



حوزه معاونت پژوهشی و فناوری

گزارش پایانی طرح پژوهشی

با عنوان

اندازه گیری کبالت و پالادیم با استفاده از ۴- (۲-پیریدیل آزو) رزورسینول
(PAR) در محیط مایسلی به روش افزایش استاندارد نقطه H

کد طرح: ۲۲۰۱۴

مهر ماه ۱۳۸۵

مجری: قدمعلی باقریان دهقی
عضو هیئت علمی دانشکده شیمی

این طرح با استفاده از اعتبارات پژوهشی دانشگاه صنعتی شاهرود انجام شده است و تاریخ های تصویب و خاتمه آن به ترتیب ۱۳۸۳/۱۲/۲۳ و ۱۳۸۵/۷/۹ می باشد.

فهرست

فصل اول: مقدمه

- ۱-۱- تثوری ۱
- ۲-۱-۱- روش افزایش استاندارد نقطه اچ ۳
- ۲-۱- اهمیت و کاربردهای پالادیم ۷
- ۳-۱- اهمیت و کاربردهای کبالت ۷
- ۴-۱- مروری بر کارهای انجام شده برای اندازه‌گیری همزمان کبالت و پالادیم ۸

فصل دوم: بخش تجربی

- ۱-۲- مقدمه ۱۲
- ۲-۲- مواد و محلول های مورد نیاز ۱۲
- ۳-۲- دستگاههای مورد استفاده ۱۳
- ۴-۲- طیف جذبی ۱۳
- ۵-۲- روش بهینه سازی متغیرها ۱۴
- ۲-۵-۱- انتخاب نوع و غلظت عامل مایسلی کننده ۱۴
- ۲-۵-۲- بررسی اثر نوع و غلظت اسید بر حساسیت ۱۹
- ۲-۵-۳- بررسی اثر غلظت ۴- (۲- پیریدیل آزو)-رزورسینول (PAR) ۱۹
- ۲-۵-۴- اثر قدرت یونی ۲۴
- ۶-۲- شرایط بهینه ۲۴
- ۷-۲- منحنی کالیبراسیون ۲۴
- ۸-۲- روش افزایش استاندارد نقطه اچ برای اندازه گیری همزمان کبالت و پالادیم ۲۵
- ۹-۲- بررسی اثر مزاحمت ها ۲۹
- ۱۰-۲- کاربرد روش افزایش استاندارد نقطه اچ ۳۱

چکیده

اندازه گیری کبالت و پالادیم با استفاده از ۴- (۲-پیریدیل آزو) رزورسینول (PAR) در محیط

مایسلی به روش افزایش استاندارد نقطه H

یک روش اسپکتروفتومتری ساده، حساس و گزینش پذیر برای اندازه گیری همزمان کبالت و پالادیم با استفاده از روش افزایش استاندارد نقطه -۳ ارائه شده است. اساس روش بر پایه تشکیل کمپلکس بین یونهای کبالت و پالادیم با ۴- (۲-پیریدیل آزو) رزورسینول (PAR) به عنوان واکنشگر رنگزا در حضور سدیم دودسیل سولفات به عنوان عامل مایسلی کننده می باشد. در حضور عامل مایسلی کننده و در محیط اسیدی به ترتیب حساسیت و گزینش پذیری بهبود می یابد. اثر عاملهای مختلف بر جذب کمپلکسهای Co-PAR و Pd-PAR مطالعه و بهینه شده اند؛ اندازه گیری همزمان کبالت و پالادیم بوسیله روش افزایش استاندارد نقطه -۳ به روش اسپکتروفتومتری و در شرایط بهینه انجام شد. جذب ها در جفت طول موج ۵۶۴ و ۶۲۶ نانومتر اندازه گیری گردید در حالی که محلولهای استاندارد کبالت افزوده می شد. نتایج حاصل از کاربرد روش افزایش استاندارد نقطه-۳ نشان می دهد که کبالت و پالادیم را می توان بطور همزمان با نسبت غلظتی کبالت به پالادیم از ۷ به ۱ (۷:۱) تا ۱ به ۸ (۱:۸) اندازه گیری نمود. اثرات یونهای مزاحم در اندازه گیری کبالت و پالادیم بررسی گردید که اکثر کاتیونها در غلظتهای بالا مزاحمتی نداشتند که این نتایج، گزینش پذیری خوب روش را نشان می دهد. دقت و صحت روش برای مقادیر معلوم کبالت و پالادیم در نسبتهای غلظتی مختلف ارزیابی شده اند. روش پیشنهادی برای تعیین کبالت و پالادیم در چند نمونه آلیاژ سنتزی بکار برده شد که نتایج رضایت بخشی بدست آمد.

فصل اول

مقدمه

هدف از این طرح اندازه‌گیری همزمان کبالت و پالادیم با استفاده از روش افزایش استاندارد نقطه اچ^۱ (HPSAM) می‌باشد. در این گزارش ابتدا تئوری روش افزایش استاندارد نقطه اچ مطرح می‌شود. سپس مروری بر اهمیت، کاربردها و کارهای گزارش شده در زمینه اندازه‌گیری همزمان کبالت و پالادیم آورده می‌شود. در انتها مشروح روش تجربی و نتایج آن گزارش شده و در انتها بحث و نتیجه‌گیری از داده‌های تجربی آورده خواهد شد.

۱-۱- تئوری

کمومتریکس^۲ روشی برای استخراج اطلاعات مفید از داده‌های شیمیایی با استفاده از ریاضی و آمار می‌باشد. وجود رایانه در آزمایشگاهها، اجازه جمع‌آوری داده‌های زیاد در محدوده وسیعی از مسائل و موضوعات مختلف می‌دهد. با وجود این توانایی، نمی‌توان از این داده‌ها اطلاعات زیادی کسب نمود. مگر اینکه با استفاده از کمومتریکس داده‌ها تعبیر شده و اطلاعات مفید از آنها استخراج گردد. کمومتریکس در

1- H-Point Standard Addition Method

2- Chemometrics

زمینه های مختلف شیمی از جمله کالیبراسیون چند متغیره برای اندازه گیری همزمان چند گونه بکار گرفته می شود.

در شیمی تجزیه کالیبراسیون فرآیندی است که پاسخ (سیگنال) را به خاصیت آنالیت مورد نظر (معمولا غلظت آن) بصورت یک رابطه ریاضی مربوط می سازد. هر فرآیند کالیبراسیون به دو مرحله مجزای کالیبراسیون (مدل سازی) و پیش بینی^۱ تقسیم بندی می شود. در مرحله کالیبراسیون، در چند غلظت معلوم از محلولهای استاندارد آنالیت، پاسخ اندازه گیری می شود. سپس مدلی بر اساس ارتباط بین پاسخ و غلظت آنالیت (و یا بر عکس) ساخته می شود. در مرحله پیش بینی، مدل ساخته شده مورد ارزیابی قرار گرفته و در صورت نیاز تغییراتی در آن ایجاد می شود و سپس با اندازه گیری پاسخ برای نمونه مجهول، غلظت آنالیت در آن بر اساس مدل انتخابی تعیین می گردد. روشهای کالیبراسیون را می توان به دو بخش تقسیم کرد:

۱- کالیبراسیون یک متغیره

۲- کالیبراسیون چند متغیره

در کالیبراسیون یک متغیره، تنها یک متغیر وابسته و یک متغیر مستقل وجود دارد. بهترین نمونه آن استفاده از قانون بیر در اندازه گیری غلظت گونه ها به روش اسپکتروفتومتری جذب مولکولی است. روشهای یک متغیره در صورتیکه نمونه بسیار ساده بوده و عاری از هر گونه مزاحمت باشد مورد استفاده قرار می گیرند. بنابراین استفاده از کالیبراسیون یک متغیره نیازمند انتخاب روشهایی با گزینش پذیری بالا می باشد. همچنین جهت اعمال این روشها باید از سیستم مورد آنالیز شناخت کافی داشت.

در صورت عدم وجود روشهای گزینش پذیر، با استفاده از کالیبراسیون چند متغیره می توان یک گونه را در حضور گونه های مزاحم یا چند آنالیت را در کنار یکدیگر و بدون جداسازی آنالیز کرد. بارزترین مثال در این زمینه، اندازه گیری اسپکتروفتومتری چند گونه در مخلوط بر پایه اندازه گیری جذب در چندین طول موج انتخابی (حداقل برابر تعداد گونه ها و در طول موجهای مناسب)، طبق قانون بیر می باشد. برخی از

روشهای کالیبراسیون چند متغیره مانند روشهای کالیبراسیون حداقل مربعات کلاسیک^۱، رگرسیون جزء اصلی^۲ (PCR) و حداقل مربعات جزئی^۳ (PLS) برای اندازه گیریهای همزمان ارائه شده‌اند. هر چند این روشها با استفاده از کمومتریکس نتایجی با دقت و صحت بالا ایجاد می‌کنند ولی به علت اینکه روشهای تمام طیف می‌باشند و در اکثر موارد، طول موجهای انتخابی (تعداد متغیرهای مستقل) بسیار بیشتر از تعداد اجزاء موجود در نمونه می‌باشد، لذا این روشها نیاز به انجام محاسباتی طولانی دارند که بدون استفاده از یک نرم افزار مناسب امکان پذیر نمی‌باشد.

یکی دیگر از روشهای کالیبراسیون چند متغیره، روش افزایش استاندارد نقطه اچ می‌باشد که بر پایه اصل اسپکتروفتومتری دو طول موجی و روش افزایش استاندارد قرار دارد. در این روش بر خلاف سایر روشهای کالیبراسیون چند متغیره ذکر شده در بالا، بسادگی می‌توان با اندازه‌گیری جذب یک مخلوط دو جزئی در دو طول موج مناسب و بدون نیاز به انجام محاسبات طولانی و پیچیده غلظت اجزاء را در مخلوط بدست آورد، بنابراین روش افزایش استاندارد نقطه اچ بسیار ساده تر می‌باشد. در اینجا به طور مختصر اصول اساسی آن آورده شده است.

۱-۲-۱- روش افزایش استاندارد نقطه اچ

روش افزایش استاندارد یک تکنیک معروف در شیمی تجزیه است. روش افزایش استاندارد دارای یک خاصیت ذاتی است که در آن خط کالیبراسیون افزایش استاندارد یک روش برای حذف خطای متناسب^۴ روش می‌باشد [۱]. زمانی از روش افزایش استاندارد استفاده می‌شود که نتوان یک محلول شاهد مشابه با محلول شاهد نمونه حقیقی تهیه کرد، یعنی نمی‌توان محلول استاندارد ساخت که شاهد آن مشابه شاهد نمونه باشد. در این حالت، اغلب حجمهای متفاوت و کوچک از محلول استاندارد به حجمهای معین نمونه اصلی اضافه می‌شود بطوری که تغییر حجمی مشاهده نشود. چون تغییر حجمی صورت نمی‌گیرد بنابراین بافتها در کلیه نمونه‌ها یکسان می‌شود و اثر مزاحمت بافت روی آنالیت در همه نمونه‌ها یکسان شده و از

1- Classical Least Squares

2- Principle Component Regression

3- Partial Least Squares

4- Proportional Error

بین می رود. [۲]. بنابراین روش افزایش استاندارد می تواند خطاهای ناشی از بافت را برطرف کند، اما نمی تواند خطاهای ناشی از اجزاء دیگر سیستم را برطرف نماید [۳].

