها بدیل امتزاج ناپذیری با آب می توانند بعنوان فاز های استخراج کننده از اهمیت قابل ملاحظه ای در سیستم های استخراج مایع-مایع برخوردار گردند.

اندازه گیری ترکیبات شیمیائی در مقادیر ناچیز با استفاده از فازهای استخراجگر

مایع یونی از مباحث جدید به شمار می رود. در ذیل به بیان بعضی از تحقیقات

انجام شده بر اساس این فازهای استخراجگر جدید پرداخته می شود:

در سال ۲۰۰۵ لیو و همکارانش مایع یونی ۱-آلکیل-۳-متیل ایمیدازولیوم هگزا فلوروفسفات دارای گروه های آلکیلی بوتیل و اکتیل را برای ارزیابی قابلیت این مایعات یونی در استخراج و اندازه گیری ۴۵ ترکیب آلاینده محیط زیست بکار بردند. در این روش از قطره ۵ میکرولیتری آویزان این مایعات یونی به منظور استخراج این آلاینده ها در ۱۰ میلی لیتر فاز آبی بهره برده شد. روش های تجزیه ای جذب اتمی شعله ای و تولید هیدرید-فلوئورسانس اتمی همچنین کروماتوگرافی مایع با کرائی بالا بکار گرفته شدند. زمانی که از مایع یونی ۱-بوتیل-۳-متیل ایمیدازولیوم هگزا فلوروفسفات استفاده شد. فاکتور تغلیظ ۵ تا ۱۶۸ برای ۱۵ دقیقه استخراج و برای زمانی که از مایع یونی ۱-اکتیل-۳-متیل ایمیدازولیوم هگزا فلوروفسفات استفاده شد. فاکتور تغلیظ ۴ تا ۱۷۸ برای ۳۰ دقیقه استخراج، بدست آمد [۳].

یه و همکارانش در سال ۲۰۰۷ توانستند بعضی مشتقات فنل و ۲-نفتول را پس از استخراج به روش میکرو استخراج فاز مایع - فاز فضای فوقانی در مایع یونی ۱-بوتیل-۳-متیل ایمیدازولیوم هگزا فلوروفسفات، به روش کروماتوگرافی مایع با کرائی بالا اندازه گیری نمایند. محدوده خطی روش اندازه گیری ۰/۵ تا ۱۰۰/۰ میکروگرم در لیتر و فاکتور تغلیظ و تکرارپذیری بصورت درصد انحراف استاندارد نسبی بترتیب در محدوده های ۱۷/۲ تا ۱۶۰/۷ و ۵/۴ تا ۸/۹ گزارش شده است. حدود تشخیص روش در اندازه گیری ترکیبات یاد شده در محدوده ۰/۳ تا ۰/۵ میکروگرم در لیتر بدست

آمدند. بافت پیچیده نمونه ها تاثیر بسیار کمی بر روی اندازه گیری ها داشته است که این موضوع بدلیل استفاده از سدیم اتیلن دی آمین تتراستات در بافت نمونه بوده است. میزان بازیابی های بدست آمده به این روش در محدوده ۸۹/۴ تا ۱۱۴/۲ درصد می باشد [۴].

در سال ۲۰۰۸ هرادور و همکارانش با استفاده از یک فاز ۲ میکرولیتری مایع یونی ۱-اکتیل-۳-متیل ایمیدازولیوم هگزا فلوروفسفات تری هالومتان ها را استخراج نموده و سپس به روش کروماتوگرافی گازی-طیف سنجی جرمی اندازه گیری کردند. زمان استخراج به روش انجام شده ۳۰ دقیقه بوده و از یک قسمت ارتباط دهنده استفاده شده است که از وارد شدن مایع یونی به داخل ستون جلوگیری کرده است. محدوده حدود تشخیص بدست آمده ۰/۵ تا ۰/۹ میکروگرم در لیتر بوده است. استفاده از مایع یونی از بکار بردن فاز آلی برای استخراج جلوگیری کرده است. انحراف استانداردهای نسبی بدست آمده در این روش اندازه گیری در محدوده ۳/۱ تا ۴/۸ درصد می باشد [۵].

در سال ۲۰۰۸ مارتینیز و همکارانش با کادمیوم را با استفاده از معرف ۲-(۵-برومو-۲-پیریدیل آزو)-۵-دی اتیل آمینو فنول در ۰/۷ گرم فاز استخراجگر مایع یونی ۱-بوتیل-۳-متیل ایمیدازولیوم هگزا فلوروفسفات استخراج و تغلیظ نموده و پس از استخراج برگشتی در محلول حاوی اسید نیتریک آنرا به روش جذب اتمی کوره گرافیتی اندازه گیری کردند. بدین روش تغلیظ ۴۰ برابر صورت گرفته و حد تشخیص معادل ۳ نانوگرم در لیتر برای آن بدست آوردند. انحراف استاندارد نسبی بدست آمده در تجزیه محلول ۱/۰ میکروگرم در لیتر کادمیوم معادل ۳/۵ درصد بوده است. محدوده خطی روش از غلظت های کادمیوم نزدیک به حد تشخیص تا ۵ میکروگرم در لیتر صادق بوده است. روش برای اندازه گیری کادمیوم در نمونه های آبی مختلف بکار گرفته شد [۶].

در سال ۲۰۰۸ شیا و همکارانش توانستند با استفاده از یک تک قطره مایع یونی ۱-بوتیل-۳-متیل ایمیدازولیوم هگزا فلوروفسفات به کمک معرف ۱-(۲-پیریدیل آزو)-۲-نفتول، کبالت، جیوه و سرب را استخراج کرده و به روش تبخیر گرمائی-پلاسمای کوپل شده القائی-طیف سنجی جرمی اندازه گیری نمایند. تحت شرایط بهینه اندازه گیری برای این عناصر بترتیب حدود تشخیص ۱/۵، ۹/۸ و ۶/۷ نانوگرم در لیتر بدست آمدند. درصد انحراف استاندارد نسبی برای اندازه گیری این عناصر بترتیب ۷/۷، ۵/۲ و ۱۲/۰ بوده است. برای مدت زمان استخراج ۱۰ دقیقه فاکتور تغلیظ برای این سه عنصر بترتیب ۳۵۰، ۵۰ و ۶۰ بدست آمد. روش برای اندازه گیری این سه عنصر در نمونه های سرم و آب های محیطی بکار گرفته شد [۷].

در سال ۲۰۰۹ مارتینیز و همکارانش با استفاده از یک تک قطره ۴ میکرولیتری مایع یونی تترادسیل (تری هگزیل) فسفونیوم کلرید توانستند سرب را پس از کمپلکس کردن با معرف ۲-(۵-برومو-۲-پیریدیل آزو)-۵-دی اتیل آمینو فنول استخراج نموده و پس از وارد کردن این فاز به درون دستگاه جذب اتمی کوره گرافیتی اندازه گیری نمایند. در این تحقیق فاکتور تغلیظ معادل با ۳۲ در اندازه گیری سرب بدست آمد. حد تشخیص این روش اندازه گیری برای سرب ۳/۲ نانوگرم در لیتر و درصد انحراف استاندارد نسبی برای غلظت ۰/۵ میکروگرم در لیتر سرب ۴/۹ بوده است. منحنی تنظیم از حد تشخیص تا ۴/۵ میکروگرم در لیتر سرب گسترده شده بود. روش با موفقیت برای اندازه گیری سرب در نمونه های آبی مختلف بکار گرفته شد [۸].