در سال ۱۹۸۸، یک تکنیک جدید به نام روش افزایش استاندارد نقطه اچ (HPSAM) را ارائه نمودند که بر پایه اصل اسپکتروفتومتری دو طول موجی و روش افزایش استاندارد می باشد. مهمترین مزیت HPSAM آن است که می تواند خطاهای ناشی از حضور یک واکنشگر شاهد و مزاحم را برطرف نماید [۳]. این روش خطای غیر قابل اصلاح ایجاد شده در اثر حضور یک مزاحمت مستقیم را به یک خطای سیستماتیک ثابت قابل اصلاح تبدیل می کند. با این روش امکان اندازه گیری دو گونه که طیفهای آنها به مقدار زیادی یا حتی بطور کامل همپوشانی دارند، فراهم می شود. با روش HPSAM با یک سری منحنی کالیبراسیون می توان غلظت دو گونه (آنالیت و مزاحم) را بطور همزمان تعیین کرد [۱]. با این روش می توان خطاهای ثابت و متناسب ایجاد شده بوسیله بافت نمونه را بطور مستقیم تصحیح کرد. برای انجام این کار به روش HPSAM باید در دو طول موج کار کرد به طوری که در آن دو طول موج سیگنال تجزیه ای حاصل از یکی از گونه ها (X) ثابت باشد و برای گونه دیگر (Y) تا حد ممکن متفاوت باشد. با رسم سیگنال تجزیه ای اندازه گیری شده در دو طول موج برحسب غلظت Y اضافه شده روی یک نمودار، دو خط راست بدست می آید که یک نقطه مشترک با مختصات $H(-C_H, A_H)$ دارند، که $-C_H$ غلظت گونه Y در مجهول و A_H سیگنال تجزیه ای ناشی از گونه X است [۴]. در زیر تئوری روش افزایش استاندارد نقطه اچ آورده شده است [۵].

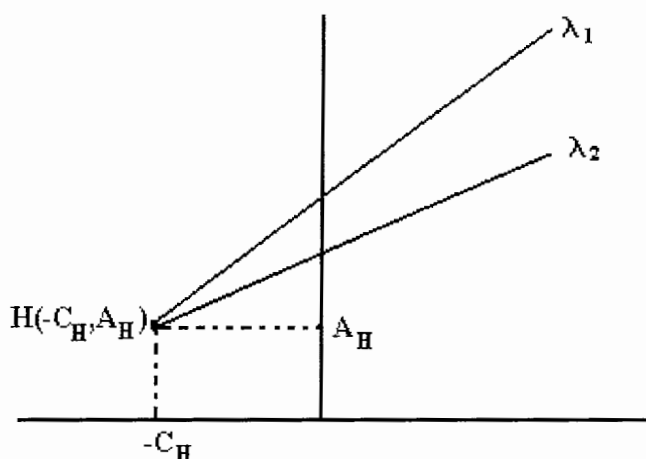
یک محلول حاوی آنالیت X و مزاحم Y در نظر می گیریم. دو طول موج λ_1 و λ_2 را انتخاب می گردد (شرایط انتخاب طول موج بعداً شرح داده خواهد شد). سپس مقدار معلومی از X به طور متوالی به مخلوط اضافه کرده و جذب حاصله در دو طول موج اندازه گیری می شود:

$$A_1 = b_0 + b + M_1 C \quad (1-1)$$

$$A_2 = A_0 + A' + M_2 C \quad (2-1)$$

که در آن b_0 و A_0 ، سیگنالهای تجزیه ای اصلی گونه X در طول موجهای به ترتیب λ_1 و λ_2 می باشند $(A_0 \neq b_0)$. b و A' ، سیگنالهای تجزیه ای گونه Y در λ_1 و λ_2 هستند. M_1 و M_2 شیب خطوط کالیبراسیون

افزایش استاندارد در طول موجهای λ_1 و λ_2 بوده و C غلظت گونه افزوده شده (X) می باشد. اگر مقادیر جذب اندازه‌گیری شده در دو طول موج λ_1 و λ_2 برحسب غلظت X اضافه شده روی یک نمودار رسم گردد، دو خط راست بدست می آید که در یک نقطه مشترک H با مختصات $H(-C_H, A_H)$ یکدیگر را قطع می کنند (شکل (۱-۱)).



شکل (۱-۱): نمایش گرافیکی روش HPSAM

در نقطه H می توان نوشت: $A_1 = A_2 = A_H$ پس می توان نوشت:

$$b_0 + b + M_1(-C_H) = A_0 + A' + M_2(-C_H) \quad (3-1)$$

$$-C_H = \frac{(A_0 - b_0) + (A' - b)}{M_1 - M_2} \quad (4-1)$$

با توجه به معادله (۴-۱) نتیجه می شود که اگر Y یک مزاحم مشخص باشد و سیگنال تجزیه‌ای Y (یعنی b در λ_1 و A' در λ_2) با افزایش‌های آنالیت X تغییر نکند در اینصورت $A' = b$ بوده و برابر مقدار ثابتی است. پس می توان نوشت:

$$-C_H = \frac{A_0 - b_0}{M_1 - M_2} = -\frac{b_0}{M_1} = -\frac{A_0}{M_2} \quad (5-1)$$

چون C_H فقط به متغیرهای مربوط به آنالیت وابسته است بنابراین $C_H = C_X$ می‌باشد. اگر مقدار $-C_H$ را در

معادله (۱-۱) قرار گیرد خواهیم داشت:

$$A_H = b_0 + b + M_1(-C_H) \quad (۶-۱)$$

با توجه به معادله (۵-۱) می‌توان نوشت:

$$b_0 = M_1 C_H \quad (۷-۱)$$

اگر معادله (۷-۱) در معادله (۶-۱) قرار داده شود، خواهیم داشت:

$$A_H = b \quad (۸-۱)$$

اگر مقدار $-C_H$ در معادله (۲-۱) قرار داده شود، خواهیم داشت:

$$A_H = A_0 + A' + M_2(-C_H) \quad (۹-۱)$$

با توجه به معادله (۵-۱) می‌توان نوشت:

$$A_0 = M_2 C_H \quad (۱۰-۱)$$

اگر معادله (۱۰-۱) در معادله (۹-۱) قرار داده شود، خواهیم داشت:

$$A_H = A' \quad (۱۱-۱)$$

همانگونه که قبلاً اشاره شد A' و b سیگنالهای تجزیه‌ای Y به ترتیب در λ_1 و λ_2 هستند. بنابراین A_H فقط به سیگنال Y در طول موجهای انتخابی بستگی دارد.

برای تعیین غلظت گونه مزاحم Y می‌توان یکی از دو کار زیر را انجام داد:

الف) در این حالت فرض می‌کنیم که Y (که قبلاً به عنوان مزاحم در نظر گرفته شده بود) آنالیت است و X گونه مزاحم است لذا با انتخاب طول موجهای جدید، HPSAM را برای گونه Y انجام می‌دهیم در حالیکه غلظت X ثابت است.

ب) از A_H استفاده می‌کنیم که در این صورت بایستی با استفاده از محلولهای استاندارد Y ، یک منحنی کالیبراسیون از رسم A_H بر حسب غلظت Y تهیه گردد..

در انتخاب طول موجهای دوگانه λ_1 و λ_2 باید اصول زیر در نظر گرفته شوند:

الف) در دو طول موج انتخابی باید سیگنالهای آنالیت با غلظت آنالیت رابطه خطی داشته باشند.

ب) در دو طول موج انتخابی باید سیگنالهای گونه مزاحم با هم مساوی باشند حتی اگر غلظت آنالیت تغییر کند.

ج) سیگنال تجزیه‌ای مخلوط آنالیت و مزاحم باید برابر مجموع سیگنالهای تجزیه‌ای انفرادی آنالیت و مزاحم باشد.

د) اختلاف شیب خطوط حاصل از افزایش استاندارد در طول موجهای λ_1 و λ_2 باید حتی‌الامکان بزرگ باشد تا صحت اندازه‌گیری افزایش یابد.

۱-۲- اهمیت و کاربردهای پالادیم

پالادیم در سال ۱۸۰۳ توسط ولاستون^۱ کشف گردید. این عنصر به همراه دیگر فلزات گروه پلاتین و با ترکیبات مس و نیکل یافت می‌شود. پالادیم پائین‌ترین نقطه جوش و دانسیته را در گروه فلزات پلاتین دارد. نقاط ذوب و جوش پالادیم به ترتیب ۱۵۵۴ و ۲۹۷۰ درجه سانتیگراد می‌باشد. در دمای ۲۰ درجه سانتیگراد وزن مخصوص آن ۱۲/۰۲ است و ظرفیت‌های ۲، ۳ و ۴ را دارد. پالادیم فلزی است که اکسیژن هوا نمی‌تواند آن را اکسید کند.

پالادیم می‌تواند تا ۹۰۰ برابر حجم خودش هیدروژن را جذب کند. بنابراین هیدروژن به راحتی در پالادیم گرم شده نفوذ می‌کند و به همین دلیل از پالادیم برای خالص‌سازی این گاز استفاده می‌شود. از پالادیم برای واکنش‌های هیدروژن‌دار کردن و دهیدروژنه کردن استفاده می‌شود. پالادیم در آلیاژها و برای ساختن جواهرآلات و در دندانپزشکی کاربرد دارد. طلای سفید آلیاژی است از طلا که با افزایش پالادیم به آن بی‌رنگ شده است. از این فلز در ساختن وسایل جراحی، اتصالات الکتریکی و ساعت‌ها استفاده می‌شود.

۱-۳- اهمیت و کاربردهای کبالت

1- Wollaston

کبالت در سال ۱۷۳۵ توسط برانت^۱ کشف گردید. کبالت دارای نقاط ذوب و جوش به ترتیب ۱۴۹۵ و ۲۸۷۰ درجه سانتیگراد می باشد و وزن مخصوص آن در ۲۰ درجه سانتیگراد برابر ۸/۹ است. تا کنون ۲۶ ایزوتوپ کبالت شناسایی شده‌اند. از میان این ایزوتوپها کبالت ۵۹ در طبیعت یافت می شود و پایدار است و کبالت ۶۵ یک منبع گامای مهم به حساب می‌آید. با توجه به اینکه کبالت فلزی سفت و شکننده است لذا این فلز در آلیاژهای مختلف و مفید بکار رفته است..

۴-۱- مروری بر کارهای انجام شده برای اندازه‌گیری همزمان کبالت و

پالادیم

در سال ۱۹۸۵ یک روش اسپکتروفتومتری با استفاده از لیگاند ۵- (۵ - کرد - ۲ - پیریدیل آزو) تولوئن - ۲، ۴ - دی‌آمین برای اندازه‌گیری همزمان کبالت و پالادیم گزارش شده است. کبالت با این لیگاند در دمای اتاق به سرعت کمپلکس تشکیل میدهد ولی پالادیم در دمای ۸۰ - ۷۰ درجه سانتیگراد با این لیگاند طی مدت ۱۰ دقیقه بطور کامل واکنش می‌دهد که هر دو در ۵۷۰ نانومتر جذب دارند. یک بار جذب مخلوط کبالت و پالادیم با این لیگاند در ۵۷۰ نانومتر به روش اسپکتروفتومتری اندازه‌گیری شده است بار دیگر پالادیم با لیگاند مذکور کمپلکس داده شده و جذب آن در ۵۷۰ نانومتر اندازه‌گیری شده است. مقدار کبالت از اختلاف دو جذب فوق بدست آمده است ضرایب جذب مولی کمپلکس‌های کبالت و پالادیم با لیگاند مذکور در ۵۷۰ نانومتر به ترتیب $10^5 \times 1/2$ و $10^4 \times 6/9$ لیتر بر مول بر سانتی‌متر می باشد. در این روش Fe^{3+} , Cu^{2+} مزاحم هستند [۶].