چن و همکارانش در سال ۲۰۰۹ توانستند کروم ۶ ظرفیتی را پس از استخراج در فاز استخراجگر مایع یونی ۱-هگزیل-۳-متیل ایمیدازولیوم هگزا فلوروفسفات بصورت کمپلکس با پیرولیدین دی تیو کاربامات به روش جذب اتمی کوره گرافیتی اندازه گیری نمایند. در این تحقیق امواج فوق صوت در پراکنده کردن قطرات فاز استخراجگر مایع یونی استفاده شده بکار گرفته شد. متغیرهای متعدد

مختلف در این تحقیق وجود داشت که برای حصول به شرایط بهینه مد نظر قرار گرفتند. حد تشخیص روش در اندازه گیری کروم $0/07$ نانوگرم در میلی لیتر و انحراف استاندارد نسبی اندازه گیری کروم با غلظت $2/0$ نانوگرم در میلی لیتر $9/2$ درصد بوده است. روش با موفقیت برای اندازه گیری کادمیوم در نمونه های آبی مختلف بکار گرفته شد [9].

در سال 2009 پیرا و همکارانش پس از استخراج در تک قطره فاز استخراجگر مایع یونی ۱- هگزیل-۳-متیل ایمیدازولیوم هگزا فلوروفسفات و تجزیه به روش کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا توانستند گونه شناسی جیوه را انجام دهند. در این تحقیق از تک قطره فاز مایع یونی حاوی دی تیزون به منظور استخراج استفاده شد. حدود تشخیص برای اندازه گیری گونه های مختلف جیوه در محدوده $1/0$ تا $22/8$ میکروگرم در لیتر و انحراف استاندارد نسبی در محدوده $3/7$ تا $11/6$ درصد بوده است. روش برای اندازه گیری گونه های مختلف جیوه در نمونه های آبی متفاوت بکار گرفته شد [10].

در سال 2009 برتون و همکارانش از فاز استخراجگر ۱-بوتیل-۳-متیل ایمیدازولیوم هگزا فلوروفسفات استفاده کردند و وانادیم را پس از استخراج با استفاده از معرف ۲-(۵-برومو-۲-پیریدیل آزو)-۵-دی اتیل آمینو فنول به روش جذب اتمی کوره گرافیتی اندازه گیری نمودند. در این تحقیق از ۱ و ۲-سیکلو هگزان تری ان بعنوان عامل پوشاننده دیگر فلزات استفاده شد. ضریب تغلیظ 40 بدین روش بدست آمد و برای هر تجزیه فقط 2 میلی لیتر از نمونه مورد استفاده قرار گرفت. حد تشخیص روش در اندازه گیری وانادیم $4/9$ نانوگرم در لیتر و انحراف استاندارد نسبی معادل $4/3$ درصد برای وانادیم با غلظت $0/5$ میکروگرم در لیتر بدست آمد. بدین روش گونه شناسی وانادیم در نمونه های آبی مختلف انجام شد. در این روش برای ایجاد قطرات ریز از فاز استخراجگر مایع یونی از روش گرمائی استفاده گردید [11].

بای و همکارانش در سال ۲۰۰۹ دی کلرو دی فنیل تری کلرو اتان و محصولات حاصل از متابولیت آنرا پس از استخراج و تغلیظ در مایع یونی ۱-هگزیل-۳-متیل ایمیدازولیوم هگزا فلوروفسفات در حالیکه از یک شیوه جدید پراکنده کننده گرمائی در ایجاد قطرات ریز مایع یونی در آن استفاده شد به روش کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا اندازه گیری کردند. حدود تشخیص بدست آمده در این روش حدود ۰/۲ میکروگرم در لیتر بوده است. محدوده خطی اندازه گیری از ۱/۰ تا ۱۰۰/۰ میکروگرم در لیتر و درصد انحراف استاندارد نسبی ۳/۸ تا ۶/۷ برای این ترکیبات بوده است. روش برای تجزیه نمونه های حقیقی با موفقیت بکار گرفته شد [۱۲].

ورا و همکارانش در سال ۲۰۰۹ با استفاده از یک روش ساده پراکنده کننده مایع یونی ۱-بوتیل-۳-متیل ایمیدازولیوم هگزا فلوروفسفات که در یک مرحله و بدون استفاده از سانتریفوژ انجام گردید توانستند س ترکیب داروئی را استخراج و اندازه گیری نمایند. روش آنالیز استفاده شده کروماتوگرافی گازی بوده است. روش استفاده شده ساده و با صرف زمان تجزیه ای کمتر بوده است. روش ارائه شده دارای محدوده اندازه گیری ۰/۰۲ تا ۱۰/۰ میکروگرم در میلی لیتر و حد تشخیص ۸/۳ تا ۳۲/۰ نانوگرم در میلی لیتر و درصد انحراف استاندارد نسبی ۲/۵ تا ۸/۶ بود [۱۳].