در سال ۱۹۸۹ از واکنشگر ۵ - (۴ و ۵ - دی‌متیل تiazول - ۲ - ایل آزو) تولوئن - ۲ و ۴ - دی‌آمین (DMTADAT) برای اندازه‌گیری همزمان پالادیم و کبالت استفاده گردید. این واکنشگر در محیط بافری متشکل از $H_3BO_3 - HCl$ با کبالت و پالادیم کمپلکس‌هایی با طول موج‌های ماکزیمم به ترتیب ۶۰۵ و ۶۱۰ نانومتر با ضرایب جذب $10^4 \times 9/3$ و $10^4 \times 5/3$ لیتر بر مول بر سانتی‌متر تشکیل می دهد. رابطه بیر

برای کبالت و پالادیم به ترتیب تا ۰/۴ و ۱/۴ میکروگرم بر میلی لیتر صادق است کمپلکس پالادیم در دمای محیط تشکیل می شود و برای تشکیل کمپلکس کبالت باید به مدت ۱۰ دقیقه در دمای ۶۰ درجه سانتیگراد آن را حرارت داد. در این روش گونه های Sn(IV) , Fe(III) مزاحم هستند که Fe(III) با سولفو سالیلیک اسید و Sn(IV) با NaF پوشانده شده اند [۷].

در سال ۱۹۹۲ با استفاده از واکنشگر ۲- (۵- برمو - ۲- پیریدیل آزو) -۵- دی متیل آمینو آنیلین روشی برای اندازه گیری همزمان کبالت و پالادیم ارائه شده است. به بخشی از نمونه که در $\text{pH} = 5/2$ بافری شده است محلول اتانولی ۰/۰۲٪ از واکنشگر فوق افزوده و سپس به آن HClO_4 ۶ مولار افزوده می شود و جذب آن در ۶۱۰ نانومتر اندازه گیری می گردد. در این حالت جذب کل کبالت و پالادیم بدست می آید. به بخش دیگری از نمونه پس از افزایش HClO_4 ۶ مولار، محلول واکنشگر فوق افزوده و جذب آن در ۶۱۰ نانومتر اندازه گیری می شود که در این حالت جذب مربوط به پالادیم بدست می آید. از اختلاف این دو جذب، می توان مقدار کبالت را بدست آورد. از این روش برای اندازه گیری این دو عنصر در غربالهای مولکولی و سنگهای معدنی استفاده شده است [۸].

در سال ۲۰۰۰، لیگاند ۲- [۲- (۶- متیل بنزو تیا زولیل آزو) -۵- (N - متیل - N - استیل) بنز آمید برای اندازه گیری همزمان کبالت و پالادیم در محلولهای آبکاری به روش اسپکترفوتومتری مورد استفاده قرار گرفت. در این روش به بخش های رقیق شده از محلول آبکاری، بافر استاتی با pH برابر ۴/۵ و مقدار کافی از لیگاند مذکور و SDS افزوده شده و سپس تا حجم مناسب محلول رقیق می گردد و جذب آنها در طول موج های ۷۱۰ و ۶۱۰/۵ نانومتر اندازه گیری می شود. در طول موج ۷۱۰ نانومتر فقط کبالت جذب دارد و در ۶۱۰/۵ نانومتر هر دو گونه جذب دارند. مقدار کبالت با استفاده از روش ضریب (Wefficient method) محاسبه می شود. گستره خطی منحنی های کالیبراسیون برای پالادیم و کبالت به ترتیب ۴ - ۰/۲ و ۲/۲۵ - ۰/۴ میکروگرم بر میلی لیتر و حد تشخیص روش برای پالادیم و کبالت به ترتیب ۰/۲۰ و ۰/۳۰ میکروگرم بر میلی لیتر گزارش شده است [۹].

در سال ۲۰۰۳، یک سیستم حساس اسپکترفوتومتری برای تعیین همزمان مقادیر بسیار کم کبالت و پالادیم با لیگاند ۵ - (۵ - نیترو - ۲- پیریدیل آزو) -۲- دی آمینو تولوئن ارائه شده است. اساس این

سیستم بر پایه دو محیط متفاوت برای واکنش تشکیل کمپلکس بین دو یون و لیگاند مذکور می باشد. در دمای اتاق و در محیط اسیدی قوی، پالادیم با لیگاند بطور کامل واکنش می دهد، در حالیکه کبالت می تواند فقط در محلول بافر استاتی با pH برابر با ۵/۰ تا ۶/۵ با لیگاند کمپلکس تشکیل دهد که کمپلکس تشکیل شده با افزایش اسید معدنی به یک گونه آبی رنگ پایدار با حساسیت بیشتر تبدیل می شود، ماکزیمم جذب کمپلکس های کبالت و پالادیم به ترتیب در ۵۸۶ و ۵۹۲ نانومتر می باشد. در طول موج ۵۸۹ نانومتر جذب کمپلکس های کبالت و پالادیم جمع پذیری طیفی خیلی خوبی را نشان می دهد. ضریب مولی کمپلکس های کبالت و پالادیم به ترتیب $10^5 \times 1/4$ و $10^5 \times 1/11$ لیتر بر مول بر سانتی متر بدست آمد. قانون بیردرگستره ۰/۰-۰/۳۶ میکروگرم بر میلی لیتر کبالت و ۰/۰-۱/۵ میکروگرم بر میلی لیتر برای پالادیم صادق است. این روش برای اندازه گیری کبالت و پالادیم بطور همزمان در سنگ های معدنی نتایج رضایت بخشی داده است [۱۰].

در سال ۲۰۰۳ از روش اسپکتروفتومتری مشتقی مرتبه اول و دوم برای اندازه گیری مجزا و همزمان کبالت و پالادیم با استفاده از ۱- (۲- پیریدیل آزو) ۲- نقتل (PAN) در محیط مایسلی SDS استفاده شده است. PAN در pH خنثی با پالادیم و کبالت کمپلکس های سبز رنگ تشکی می دهد که این کمپلکس ها در محیط مایسلی محلول هستند. در رسم منحنی های کالیبراسیون برای اندازه گیری های مجزا از روش اسپکتروفتومتری مشتقی مرتبه صفر و اول استفاده گردیده است. روش اسپکتروفتومتری مشتقی مرتبه دوم در طول موجهای ۶۲۸ یا ۵۷۸ و ۶۱۴ نانومتر به ترتیب برای اندازه گیری همزمان کبالت و پالادیم بکار برده شده است. این روش برای اندازه گیری کبالت و پالادیم در نمونه های مختلف از جمله چند آلیاژ سنتزی، کبالت در آمپولهای ویتامین B₁₂ و ب - کمپلکس بکار برده شده است [۱۱].

یک روش اسپکتروفتومتری برای تعیین همزمان کبالت، پالادیم و رودیم بر پایه استفاده از ۵ - (۵ - نیترو - ۲ - پیریدیل آزو) ۲-، ۴- دی آمینوتولون بعنوان یک واکنشگر رنگزا در سال ۲۰۰۴ گزارش شده است. در محلول ۳ مولار اسید سولفوریک جذب کمپلکس های کبالت، پالادیم و رودیم در ۵۸۶ نانومتر خاصیت جمع پذیری خوبی را نشان می دهند. ضریب جذب مولی کمپلکس های کبالت، پالادیم و رودیم به ترتیب $10^5 \times 1/46$ ، $10^4 \times 9/5$ و $10^5 \times 1/63$ لیتر بر مول بر سانتی متر بدست آمد. قانون بیردرگستره ۰-۰/۳۰ ppm برای کبالت، ۰/۰-۰/۶ ppm برای رودیم و ۰/۰-۰/۹۵ ppm برای پالادیم خطی است. این روش

برای اندازه‌گیری مقادیر بسیار کم کبالت پالادیم و رودیم در نمونه‌های سنتزی نتایج رضایت‌بخشی داده است [۱۲].

در سال ۲۰۰۴، روش افزایش استاندارد نقطه H- (HPSAM) برای اندازه‌گیری همزمان مقادیر بسیار کم کبالت و پالادیم استفاده شده است. لیگاند ۱- (۲- پیریدیل آزو) -۲- نفتول (PAN) بعنوان یک واکنشگر رنگزا با کبالت و پالادیم کمپلکس‌های سبز رنگ ایجاد می‌کند که در محیط مایسلی SDS محلول هستند، تعیین همزمان کبالت و پالادیم در شرایط بهینه با استفاده از HPSAM به روش اسپکتروفتومتری انجام شد. مقادیر جذب‌ها در دو جفت طول موجهای ۵۹۷ و ۶۵۰ یا ۵۶۶ و ۶۱۲ نانومتر دنبال می‌گردد در حالیکه به ترتیب محلولهای استاندارد کبالت یا پالادیم افزوده می‌شود. روش قادر به تعیین کبالت و پالادیم با نسبتهای ۵ به ۱ (۵:۱) تا ۱ به ۳۰ (۱:۳۰) می‌باشد، صحت و دقت روش برای مقادیر معلوم و مختلف کبالت و پالادیم در مخلوطهای دوتایی آنها ارزیابی شده است. این روش در نمونه‌های آب حقیقی (آب رودخانه و چشمه) و محلول نمونه‌های سنتزی بکار برده شده است [۱۳].

علاوه بر روشهای اسپکتروفتومتری از روشهای دیگری نیز برای اندازه‌گیری همزمان کبالت و پالادیم استفاده شده است که از آن جمله می‌توان به روش جذب اتمی [۱۴-۱۵]، روش ولتامتری عریانسازی کاتدی [۱۶] و روش پلاسمای کوپل شده القایی با طیف‌سنجی جرمی (ICP-MS) [۱۷] اشاره کرد. روشهای جذب اتمی و پلاسمای کوپل شده القایی نیاز به دستگاههای گران‌قیمت دارد. روشهای ولتامتری نیز وقت گیر می‌باشند. بعضی از روشهای ارائه شده وقت‌گیر بوده [۲۰ و ۲۱] یا نیاز به کار کردن در شرایط خاص دارند [۲] و یا از طریق اختلاف جذب در شرایط [۳۱ و ۳] غلظت کبالت و پالادیم را اندازه‌گیری نموده‌اند.

در این طرح یک روش اسپکتروفتومتری ساده و انتخابی بر اساس واکنش تشکیل کمپلکس بین یونهای کبالت (II) و پالادیم (II) با لیگاند ۴- (۲- پیریدیل آزو) - رزورسینول (PAR) در محیط مایسلی برای تعیین یونهای فوق ارائه می‌شود. تعیین غلظت یونهای فوق در مخلوط آنها به روش افزایش استاندارد نقطه اچ انجام می‌شود. لیگاند مذکور یک لیگاند ساده می‌باشد که بطور تجارتي در دسترس است.

فصل دوم

بخش تجربی

۲-۱ مقدمه

با توجه به اهمیت و کاربردهای کبالت و پالادیم که در فصل اول به آنها اشاره گردید، یک روش اسپکترو فتومتری برای اندازه گیری همزمان آنها ارائه شده است. ترکیب ۴- (۲- پیریدیل آزو) - رزورسینول (PAR) یک لیگانه سه دندانه است که از سر N پیریدین، N آزو و O گروه فنلی با یون فلزات پیوند تشکیل می دهد که دو حلقه پنج عضوی ایجاد می کند. این ترکیب بیشتر در محلولهای اسیدی ضعیف و بازی ضعیف با یون فلزات کمپلکس تشکیل می دهد. ترکیب فرمول کمپلکس های PAR با یک یون فلزی در محلولهای اسیدی و بازی با هم متفاوت است [۱۸].

۲-۲ مواد و محلول های مورد نیاز

در تهیه تمام محلولها از آب دو بار تقطیر استفاده شد و تمام واکنشگرهای مورد استفاده از خلوص تجزیه ای برخوردار بودند. محلول ۴- (۲- پیریدیل آزو) - رزورسینول (PAR) با غلظت ۰/۲۵ درصد وزنی - حجمی از انحلال ۰/۲۵ گرم از واکنشگر PAR (مرک)^۱ در آب دو بار تقطیر و رقیق کردن آن تا خط نشانه در بالن ۱۰۰ میلی لتری تهیه گردید.

برای تهیه محلول استاندارد ۱۰۰۰ میکروگرم بر میلی لیتر پالادیم (II)، ۰/۴۱۶۵ گرم پالادیم (II) کلرید (فلوکا)^۲ در ۱۰ میلی لیتر محلول آبی حاوی ۲/۰ میلی لیتر اسید کلریدریک غلیظ حل گردید و سپس در بالن

حجمی ۲۵۰ میلی لیتری تا خط نشانه با آب مقطر رقیق گردید. سپس این محلول به روش وزن سنجی بادی متیل گلی اکسیم استاندارد شد [۱۹].

محلولهای سورفکتانت (تریتون ۱۰۰-X^۱، توئین-۸۰^۲ و سدیم دودسیل سولفات) با غلظت ۶/۴٪ (وزنی-حجمی) از انحلال وزن مناسب آنها در آب در بالن حجمی ۲۵۰ میلی لیتری تهیه گردید.

محلول ۱۰۰۰ میکروگرم بر میلی لیتر کبالت (II) از انحلال وزن لازم از $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (مرک) در آب دو بار تقطیر و رقیق کردن آن در بالن حجمی ۱۰۰ میلی لیتری تهیه و سپس استاندارد گردید [۲۰]. محلولهای رقیق تر کبالت (II) و پالادیم (II)، روزانه از رقیق سازی متوالی محلولهای فوق با آب دو بار تقطیر تهیه می شدند.

۲-۳- دستگاههای مورد استفاده

برای ثبت طیف های جذبی محلولها در ناحیه مرئی-ماوراء بنفش و اندازه گیری جذب محلولهای از یک دستگاه اسپکترو فتومتر شیمادزو مدل UV-160 مجهز به یک جفت سل کوارتزی ۱/۰ سانتی متری استفاده گردید.

۲-۴- طیف جذبی

در انجام یک بررسی و اندازه گیری به روش اسپکترو فتومتری نیاز به طیف جذبی مواد مورد نظر و انتخاب طول موج مناسب وجود دارد. در شکل (۱-۲) جزئیات طیفی کمپلکس های پالادیم (II) و کبالت (II) با لیگاند ۴-(۲-پیریدیل آزو)-رزورسینول (PAR) در محیط مایسلی به صورت جدا و به صورت مخلوط نشان داده شده است. این طیف ها مربوط به کمپلکس های PAR این دو فلز در محیط مایسلی SDS است که ابتدا در محلول آمونیاکی رقیق تشکیل شده اند و سپس به آنها اسید قوی HClO_4 افزوده شده است.

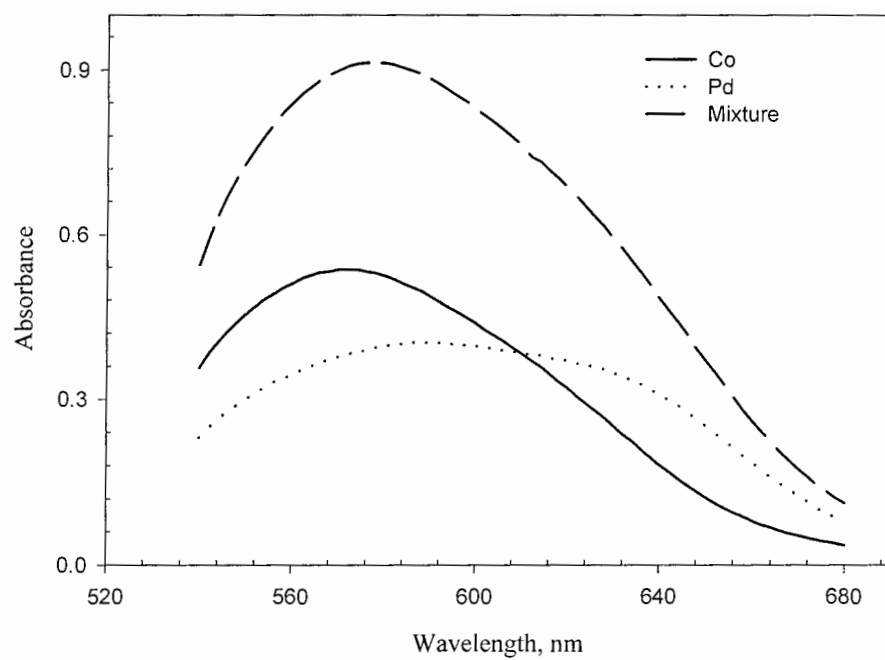
همانطور که در شکل (۱-۲) مشاهده می شود کمپلکس Co-PAR دارای یک ماکزیمم جذبی در طول موج ۵۷۲ نانومتر و کمپلکس Pd-PAR دارای یک ماکزیمم جذبی در ۵۹۰ نانومتر می باشد. لذا در بررسی متغیرهای تجربی مؤثر بر حساسیت روش و به دست آوردن منحنی کالیبراسیون برای اندازه گیری جذب محلولهای کمپلکس های کبالت (II) و پالادیم (II) به ترتیب از طول موجهای ۵۷۲ و ۵۹۰ نانومتر استفاده گردید.

۲-۵- روش بهینه سازی متغیرها

برای رسیدن به بهترین حساسیت و حد تشخیص، متغیرهای مؤثر بر میزان جذب کمپلکس های یونهای پالادیم و کبالت با PAR به ترتیب در طول موجهای ۵۹۰ و ۵۷۲ نانومتر مورد بررسی قرار گرفته و بهینه شدند. در بررسی متغیرها، از روش بهینه سازی تک عاملی استفاده گردید. در این روش همه متغیرها ثابت در نظر گرفته می شوند و فقط پارامتری که باید بهینه شود، تغییر داده می شود. مهمترین مزیت این روش سادگی آن بوده و زمانی مفید است که هیچ برهم کنشی بین پارامترها وجود نداشته باشد.

۲-۵-۱ انتخاب نوع و غلظت عامل مایسلی کننده:

در محیط اسیدی یونهای کبالت با PAR کمپلکس تشکیل نمی دهند ولی یونهای پالادیم با PAR با سرعت کمی واکنش داده و کمپلکس سبز رنگی ایجاد می نمایند. در محلول آمونیاکی رقیق، کبالت (II) و پالادیم (II) با PAR سریع واکنش داده و کمپلکسهای قرمز رنگ محلول در آب تشکیل می دهند. آزمایشهای اولیه نشان داد که با افزایش اسیدهای قوی به کمپلکس های Co-PAR و Pd-PAR تشکیل شده در محلول آمونیاکی رقیق، رنگ این کمپلکسها به ترتیب از قرمز به سبز مایل به قهوه ای و سبز تغییر می دهد. همانطور که اشاره شد کمپلکسهای Co-PAR و Pd-PAR در آب محلول هستند، اما بررسی های بیشتر نشان داد که افزایش عامل مایسلی کننده باعث افزایش حساسیت در اندازه گیری پالادیم می شود و همچنین باعث افزایش قابل



شکل (۱-۲) طیف جذبی کمپلکس Co-PAR (—)، Pd-PAR (....) و مخلوط دو کمپلکس (- - -)

شرایط: PAR با غلظت ۰/۰۰۲۵٪، SDS با غلظت ۰/۱۰٪، ۰/۱۰٪ مولار اسید پرکلریک، کبات (II) و پالادیم (II)

به ترتیب با غلظت های ۲/۰ و ۴/۰ میکروگرم بر میلی لیتر.

ملاحظه ای در پایداری کمپلکس های فوق می گردد. نتایج حاصل از بررسی اثر عامل مایسلی کننده در غلظت های یکسان و نوع آن در جدول (۱-۲) آورده شده است. بررسی نتایج این جدول نشان می دهد که استفاده از سدیم دو دسیل سولفات (SDS) حساسیت و پایداری بیشتری را فراهم می نماید. لذا غلظت SDS بصورت زیر مورد بررسی قرار گرفت:

در یک بالن حجمی ۱۰ میلی لیتری، ۱/۰ میلی لیتر محلول ۴- (۲- پیریدیل آزو) -رزورسینول ۰/۲۵٪ (وزنی-حجمی) بصورت نمک سدیم، حجم های مختلف از محلول SDS ۶/۴٪ (وزنی-حجمی)، دو قطره محلول آمونیاک ۰/۱۰ مولار و ۱/۰ میلی لیتر محلول ۲۰ ppm کبالت (II) و یا ۱/۰ میلی لیتر محلول ۴۰ ppm پالادیم (II) افزوده شده پس از ۴ دقیقه ۱/۰ میلی لیتر محلول اسید پرکلریک ۱/۰ مولار اضافه و با آب دو بار تقطیر به حجم رسانده شد. سپس جذب کمپلکس Co-PAR یا Pd-PAR به ترتیب در طول موج ۵۷۲ یا ۵۹۰ نانومتر نسبت به محلول شاهد اندازه گیری شد. برای تهیه محلول شاهد مانند روش فوق عمل شد با این تفاوت که به محلول شاهد، یونهای کبالت (II) و پالادیم (II) اضافه نمی شد. نتایج حاصل از آن در جدول (۲-۲) و شکل (۲-۲) آورده شده است.

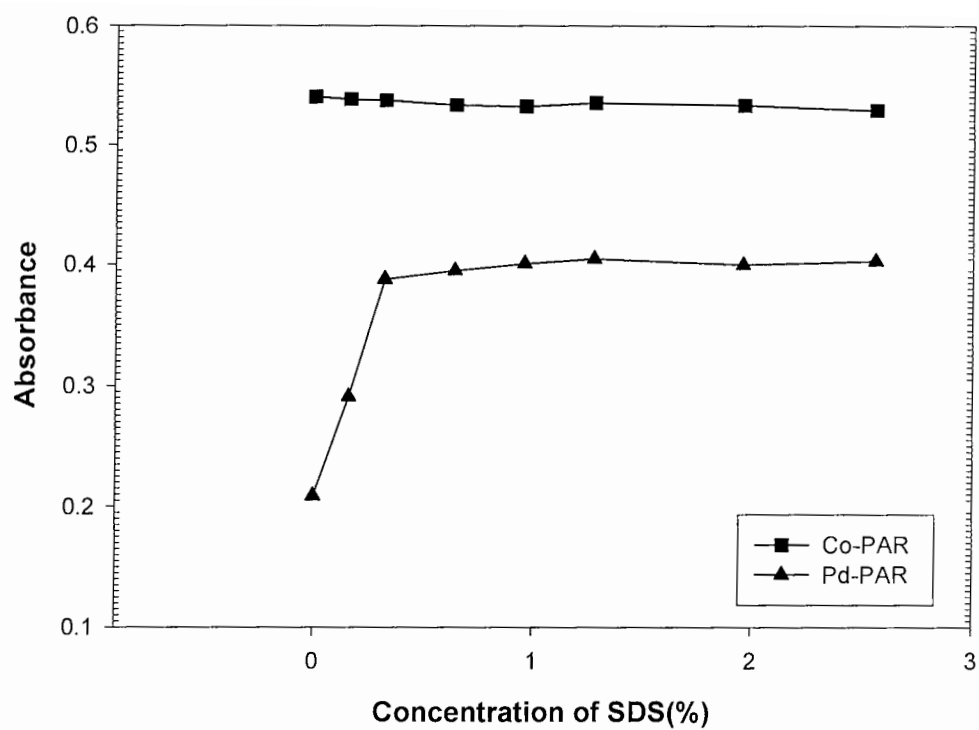
همانظوری که در شکل (۲-۲) مشاهده می شود تغییر غلظت SDS در گستره ۰/۱۰ - ۲/۵۶ درصد تغییر قابل ملاحظه ای روی جذب کمپلکس Co-PAR ندارد. اما با افزایش غلظت SDS تا ۰/۳۲٪، جذب کمپلکس Pd-PAR افزایش یافته و در غلظت های بالاتر اثری روی حساسیت ندارد. لذا برای ادامه کار غلظت ۱/۲۸٪ انتخاب شد.