در سال ۲۰۰۹ بغدادی و همکارش مایع یونی ۱-بوتیل-۳-متیل ایمیدازولیوم هگزا فلوروفسفات را در محیط استخراج سنتز کرده و به کمک معرف میشلر کتون جیوه را استخراج نمودند و به روش اسپکتروفتومتری اندازه گیری نمودند. به روش ارائه شده حد تشخیص اندازه گیری جیوه برابر با ۰/۷ نانوگرم در میلی لیتر و درصد انحراف استاندارد نسبی ۱/۹۴ برای اندازه گیری جیوه با غلظت ۴۰/۰ نانوگرم در میلی لیتر بدست آمد. در این روش نیازی به سنتز مایع یونی استخراج کننده پیش از انجام استخراج و بصورت یک مرحله مجزا نبوده است [۱۴].

ورا و همکارانش در سال ۲۰۰۹ با استخراج مشتقات فنوتیازین به درون ۵۰ میکرولیتر مایع یونی ۱-بوتیل-۳-متیل ایمیدازولیوم هگزا فلوروفسفات از نمونه های ادرار به یک روش دینامیکی، میکرو استخراج آنها را انجام داده و پس از جداسازی به روش کروماتوگرافی مایع با کارائی بالا با آشکارساز مرئی-فوق بنفش اندازه گیری نمودند. به روش ارائه شده اندازه گیری این ترکیبات در محدوده کاری ۰/۰۷ تا ۱۰/۰ میکروگرم در میلی لیتر با حدود تشخیص ۲۱ تا ۶۰ نانوگرم در میلی لیتر انجام شد. درصد انحراف استاندارد نسبی روش در محدوده ۲/۲ تا ۳/۹ بدست آمد [۱۵].

در سال ۲۰۰۹ مارتینیز و همکارانش پس از استخراج کادمیم در مایع یونی ۱-بوتیل-۳-متیل ایمیدازولیوم هگزا فلوروفسفات به کمک معرف ۲-(۵-برومو-۲-پیریدیل آزو)-۵-دی اتیل آمینو فنول و قرار دادن این فاز استخراج در یک ستون حاوی سیلیکاژل بصورت جاری توانستند کادمیم را به روش جذب اتمی شعله ای در نمونه های پلاستیک اندازه گیری نمایند. فاکتور تغلیظ معادل ۳۵ برای ۲۰ میلی لیتر از محلول نمونه در این روش تغلیظ-اندازه گیری بدست آمد. حد تشخیص روش ۶ میکروگرم کادمیم در کیلوگرم نمونه های پلاستیک بوده است. برای اندازه گیری غلظت ۱۰ میکروگرم در لیتر کادمیم درصد انحراف استاندارد نسبی ۳/۹ بوده است [۱۶].

در سال ۲۰۰۹ قره باغی و همکارانش توانستند با کمک گرفتن از معرف ۱-(۲-پیریدیل آزو)-۲-نفتول کبالت را نمونه های مختلف آبی پس از تغلیظ در مایعات یونی ۱-هگزیل-۳-متیل ایمیدازولیوم هگزا فلوروفسفات و ۱-هگزیل-۳-متیل ایمیدازولیوم هگزا فلوروفسفات بیس (تری فلورو متیل سولفونیل) امید که بروش سرد کردن ایجاد شده بود، با تکنیک اسپکتروفتومتری در طول موج ۵۷۰ نانومتر اندازه گیری نمودند. حد تشخیص روش در اندازه گیری کبالت ۰/۱۴ نانوگرم در میلی لیتر و درصد انحراف استاندارد نسبی در اندازه گیری کبالت ۳۰ نانوگرم در میلی لیتر ۲/۳۲ بوده است [۱۷].