جدول (۱-۲) مشخصات کمپلکسهای Pd-PAR و Co-PAR

Co-PAR			Pd-PAR			سورفکتانت
پایداری	$\epsilon(M^{-1} cm^{-1})$	$\lambda_{max}(nm)$	پایداری	$\epsilon(M^{-1} cm^{-1})$	$\lambda_{max}(nm)$	
کمتر از ۳ ساعت	$1/61 \times 10^4$	۵۵۸	کمتر از ۲ ساعت	$5/37 \times 10^3$	۵۹۲	—
بیش از دو روز	$1/56 \times 10^4$	۵۷۲	بیش از دو روز	$1/07 \times 10^4$	۵۹۰	SDS
بیش از دو روز	$1/22 \times 10^4$	۵۶۹	کمتر از یک روز	$7/93 \times 10^3$	۶۰۷	توئین-۸۰
بیش از دو روز	$1/29 \times 10^4$	۵۷۱	کمتر از یک روز	$6/84 \times 10^3$	۶۰۷	تریتون X-۱۰۰

جدول (۲-۲) نتایج بررسی اثر غلظت SDS بر حساسیت

غلظت SDS (%)	جذب Co-PAR	جذب Pd-PAR
۰/۰۰	۰/۵۴۰	۰/۲۰۹
۰/۱۶	۰/۵۳۸	۰/۲۹۱
۰/۳۲	۰/۵۳۷	۰/۳۹۱
۰/۶۴	۰/۵۳۳	۰/۳۹۵
۰/۹۶	۰/۵۳۲	۰/۴۰۱
۱/۲۸	۰/۵۳۵	۰/۴۰۵
۱/۹۲	۰/۵۳۳	۰/۴۰۰
۲/۵۶	۰/۵۲۹	۰/۴۰۳



شکل (۲-۲) اثر غلظت SDS بر حساسیت. شرایط: PAR با غلظت ۰/۰۲۵٪، ۰/۱۰ مولار اسید پرکلریک، کبات

(II) و پالادیم (II) به ترتیب با غلظت های ۲/۰ و ۴/۰ میکروگرم بر میلی لیتر.

۲-۵-۲- بررسی اثر نوع و غلظت اسید بر حساسیت

برای اندازه گیری انتخابی کبالت (II) و پالادیم (II) با PAR، باید از تشکیل کمپلکس بین سایر یونها با PAR جلوگیری کرد. پس از تشکیل کمپلکس های Co-PAR و Pd-PAR در محلول رقیق آمونیاکی، افزایش اسید معدنی باعث می شود که دیگر کمپلکس های فلزی PAR تجزیه شده و فقط کمپلکس های Co-PAR و Pd-PAR تجزیه نشوند. اسیدهای معدنی مختلف (اسید سولفوریک، اسید نیتریک و اسید پرکلریک) در گستره غلظتی ۰/۲۵-۰/۱۰ مولار بررسی شدند اما تفاوتی در حساسیت در حضور اسیدهای فوق مشاهده نشد. در ادامه کار از اسید پرکلریک استفاده شد به دلیل اینکه یک اسید بی اثر از نظر تشکیل کمپلکس و رسوب می باشد. روش بررسی اثر غلظت اسید پرکلریک بصورت زیر بود:

در یک بالن حجمی ۱۰ میلی لیتری، یک میلی لیتر از محلول PAR ۰/۲۵۰٪، ۲/۰ میلی لیتر محلول SDS ۰/۶/۴ دو قطره آمونیاک ۰/۱۰ مولار و ۱/۰ میلی لیتر محلول ۲۰ ppm کبالت (II) یا ۱/۰ میلی لیتر محلول ۴۰ ppm پالادیم (II) افزوده شد و پس از ۴ دقیقه حجم های مختلف از محلول ۱/۰ مولار اسید پرکلریک افزوده و با آب مقطر به حجم رسانده شد. جذب محلولهای آنها نسبت به شاهد در طول موجهای ماکزیم آنها اندازه گیری گردید. نتایج آن در جدول (۳-۲) و شکل (۳-۲) آورده شده است.

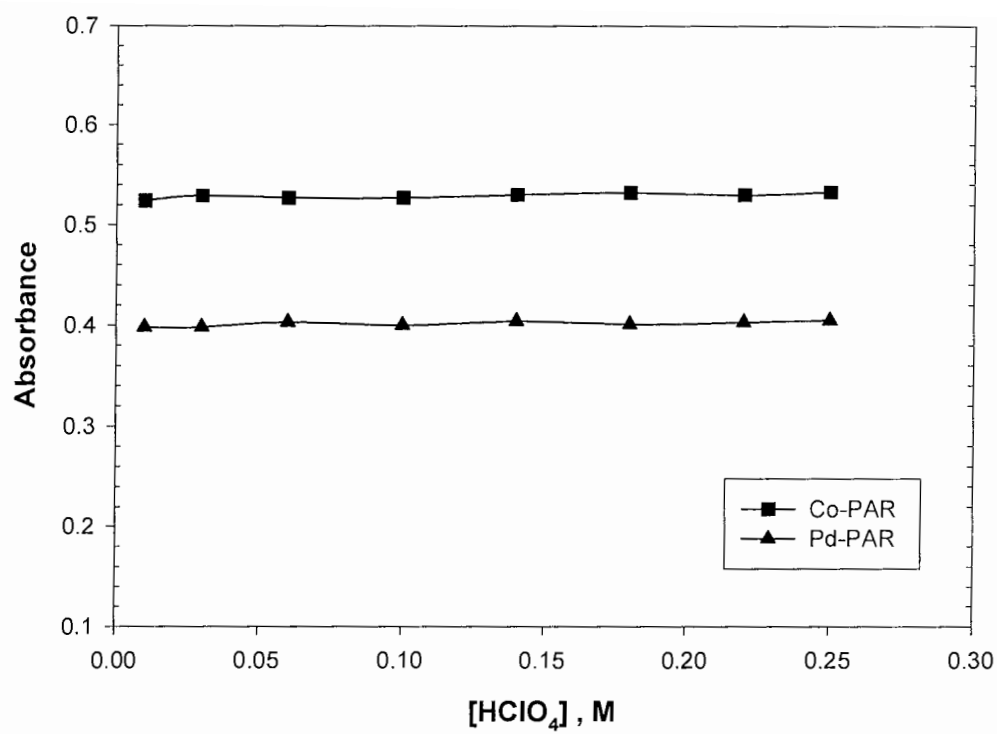
۲-۵-۳- بررسی اثر غلظت ۴- (۲- پیریدیل آزو)-رزورسینول (PAR)

غلظت PAR در محدوده غلظتی ۰/۰۳۵ - ۰/۰۰۵ درصد وزنی-حجمی مورد بررسی قرار گرفت. روش بررسی بصورت زیر بود:

در یک بالن حجمی ۱۰ میلی لیتری، حجم های مختلف از محلول PAR ۰/۲۵۰٪، ۲/۰ میلی لیتر محلول SDS ۰/۶/۴، دو قطره آمونیاک ۰/۱۰، ۱/۰ میلی لیتر محلول ۲۰ ppm کبالت (II) یا ۴۰ ppm پالادیم (II) افزوده شد. پس از ۴ دقیقه ۱/۰ میلی لیتر محلول ۱/۰ مولار اسید پرکلریک افزوده و با آب دو بار تقطیر به حجم رسانده شد. نتایج حاصل از بررسی در جدول (۴-۲) و شکل (۴-۲) آورده شده است.

جدول (۳-۲) نتایج بررسی اثر غلظت اسید پرکلریک

جذب کمپلکس Pd-PAR (۵۹۰ نانومتر)	جذب کمپلکس Co-PAR (۵۷۲ نانومتر)	غلظت HClO_4 (M)
۰/۳۹۸	۰/۵۲۴	۰/۰۱
۰/۳۹۸	۰/۵۲۹	۰/۰۳
۰/۴۰۳	۰/۵۲۷	۰/۰۶
۰/۴۰۰	۰/۵۲۷	۰/۱۰
۰/۴۰۴	۰/۵۳۰	۰/۱۴
۰/۴۰۱	۰/۵۳۲	۰/۱۸
۰/۴۰۳	۰/۵۳۰	۰/۲۲
۰/۴۰۵	۰/۵۳۳	۰/۲۵



شکل (۳-۲) اثر غلظت اسید پرکلریک بر حساسیت روش، شرایط: PAR با غلظت ۰/۰۲۵۰٪، SDS با غلظت

۱/۲۸٪، کبالت (II) با غلظت ۲/۰ ppm و پالادیم (II) با غلظت ۴/۰ ppm.

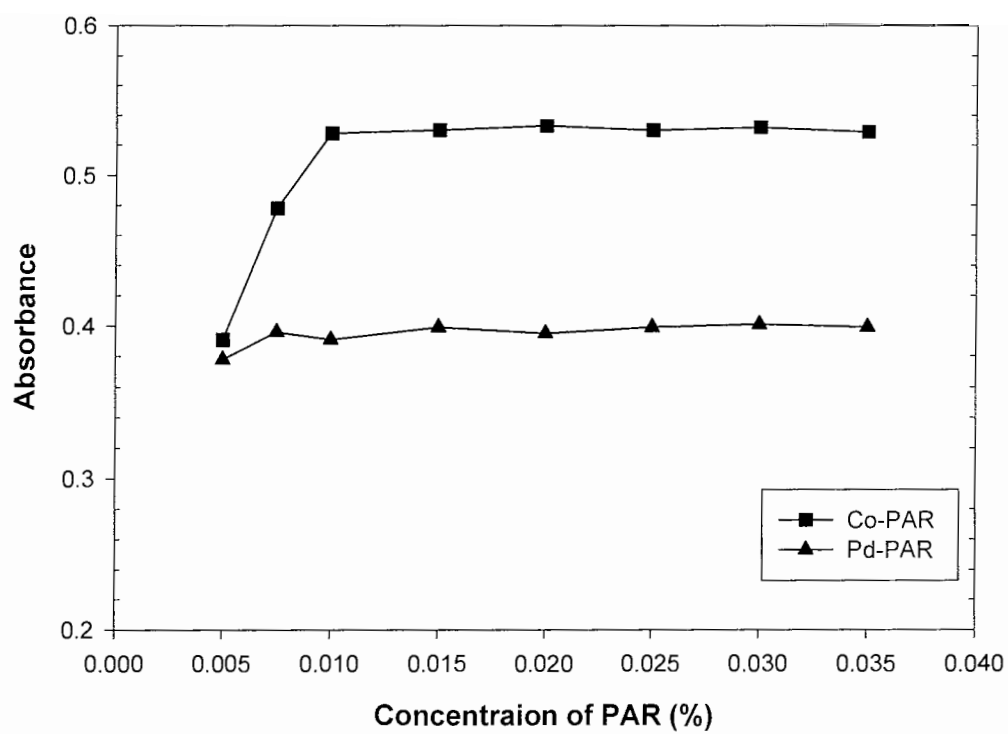
جدول (۴-۲) نتایج بررسی غلظت PAR بر حساسیت روش

غلظت PAR (%)	جذب کمپلکس Co-PAR (۵۷۲ نانومتر)	جذب کمپلکس Pd-PAR (۵۹۰ نانومتر)
۰/۰۰۵	۰/۳۹۱	۰/۳۶۲
۰/۰۰۷۵	۰/۴۷۸	۰/۳۹۶
۰/۰۱۰	۰/۵۲۸	۰/۳۹۱
۰/۰۱۵	۰/۵۳۰	۰/۳۹۹
۰/۰۲۰	۰/۵۳۳	۰/۳۹۵
۰/۰۲۵	۰/۵۳۰	۰/۳۹۹
۰/۰۳۰	۰/۵۳۲	۰/۴۰۱
۰/۰۳۵	۰/۵۲۹	۰/۳۹۹

همانطور که در شکل (۴-۲) مشاهده می شود در غلظت های ۰/۰۱۰ PAR و بیشتر از آن، جذب

کمپلکس Co-PAR ثابت شده است و در غلظت های ۰/۰۰۷۵ PAR و بیشتر از آن کمپلکس Pd-PAR دارای

جذب ثابتی شده است. لذا در ادامه کار غلظت ۰/۰۲۵ PAR بعنوان غلظت بهینه بکار برده شد.



شکل (۲-۴): اثر غلظت PAR بر حساسیت روش، شرایط: SDS با غلظت ۱/۲۸٪، اسید پر کلریک با غلظت ۱۰

۰/ مولار، کبات (II) با غلظت ۲/۰ ppm و پالادیم (II) با غلظت ۴/۰ ppm.

۲-۵-۴- اثر قدرت یونی

تأثیر قدرت یونی بر روی حساسیت و جذب کمپلکس های Co-PAR و Pd-PAR با استفاده از سدیم نیترات در ناحیه غلظتی ۰/۴۵-۰/۰۰ مولار مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصله نشان دهنده این بود که قدرت یونی تأثیر چندانی بر جذب کمپلکس ها و در نتیجه حساسیت روش ندارد.

۲-۶- شرایط بهینه

با توجه به نتایج تجربی حاصل از بررسی و بهینه سازی پارامترهای مؤثر بر جذب کمپلکس های کبالت و پالادیم با PAR در طول موجهای ماکزیمم مربوطه، شرایط بهینه زیر انتخاب شد و در آزمایشهای بعدی مورد استفاده قرار گرفت:

۱- غلظت ۰/۰۲۵ درصد وزنی- حجمی از محلول PAR..

۲- غلظت سدیم دو دسیل سولفات (SDS) ۱/۲۸ درصد وزنی-حجمی.

۳- غلظت اسید پرکلریک ۰/۱۰ مولار.

۲-۷- منحنی کالیبراسیون

در شرایط بهینه منحنی کالیبراسیون برای یونهای کبالت و پالادیم (بصورت کمپلکس آنها با PAR) بدست آمد. روش کار برای بدست آوردن منحنی کالیبراسیون برای هر یک از یونها بصورت زیر بود:

به یک بالن حجمی ۱۰ میلی لیتری، ۱/۰ میلی لیتر از محلول PAR با غلظت ۰/۲۵ درصد وزنی-حجمی، ۲/۰ میلی لیتر محلول SDS با غلظت ۶/۴٪ وزنی-حجمی، دو قطره آمونیاک ۰/۱۰ مولار و حجم های لازم از محلولهای استاندارد یونهای کبالت یا پالادیم اضافه گردید. پس از ۴ دقیقه ۱/۰ میلی لیتر محلول اسید پرکلریک ۱/۰ مولار افزوده و با آب مقطر به حجم رسانده شد. سپس مقدار لازم از محلول به سل دستگاه اسپکتروفتومتر منتقل گردید و جذب محلول در طول موج ماکزیمم مربوط نسبت به محلول شاهد اندازه گیری شد. نتایج

حاصله در جدول (۵-۲) آمده است. در این جدول علائم A ، C و r به ترتیب نشان دهنده میزان جذب هر کمپلکس در طول موج ماکزیمم مربوط، غلظت یون مورد نظر بر حسب میکروگرم بر میلی لیتر و ضریب همبستگی است.

جدول (۵-۲): نتایج حاصل از منحنی کالیبراسیون برای یونهای کبالت و پالادیم

پالادیم	کبالت	
۰/۴۰ - ۴/۰	۰/۲۰ - ۳/۵	گستره خطی (ppm)
$A = ۰/۰۰۸ + ۰/۰۹۵ C$	$A = ۰/۰۰۳ + ۰/۲۱۴ C$	معادله خط
۰/۹۹۱۷	۰/۹۹۹۳	r

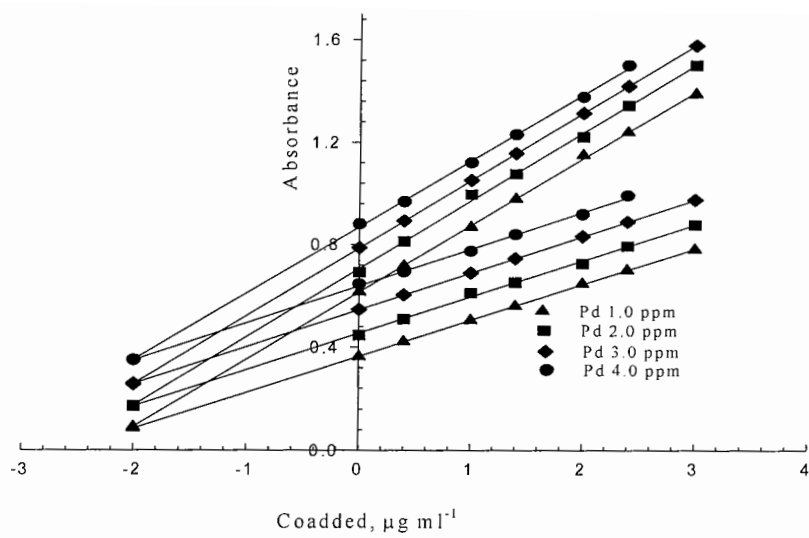
۲-۸- روش افزایش استاندارد نقطه اچ برای اندازه گیری همزمان کبالت و پالادیم

همانگونه که در بخش (۱-۱-۲) توضیح داده شد، در روش افزایش استاندارد نقطه اچ (HPSAM) برای اندازه گیری همزمان دو گونه X و Y در یک مخلوط، ابتدا باید دو طول موج مناسب انتخاب شود. برای بررسی کاربرد روش افزایش استاندارد نقطه اچ در اندازه گیری همزمان کبالت (II) و پالادیم (II) ابتدا باید دو طول موج انتخاب می شد. برای انتخاب دو طول موج مناسب باید اصول زیر در نظر گرفته می شد:

(الف) در دو طول موج انتخابی باید سیگنالهای آنالیت با غلظت رابطه خطی داشته باشند، (ب) با تغییر غلظت آنالیت باید سیگنال مزاحم ثابت باقی بماند، (ج) سیگنال تجزیه ای حاصل از مخلوطی حاوی آنالیت و مزاحم باید معادل با جمع سیگنالهای مجزای دو گونه آنالیت و مزاحم باشد، (د) علاوه بر این، در دو طول موج انتخابی باید اختلاف در شیب های دو خط مستقیم اندازه گیری شده تا حد ممکن بزرگ باشد تا حساسیت و صحت روش افزایش یابد.

همانگونه که در شکل (۱-۲) مشاهده می شود چون که طیف جذبی کمپلکس Pd-PAR پهن است برای رسیدن به صحت خوب، فقط کبالت (II) به عنوان آنالیت انتخاب شد. در این حالت می توان چندین جفت طول موج پیدا کرد که در آنها کمپلکس Pd-PAR جذب یکسانی داشته باشند. با توجه به اصول مذکور برای انتخاب جفت طول موج مناسب و رسیدن به حداقل خطا در غلظت آنالیت، بهترین جفت طول موج، ۵۶۴ و ۶۲۶ نانومتر انتخاب شدند. سپس نمونه های سنتزی حاوی نسبت های غلظتی متفاوت از کبالت (II) و پالادیم (II) تهیه شدند و افزایش استاندارد کبالت (II) انجام شد تا قابلیت کاربرد HPSAM در این دو طول موج برای تعیین مقدار کبالت (II) اثبات گردد. روش مطالعه به صورت زیر بود:

در یک بالن حجمی ۱۰ میلی لیتری، ۱/۰ میلی لیتر محلول PAR با غلظت ۰/۲۵۰٪، ۲/۰ میلی لیتر محلول SDS ۰/۶٪، دو قطره آمونیاک ۰/۱۰ مولار و حجم های لازم از محلولهای نمونه افزوده شد. پس از ۴ دقیقه، ۱/۰ میلی لیتر محلول اسید پرکلریک ۱/۰ مولار افزوده و با آب مقطر تا خط نشانه رقیق گردید. سپس مقداری از این محلول به سل دستگاه اسپکتروفتومتر منتقل شده و جذب های آنها در ۵۶۴ و ۶۲۶ نانومتر اندازه گیری گردید. سپس منحنی های افزایش استاندارد کبالت (II) برای هر مخلوط در دو طول موج مذکور تهیه گردید. در شکل (۲-۵) منحنی های افزایش استاندارد کبالت (II) برای مخلوطهایی با غلظت ثابت از کبالت (II) و مقادیر متفاوت از پالادیم (II) نشان داده شده است. غلظت کبالت (II) در این مخلوطها از C_H بدست می آید که در تمام منحنی های این شکل C_H برابر ۲- میکروگرم بر میلی لیتر می باشد که نشان می دهد غلظت کبالت (II) ۲ میکروگرم بر میلی لیتر است و C_H در غلظت های مختلف از پالادیم (II)، ثابت است یعنی غلظت کبالت مستقل از غلظت پالادیم است. همانگونه که در این شکل دیده می شود مقدار A_H برای نمونه های با غلظت های مختلف پالادیم، با هم متفاوت بوده و متناسب با غلظت پالادیم در مخلوط است.



شکل (۵-۲) نمودار روش افزایش استاندارد نقطه اچ برای اندازه گیری همزمان مقادیر ثابت کبات و مقادیر مختلف پالادیم. شرایط: ۱۰/۰ میلی لیتر محلول حاوی ۰/۱۰ مولار اسید پرکلریک، SDS با غلظت ۱/۲۸، PAR با غلظت ۰/۰۲۵ و ۲/۰ میکروگرم بر میلی لیتر کبات و غلظت های مختلف از پالادیم موقعی که محلول های استاندارد کبات اضافه می شود.