در سال ۲۰۰۹ مارتینیز و همکارانش با استفاده از فاز استخراجگر مایع یونی ۱-بوتیل-۳-متیل ایمیدازولیوم هگزا فلوروفسفات جیوه را از فاز آبی به کمک معرف ۲-(۵-برومو-۲-پیریدیل آزو)-۵-دی اتیل آمینو فنول استخراج کرده و سپس در ۰/۵۰ میلی لیتر فاز آبی حاوی کلرید ریک اسید ۹/۰ مولار استخراج برگشتی نمودند. پس از آن برای اندازه گیری جیوه در فاز برگشتی از روش جذب اتمی بخار سرد استفاده شد. فاکتور تغلیظ ۳۶ برای ۲۰ میلی لیتر نمونه بدست آمد. حد تشخیص روش ۲/۳ نانوگرم جیوه در لیتر و درصد انحراف استاندارد نسبی برای تجزیه ۱/۰ میکروگرم جیوه در لیتر نمونه ۲/۸ بود. روش بطور موفقیت آمیزی برای اندازه گیری جیوه در نمونه های آبی مورد استفاده قرار گرفت [۱۸].

در سال ۲۰۱۰ برتون و همکارانش پس از استخراج وانادیم یک نمونه ۵ میلی لیتری در ۴۰ میکرولیتر مایع یونی ۱-بوتیل-۳-متیل ایمیدازولیوم هگزا فلوروفسفات به کمک معرف ۲-(۵-برومو-۲-پیریدیل آزو)-۵-دی اتیل آمینو فنول بصورت پیوسته در pH معادل ۴/۰ که در آن فاز مایع یونی به طریق گرمائی با فاز آبی یکی شده بود، آنرا در یک ستون حاوی فلورسیل جمع آوری نمودند و سپس با شستشو به کمک محلول حاوی اسید نیتریک به روش جذب اتمی کوره گرافیتی اندازه گیری نمودند. حد تشخیص روش ۴/۸ نانوگرم در لیتر و درصد انحراف استاندارد نسبی برای محلول ۵/۰ میکروگرم در لیتر وانادیم ۴/۱ بوده است. محدوده خطی روش تا ۱۵/۰ میکروگرم در لیتر وانادیم خطی بوده و روش برای اندازه گیری وانادیم در نمونه های محیطی و بیولوژیکی بکار گرفته شد [۱۹].

در سال ۲۰۱۰ ابوالحسینی و همکارانش با استفاده از مایع یونی ۱-بوتیل-۳-متیل ایمیدازولیوم هگزا فلوروفسفات-فیبر توخالی و به کمک معرف آمونیم پیرولیدین دی تیو کاربامات سرب و نیکل را تغلیظ کرده و به روش جذب اتمی کوره گرافیتی اندازه گیری نمودند. به روش ارائه شده حدود

تشخیص برای اندازه گیری سرب و نیکل بترتیب ۰/۰۲ و ۰/۰۳ نانوگرم در میلی لیتر بدست آمدند. درصد انحراف استاندارد نسبی بدست آمده در اندازه گیری ۰/۵۰ میکروگرم در لیتر این عناصر بترتیب برای سرب و نیکل ۵/۰ و ۴/۲ بوده است. روش بصورت موفقیت آمیزی برای اندازه گیری این دو عنصر در نمونه های مختلف بکار گرفته شد [۲۰].

پالادیم به روش های مختلفی تغلیظ و اندازه گیری شده است که در ذیل به بعضی

از آنها اشاره می شود:

ساتاکی و یاموچی در سال ۱۹۷۷ بعد از جمع آوری کمپلکس پالادیم بنزیل-آلفا-دی اکسیمات بوسیله نفتالین مذاب، پالادیم را در محلول های آبی اندازه گیری کردند. در طول موج ماگزیمم ۴۰۰nm، ضریب جذب مولی کمپلکس $2/1 \times 10^3 \text{ L cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ بدست آمده و محدوده خطی اندازه گیری ۲/۷-۵۳ $\mu\text{g/ml}$ پالادیم بوده است. محدوده لازم از pH برای یک اندازه گیری موفق، محیط های شدیداً اسیدی تا pH تقریباً خنثی را شامل می شود [۲۱].