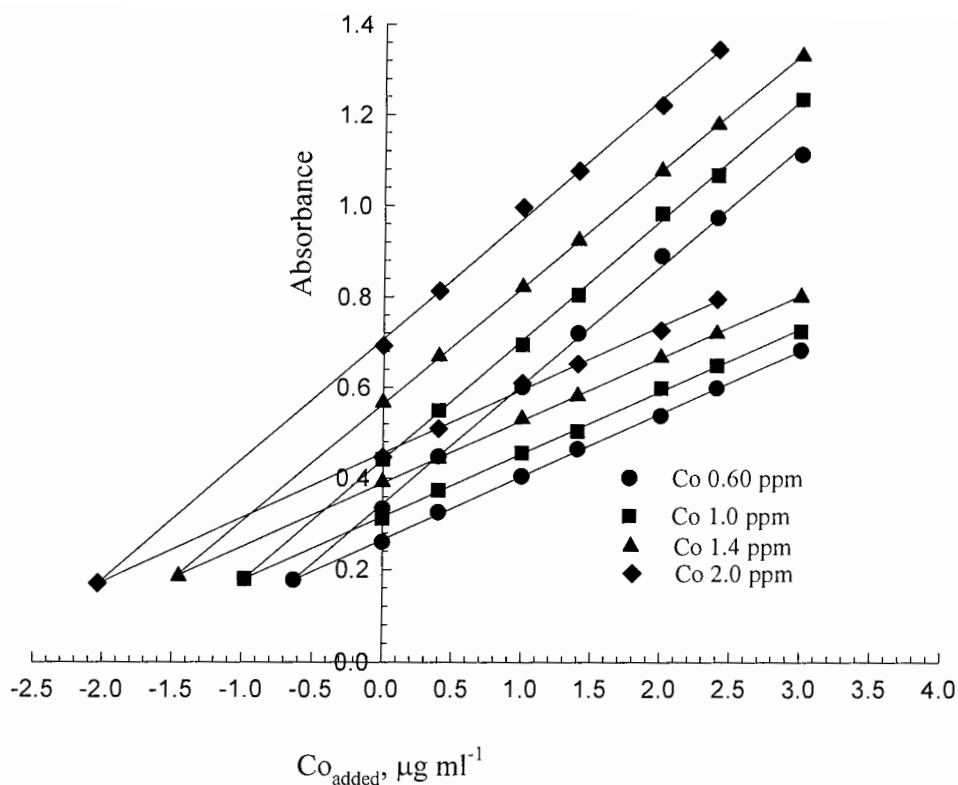
در شکل (۶-۲) منحنی های افزایش استاندارد کبالت (II) مربوط به مخلوطهایی با مقادیر ثابتی از پالادیم و مقادیر متفاوتی از کبالت (II) را نشان می دهد. همانگونه که مشاهده می شود، میزان جذب A_H برای تمام مخلوطها مساوی است که نشان دهنده این است که A_H مستقل از غلظت کبالت (II) و متناسب با غلظت پالادیم (II) است. از روی میزان A_H و منحنی کالیبراسیون مربوطه می توان غلظت گونه مزاحم یعنی پالادیم (II) را تعیین کرد. در این شکل نیز C_H نشان دهنده غلظت کبالت (II) در هر مخلوط است.

با توجه به دو شکل (۵-۲) و (۶-۲)، مشاهده می شود که با استفاده از HPSAM در دو طول موج ۵۶۴ و ۶۲۶ نانومتر می توان غلظت کبالت (II) (به عنوان آنالیت) را از روی C_H با صحت خوبی بدست آورد.

برای تعیین پالادیم در مخلوط از روی مقدار A_H به صورت زیر عمل گردید: مخلوط های حاوی مقدار ثابتی از کبالت (II) و مقادیر مختلفی از پالادیم (II) تهیه و نمودار افزایش استاندارد آنها رسم گردید. سپس A_H حاصل از این منحنی ها بر حسب غلظت پالادیم (II) رسم گردید که معادله آن بصورت :

$$A_H = 0.004 + 0.0826C \quad (r=0.9992)$$

در این معادله C غلظت پالادیم (II) بر حسب میکروگرم بر میلی لیتر است.



شکل (۲-۶): نمودار روش افزایش استاندارد نقطه اچ برای اندازه گیری همزمان مقادیر ثابت پالادیم و مقادیر مختلف کبالت. شرایط: ۱۰/۰ میلی لیتر محلول های حاوی ۰/۱۰ مولار اسید پرکلریک، SDS با غلظت ۱/۲۸٪، PAR با غلظت ۰/۰۲۵٪ و ۲/۰ میکروگرم بر میلی لیتر پالادیم و غلظت های مختلف از کبالت موقعی که محلول های استاندارد کبالت اضافه می شود.

۹-۲- بررسی اثر مزاحمت ها

به منظور بررسی گزینش پذیری روش HPSAM پیشنهادی، اثر یونهای خارجی در اندازه گیری همزمان یونهای کبالت و پالادیم در یک مخلوط حاوی ۷ میکروگرم از هر یون مورد مطالعه قرار گرفت. مطالعه بوسیله افزایش محلولهای استاندارد کبالت (II) انجام شد. روش کار به صورت زیر بود:

به یک بالن حجمی ۱۰ میلی لیتری، ۱/۰ میلی لیتر محلول PAR با غلظت ۰/۰۲۵٪، ۲/۰ میلی لیتر محلول SDS با غلظت ۰/۰۶۴٪، دو قطره آمونیاک ۰/۱۰ مولار، ۱/۰ میلی لیتر مخلوط استاندارد حاوی یونهای کبالت و پالادیم (که نسبت به هر یون ۷ میکروگرم بر میلی لیتر بود) و حجم های لازم از محلول یون مورد بررسی افزوده شد. پس از ۴/۰ دقیقه ۱/۰ میلی لیتر محلول اسید پرکلریک ۱/۰ مولار افزوده و با آب مقطر تا خط نشانه رقیق گردید. سپس حجم لازم از محلول به سل دستگاه اسپکتروفتومتر منتقل شده و جذب محلول در طول موجهای ۵۶۴ و ۶۲۶ نانومتر اندازه گیری گردید. در غیاب یون مزاحم چند مرتبه A_H و C_H اندازه گیری شد. سپس انحراف استاندارد A_H و C_H بدست آمد. در صورتیکه در حضور یون مزاحم، C_H (غلظت کبالت (II) به عنوان آنالیت) یا A_H اندازه گیری شده (به عنوان سیگنال تجزیه ای متناسب با غلظت پالادیم) معادل یا بیش از سه برابر انحراف استاندارد مربوطه با C_H یا A_H در غیاب یون مورد نظر اختلاف داشت، گونه مورد نظر در آن غلظت مزاحم بوده و غلظت آن کاهش داده می شد تا C_H یا A_H بدست آمده در حضور یون مزاحم با C_H یا A_H در غیاب یون مزاحم، اختلاف آنها کمتر از سه برابر انحراف استاندارد مربوطه شود. نتایج این بررسی در جدول (۶-۲) آورده شده است. بر طبق نتایج این جدول اندازه گیری همزمان یونهای کبالت و پالادیم با روش HPSAM، به اندازه کافی به صورت انتخابی انجام می شود.

جدول (۶-۲) نتایج حاصل از بررسی اثر گونه های مزاحم در اندازه گیری همزمان یک مخلوط دوتایی از

کبالت (II) و پالادیم (II) حاوی ۷/۰ میکروگرم از هر یون

نسبت وزنی گونه اضافه شده به کبالت یا پالادیم	گونه های اضافه شده
۱۰۰۰	NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , HPO_4^{2-} , Na^+ , K^+ , Li^+ , Sr^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+}
۱۰۰	Mn^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Sn^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Br^- , I^- , SCN^- , WO_4^{2-} , MoO_4^{2-} ,
۴۰	Hg^{2+} , Bi^{3+} , Ag^+ , VO_3^-
۱۰	Cu^{2+}

۱۰-۲- کاربرد روش افزایش استاندارد نقطه اچ

به منظور بررسی صحت روش چند مخلوط سنتزی با نسبت های غلظتی متفاوت از یونهای کبالت و پالادیم با استفاده از روش پیشنهادی HPSAM آنالیز شدند که نتایج آن در جدول (۷-۲) آمده است. این نتایج نشان می دهد که با بکار بردن روش پیشنهادی HPSAM می توان بطور همزمان کبالت و پالادیم را با صحت خوبی در نسبت غلظتی کبالت (II) به پالادیم (II) هفت به یک تا یک به هشت تعیین نمود.

۱۱-۲- آنالیز نمونه های حقیقی

به منظور بررسی کارایی روش در نمونه های حقیقی، روش پیشنهادی HPSAM برای اندازه گیری پالادیم و کبالت در چند نمونه واقعی سنتزی بکار برده شد. ترکیب نمونه های واقعی سنتزی مشابه چند آلیاژ واقعی بودند. نتایج این اندازه گیری ها در جدول (۸-۲) آمده است. توافق خوب بین این نتایج و مقادیر معلوم آنها نشان می دهد که روش پیشنهادی برای اندازه گیری همزمان کبالت و پالادیم در نمونه های پیچیده بطور موفقیت آمیزی قابل کاربرد است.

جدول (۷-۲) اندازه گیری کبالت و پالادیم در مخلوطهای دو تایی مختلف

تعیین شده (میکروگرم بر میلی لیتر)		نمونه (میکروگرم بر میلی لیتر)		C_H	A_H
Pd(II)	Co(II)	Pd(II)	Co(II)		
$3/98 \pm 0/07$	$0/52 \pm 0/03$	4/00	0/50	-0/52	0/346
$3/53 \pm 0/06$	$0/49 \pm 0/03$	3/50	0/50	-0/49	0/307
$3/04 \pm 0/05$	$1/02 \pm 0/04$	3/00	1/00	-1/02	0/264
$1/97 \pm 0/04$	$0/63 \pm 0/03$	2/00	0/60	-0/63	0/170
$1/03 \pm 0/03$	$0/98 \pm 0/04$	1/00	1/00	-0/98	0/087
$0/52 \pm 0/03$	$3/35 \pm 0/07$	0/50	3/40	-3/35	0/44
$1/47 \pm 0/04$	$2/03 \pm 0/05$	1/50	2/00	-2/03	0/125
$0/83 \pm 0/03$	$1/44 \pm 0/04$	0/80	1/40	-1/44	0/069

± انحراف استاندارد برای ۵ بار اندازه گیری تکراری.

جدول (۲-۸): اندازه گیری کبالت و پالادیم در چند نمونه آلیاژ سنتزی

نمونه	درصد کبالت اندازه گیری شده	درصد پالادیم اندازه گیری شده
آلیاژ بورچرا کروم (۳۰٪)، کبالت (۳۵٪)، نیکل (۳۵٪)	$35/7 \pm 0/9$	---
ریمالوی مولبیدن (۱۷٪)، کبالت (۱۲٪)، منگنز (۳٪) و آهن (۶۸٪)	$12/2 \pm 0/4$	---
آلیاژ پالادیم ۱ پالادیم (۴۰٪)، نقره (۳۰٪)، مس (۳۰٪)	---	$39/5 \pm 0/9$
آلیاژ پالادیم ۲ پالادیم (۷۲٪)، نقره (۲۶٪)، نیکل (۲٪)	---	$73/3 \pm 1/8$
پالادیم-کبالت پالادیم (۵۰٪)، کبالت (۵۰٪)	$48/9 \pm 0/9$	$50/83 \pm 1/4$

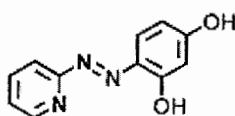
$\pm$ انحراف استاندارد برای ۵ بار اندازه گیری تکراری.