پوری و همکارانش در سال ۱۹۷۹ توانستند پالادیم (II) را بصورت کمپلکس با ۸-هیدروکسی کینولین استخراج و سپس به روش فتومترتری اندازه گیری کنند. ضریب جذب در طول موج ماگزیمم ۴۳۰nm معادل $8/8 \times 10^3 \text{ L cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ بوده است. pH لازم برای استخراج با نفتالین مذاب بین ۱۱ تا ۲/۵ تنظیم شده است. قسمت خطی منحنی کالیبراسیون از ۷/۹ تا ۰/۸ $\mu\text{g/ml}$ بوده است [۲۲].

در سال ۱۹۸۲ کومار و همکارانش به روش اسپکتروفتومترتری در طول موج ۳۴۰ nm پالادیم (II) را بصورت پالادیم پیرولیدین-۱-کربودی تیوات پس از استخراج در نفتالین مذاب اندازه گیری کردند. ضریب جذب مولی $6/4 \times 10^3 \text{ L cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ بوده و محدوده خطی ۹/۰-۰/۲۵ $\mu\text{g/ml}$

بدست آمده است. pH محیط آبی در محدوده ۳-۶ تنظیم شده بود. در این روش هیچ آنیونی مزاحم نبوده است اما کاتیون‌های (Fe(III), Ni(II), Co(II), Hg(II) و Cu(II) مزاحمند که به وسیله استتار کننده EDTA مزاحمت آنها برطرف گردیده است. این روش در تجزیه آلیاژهای پالادیم مورد استفاده قرار گرفته است [۲۳].

لین و همکارانش در سال ۱۹۸۴ با استفاده از روش هم رسوبی ریز بلورهای نفتالین، پالادیم را به صورت پالادیم نی‌اکسیمات از محصول آبی جدا کردند و بوسیله روش جذب اتمی اندازه گیری نمودند. پالادیم در آلیاژهای سنتزی با موفقیت اندازه گیری شد [۲۴].

در سال ۱۹۸۶ کومار و همکارانش با استفاده از معرف n-بوتیل زانتات، پالادیم را استخراج کرده و اندازه گیری نمودند. محدوده خطی $0.25-10.5 \mu\text{g/ml}$ برای پالادیم بدست آمد. pH لازم برای اندازه گیری $5/2$ بوده است. طول موج اندازه گیری 385 nm بوده و روش دارای ضریب جذب معادل $1.32 \times 10^4 \text{ L cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ در این طول موج برای کمپلکس پالادیم (II) می باشد. در این روش یون های (Cu(II), Ni(II) و Hg(II) در اندازه گیری پالادیم در آلیاژها مزاحمت ایجاد می کنند [۲۵].

شارما و گارگ در سال ۱۹۹۱ با استفاده از معرف اسنافتن کینون منواکسیم توانستند پالادیم (II) را در محیط نفتالین مذاب استخراج کرده و اندازه گیری کنند. ضریب جذب مولی بدست آمده در طول موج ماگزیمم 330 nm معادل با $3.15 \times 10^4 \text{ L cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ بوده است. محدوده خطی اندازه گیری $1.3-6.8 \mu\text{g/ml}$ پالادیم می باشد. کنترل pH در محدوده $3/2-5/2$ بهترین حساسیت را ایجاد کرده است. یون های تیوسولفات، تیوسیانات، EDTA، یدید و آسکوربات بشدت مزاحمت ایجاد می کنند. این روش نسبت به روش استخراج مایع-مایع حساسیت سه برابر را ایجاد کرده است [۲۶].

کومار در سال ۱۹۹۶ پالادیم (II) و چند یون فلزی دیگر را با استفاده از ۴-بنزوئیل-۳-متیل-۱-فنیل پیرازول-۵-اون اندازه گیری کرد. روش بکار رفته از نوع پیش تغلیظ ستونی بوده است که نفتالین و دی متیل بنزیل آمونیم کلرید بعنوان جاذب سطحی در ستون استفاده شده است. کمپلکس نامحلول در آب پس از تشکیل در طول موج ۳۸۰ nm ضریب جذب $1/84 \times 10^4 \text{ L cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ داشته است. این روش گزینش پذیری چندانی از خود نشان نداده است [۲۷].

طاهر در سال ۱۹۹۸ از تشکیل زوج یون بین کمپلکس پالادیمی ۲-(۵-برومو-۲-پیریدیل آزو)-۵-دی اتیل آمینوفنل و آمونیم تترافنیل بورات و جذب سطحی آن بر روی نفتالین، استفاده کرده و پالادیم (II) را اندازه گیری نمود. روش بکار رفته پیش تغلیظ ستونی بوده که با فتومتری مشتق سوم بکار گرفته شده است. حد تشخیص روش ۱۵ ng/ml پالادیم (II) بوده است. محدوده خطی $\mu\text{g/ml}$ ۴-۰/۰۲ پالادیم بدست آمده است. pH مناسب در محدوده اسیدی ضعیف تا خنثی (۴/۴-۶/۷) بوده است ضمن آنکه روش جهت اندازه گیری پالادیم (II) در نمونه های سنتزی بکار گرفته شده است [۲۸].

در سال ۲۰۰۰ قلیوند و همکارانش با استفاده از معرف ۱ و ۵-دی فنیل کربازون توانستند پالادیم (II) را به روش ستونی و همچنین به روش هم رسوبی بوسیله نفتالین جذب سطحی کنند. با شستن فاز نفتالین بوسیله محلول تیواوره، پالادیم (II) وارد محیط آبی گردید و سپس بوسیله تکنیک جذب اتمی اندازه گیری شد. pH محیط آبی در محدوده ۲/۰-۰/۰ بهترین حساسیت ها را نشان داده است. با این روش حد تشخیص $0/5 \mu\text{g}$ و محدوده خطی $1/5-50 \mu\text{g}$ بدست آمده است. انحراف های نسبی ۳/۶ و ۵/۸۱ درصد بترتیب برای مقادیر $2/5 \mu\text{g}$ و ۲۰ پالادیم بدست آمده است [۲۹].

در سال ۲۰۰۲ زیلکیویکز و همکارش با استفاده از یک الکتروود کربن شیشه ای در یک جریان پیوسته پالادیم را با اعمال جریان کاتدی احیاء کرده و تغلیظ نمودند. سپس با اعمال جریان آنودی بر

روی این الکتروود همراه با عامل کمپلکس کننده تیو اوره' پالادیم را در محلول آزاد کردند و به روش جذب اتمی کوره گرافیتی اندازه گیری نمودند. حد تشخیص روش برای اندازه گیری پالادیم ۰/۰۵ میکروگرم در لیتر بوده و روش برای اندازه گیری پالادیم در نمونه های آب شهری و غبار جاده ای مورد استفاده قرار گرفت [۳۰].

در سال ۲۰۰۳ بروزونیتی و همکارانش تغلیظ پالادیم بصورت کمپلکس کلره بر روی یک رزین آنیونی را انجام داده و سپس به روش کروماتوگرافی یونی تجزیه کرده و به کمک آشکارساز اسپکتروفتومتری پس از تبدیل کمپلکس کلره پالادیم به کمپلکس یدید در طول موج ۴۰۷ نانومتر اندازه گیری نمودند. روش ارائه شده حد تشخیص ۰/۳ میکروگرم در میلی لیتر پالادیم را از خود نشان داده است. روش با موفقیت برای اندازه گیری پالادیم در نمونه های حقیقی بکار گرفته شد [۳۱].

در سال ۲۰۰۵ لوسنیوسکا و همکارانش معرف پیرولیدین دی تیو کاربامات را بر روی فولرن نشانند و سپس پالادیم را به وسیله آن بصورت ناپیوسته جداسازی و تغلیظ نمودند. پس از این مرحله بوسیله اتانول جهت شستن کمپلکس پالادیم از روی فولرن مورد استفاده قرار گرفت و فاز شستشو شده برای اندازه گیری پالادیم به روش جذب اتمی کوره گرافیتی مورد استفاده قرار گرفت. به روش انجام شده درصد جذب ۹۹/۲ برای پالادیم بر روی جاذب استفاده شده بدست آمد. حد تشخیص روش اندازه گیری پالادیم ۰/۰۴۴ نانوگرم در میلی لیتر بود. روش برای اندازه گیری پالادیم در غبار جاده ای مورد استفاده قرار گرفت [۳۲].

در سال ۲۰۰۷ دوتا و همکارانش با استفاده از یک رزین دارای گروه های عاملی دی تیو اکسامید در ماتریک پلیمر پلی استیرن-دی وینیل بنزن توانستند پالادیم را تغلیظ کرده و به روش رادیوشیمی اندازه گیری نمایند. روش هم بصورت مخلوط کردن معمول و هم بصورت ستونی مورد استفاده قرار

گرفت. پارامترهای موثر مورد بررسی قرار گرفتند و جذب و واجذب پالادیم بررسی شد. حداکثر میزان جذب پالادیم ۰/۱۰ میلی مول بر گرم رزین بدست آمد [۳۳].

محمدی و همکارش در سال ۲۰۰۹ توانستند پالادیم را پس از جامد کردن یک قطره از فاز استخراجگر مایع ۱- آن دکانول درحالیکه از معرف پیرولیدین دی تیو کاربامات استفاده کرده بودند، تغلیظ نموده و سپس به روش جذب اتمی شعله ای اندازه گیری نمایند. در این تحقیق از امواج فوق صوت برای پراکنده کردن فاز استخراج کننده ۱- آن دکانول استفاده شده است. حد تشخیص روش اندازه گیری پالادیم ۰/۶ نانوگرم در میلی لیتر و درصد انحراف استاندارد نسبی ۲ برای غلظت ۱۰ نانوگرم در میلی لیتر پالادیم بدست آمد. روش برای اندازه گیری پالادیم در نمونه های آبی با بازیابی های در محدوده ۹۷ تا ۱۰۵ درصد با موفقیت بکار گرفته شد [۳۴].

در سال ۲۰۱۰ محمدی و همکارانش بدون بکار بردن عامل استخراج کننده توانستند پالادیم را از محیط آبی به درون محیط آلی به روش پراکنده کردن حلال آلی در محیط آبی، استخراج کنند. شرایط استخراج بهینه شد و اندازه گیری به روش جذب اتمی شعله ای انجام پذیرفت. محدوده کاری اندازه گیری از ۱۵ تا ۷۰۰۰ نانوگرم در میلی لیتر پالادیم خطی بوده است. حد تشخیص روش و درصد انحراف استاندارد نسبی اندازه گیری (برای ۲/۰ میکروگرم در میلی لیتر پالادیم) بترتیب ۱/۴ نانوگرم در میلی لیتر و ۱/۵ بوده است. روش ارائه شده برای اندازه گیری پالادیم در نمونه های آبی و استاندارد بکار گرفته شد [۳۵].

Abstract:

A new extraction-spectrophotometric method has been developed for determination of palladium at trace levels. An in situ synthetic method was applied for production of dispersed ionic liquid phase (1-hexyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate) as extractant. Rate of the extraction is increased because of the obtained high surface area of the ionic liquid phase by the method. High enrichment factor is another advantage of the method. Palladium was extracted using 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol and produced a green product in the extract. Detection limit and relative standard deviations as percent were 0.3 ng ml⁻¹ and 2.3-4.1, respectively. Effects of diverse ions on the determination of palladium were also studied to investigate selectivity of the method. The recommended procedure was applied to various real water matrices, a Pd-charcoal sample and synthetic alloy samples.