فصل سوم :

بحث و نتیجه گیری

۳-۱- سیستم شیمیایی بکار برده شده

ترکیب ۴- (۲- پیریدیل آزو) - رزورسینول (PAR) یک لیگانه سه دندانه با ساختار زیر است:



PAR یک لیگانه غیر ویژه است که با بسیاری از کاتیونهای فلزات واسطه نظیر مس، روی، کادمیم، آهن، نیکل، وانادیم، کبالت و پالادیم کمپلکس تشکیل می دهد. سرعت تشکیل کمپلکس ها، فرمول کمپلکس ها و پایداری آنها به pH محیط بستگی دارد. PAR با کاتیونهای کبالت و پالادیم کمپلکس هایی با طیف های جذبی متفاوت ایجاد می کند که در آب محلول هستند (شکل (۲-۱)). همانگونه که در شکل (۲-۱) مشاهده می شود اندازه گیری کبالت در حضور پالادیم و بلعکس با استفاده از قانون بیر در یک طول برای هر کدام امکان پذیر نمی باشد، چون همپوشانی طیفی زیادی با هم دارند. با بکارگیری روش افزایش استاندارد نقطه اچ می توان این دو کاتیون را در مخلوط های آنها بطور همزمان اندازه گیری نمود.

۳-۲- بررسی و بهینه سازی پارامترهای تجربی

کمپلکس هایی که PAR با کاتیونهای کبالت و پالادیم تشکیل می دهد به خاطر گروه OH موقعیت پارا در آب محلول هستند. افزایش عامل مایسلی کننده باعث شد که حساسیت در اندازه گیری پالادیم افزایش یابد. با توجه به این که هدف ما اندازه گیری مقادیر بسیار کم این کاتیونها می باشد لذا با افزایش عامل ماسیلی

کننده حساسیت در اندازه گیری پالادیم افزایش می یابد. همانگونه که در جدول (۲-۱) مشاهده می شود در حضور SDS در مقایسه با توئین-۸۰ و تریتون ۱۰۰-X حساسیت بیشتر است، به همین خاطر از SDS استفاده گردید. اثر غلظت SDS در گستره غلظتی ۰/۳۲-۲/۵۶ درصد وزنی-حجمی مورد مطالعه قرار گرفت که حساسیت در این گستره بطور محسوسی تغییر نکرد. در نتیجه غلظت ۱/۲۸٪ به عنوان غلظت بهینه انتخاب گردید. لازم به ذکر است که عامل ماسیلی کننده روی حساسیت اندازه گیری کبالت اثر نداشت اما بطور قابل ملاحظه ای در مدت زمان پایداری هر دو کمپلکس اثر داشت.

pH عامل مهمی در سرعت تشکیل کمپلکس ها و از طرف دیگر اثر مهمی در میزان پایداری کمپلکس ها و در نتیجه گزینش پذیری روش دارد. در محیط اسیدی پالادیم (II) به کندی با PAR کمپلکس می دهد اما کبالت (II) در این محیط کمپلکس نمی دهد. به همین خاطر در ابتدا دو قطره آمونیاک ۰/۱۰ مولار به محلول PAR افزوده می شد تا PAR را به فرم فعال تبدیل نماید. در محلول بازی ضعیف پالادیم (II) به سرعت با PAR واکنش می دهد و کبالت (II) نیز با سرعت خوبی واکنش می دهد و امکان تشکیل کمپلکس Co-PAR فراهم می شود. واکنش کبالت (II) با PAR تا ۲ دقیقه کامل می شود اما برای اطمینان از کامل شدن واکنش، ۴ دقیقه پس از مخلوط شدن PAR با کاتیونهای کبالت و پالادیم در محیط بازی ضعیف، اسید افزوده می شد. پس از کامل شدن واکنش ها، اسیدی کردن محیط باعث می شود کمپلکس های فلزات دیگر بجز کبالت و پالادیم تجزیه شده و گزینش پذیری روش افزایش یابد. از طرف دیگر تغییر pH محیط از قلیایی به اسیدی باعث تغییر فرمول استوکیومتری کمپلکس یا ترکیب کمپلکس می شود که به دنبال آن تغییر رنگ کمپلکس ها صورت می گیرد. به همین خاطر تغییر رنگ کمپلکس از قرمز رنگ (در محلول آمونیاک رقیق) به سبز و سبز مایل به قهوه ای (در محلول اسیدی) به ترتیب برای کمپلکس های Pd-PAR و Co-PAR مشاهده می شود. مثلاً در مورد کمپلکس Co-PAR، در محیط بازی ترکیب کمپلکس بصورت $\text{Co(HL)}\text{L}^-$ است و در محیط اسیدی به صورت Co(HL)_2 است که افزوده شدن یک پروتون به لیگاند PAR در ساختار کمپلکس باعث تغییر رنگ آن

از قرمز به سبز مایل به قهوه ای می شود [۱۸]. اثر اسیدهای معدنی مختلف (اسید سولفوریک ، اسید نیتریک و اسید پرکلریک) در گستره غلظتی ۰/۰۱-۰/۲۵ مولار بررسی گردید که تفاوتی در حساسیت آنها وجود نداشت. لذا غلظت ۰/۱۰ مولار اسید پرکلریک انتخاب گردید. اسید پرکلریک از لحاظ تشکیل رسوب یا کمپلکس با کاتیونها بی اثر است به همین خاطر این اسید انتخاب شد.

اثر غلظت PAR در گستره غلظتی ۰/۰۳۵-۰/۰۰۵ درصد وزنی - حجمی بر میزان جذب کمپلکس ها مورد بررسی قرار گرفت نتایج حاصله در جدول (۲-۴) و شکل (۲-۴) نشان می دهد که با افزایش غلظت PAR تا ۰/۰۰۷۵٪ برای پالادیم و تا ۰/۰۱٪ برای کبالت ، جذب افزایش می یابد و پس از آن ثابت می شود. در ابتدا افزایش غلظت لیگاند باعث می شود که میزان تشکیل کمپلکس افزایش یافته و جذب مربوط به هر یک از کمپلکس ها افزایش می یابد. در غلظت های بالاتر از غلظت ۰/۰۰۷۵٪ برای پالادیم و ۰/۰۱٪ برای کبالت (II) میزان تشکیل کمپلکس مربوطه مستقل از غلظت PAR می شود. بنابراین غلظت ۰/۰۲۵٪ از PAR برای بررسی های بعدی انتخاب شد تا اولاً از کامل بودن واکنشهای تشکیل کمپلکس اطمینان حاصل شود و ثانیاً اثر مزاحمت سایر کاتیونها به علت مصرف لیگاند PAR به حداقل برسد.

اثر قدرت یونی بر حساسیت در گستره غلظتی ۰/۰-۰/۴۵ مولار از سدیم نترات مورد مطالعه قرار گرفت که قدرت یونی تأثیر محسوسی بر حساسیت اندازه گیریهای دو کمپلکس نداشت. با توجه به اینکه اندازه گیریها در شرایط تعادلی (یعنی پس از کامل شدن واکنشهای تشکیل کمپلکس پس از ۴ دقیقه) انجام گرفته است و ثابت های تشکیل کمپلکس های Pd-PAR و Co-PAR بزرگ است و از طرف دیگر اسید پر کلریک در غلظت ۰/۱۰ مولار در محیط وجود دارد، در نتیجه قدرت یونی بر روی ثابت های تعادل اثر محسوسی ندارد و جذب ها تغییر نمی کند.

۳-۳- روش افزایش استاندارد نقطه - اچ

در روش افزایش استاندارد نقطه - اچ (HPSAM) برای اندازه گیری همزمان دو گونه، ابتدا لازم است دو طول موج مناسب برای اندازه گیری و رسم منحنی های افزایش استاندارد انتخاب گردد. شرایطی که این جفت طول موج باید داشته باشند در بخش (۱-۱-۲) شرح داده شده است. در HPSAM باید یک گونه را به عنوان آنالیت (X) و گونه دیگر به عنوان مزاحم (Y) انتخاب کرد. جفت طول موجی را باید انتخاب کرد که در آن جفت طول موج گونه مزاحم Y دارای جذب یکسان و مستقل از غلظت آنالیت X داشته باشد. سپس به مخلوطهای دو گونه، از محلولهای استاندارد آنالیت X افزوده و سیگنالها در دو طول موج اندازه گیری شده و منحنی های افزایش استاندارد در هر طول موج رسم شوند. C_H در این منحنی ها، غلظت آنالیت X را نشان می دهد و A_H سیگنال تجزیه ای متناسب با غلظت مزاحم Y دارد. برای اندازه گیری گونه مزاحم Y دو راه وجود دارد. راه اول این است که می توان گونه Y را به عنوان آنالیت و گونه X را به عنوان مزاحم انتخاب کرد و در این حالت جفت طول موجی را انتخاب نمود که در آن گونه مزاحم X دارای جذب یکسان و مستقل از غلظت آنالیت Y داشته باشد. سپس منحنی های افزایش برای گونه Y را رسم کرد که در این حالت C_H غلظت آنالیت Y را نشان می دهد و A_H سیگنال متناسب با غلظت گونه مزاحم X را نشان می دهد. راه دوم برای اندازه گیری گونه مزاحم Y این است که منحنی کالیبراسیون برای گونه Y در یکی از دو طول موج انتخابی رسم گردد (چون جذب در دو طول موج انتخابی برای گونه مزاحم Y یکسان است). سپس مقدار A_H به این منحنی منتقل و غلظت گونه Y از منحنی استخراج گردد. در این کار از روش دوم برای اندازه گیری گونه مزاحم یعنی پالادیم استفاده گردید. در این کار کبالت به عنوان آنالیت و پالادیم به عنوان مزاحم در نظر گرفته شدند.

با توجه به شکل (۱-۲) جفت طول موجی که در آن کمپلکس Pd-PAR دارای جذب یکسانی باشد، ۵۶۴ و ۶۲۶ نانومتر انتخاب گردید. این جفت طول موج شرایط مطرح شده در بخش (۱-۱-۲) را دارند. در این جفت طول موج کارایی HPSAM برای اندازه گیری همزمان کبالت و پالادیم بصورت زیر بررسی و تأیید گردید:

در یک سری مخلوط که در آنها مقدار ثابتی از کبالت و غلظت های مختلفی از پالادیم وجود داشت ، تهیه و منحنی افزایش استاندارد کبالت در این دو طول موج رسم گردید. همانگونه که در شکل (۵-۲) مشاهده می شود در تمام مخلوطها C_H ها مقدار ثابتی است. ولی A_H متناسب با غلظت پالادیم می باشد. در این منحنی ها هم مقادیر C_H بدست آمده با مقدار واقعی تطابق خوبی را نشان می دهند و مستقل از غلظت پالادیم می باشند و مقادیر A_H هم متناسب با غلظت پالادیم بوده و مستقل از غلظت کبالت می باشند. در یک سری مخلوط دیگر که غلظت های ثابتی از پالادیم و غلظت های مختلفی از کبالت داشتند، منحنی های افزایش استاندارد کبالت در این دو طول موج رسم گردید و همانگونه که در شکل (۶-۲) مشاهده می شود مقادیر A_H برای تمام مخلوط ها مقدار ثابتی است که نشان دهنده این است که A_H متناسب با غلظت پالادیم و مستقل از غلظت کبالت است. از طرف دیگر مقادیر C_H های بدست آمده با مقادیر واقعی آنها توافق خوبی را نشان می دهد که نشان دهنده این است که غلظت کبالت (C_H) مستقل از غلظت پالادیم می باشد. شکل های (۵-۲) و (۶-۲) نشان می دهند که می توان از روش HPSAM برای اندازه گیری همزمان کبالت و پالادیم در مخلوط آنها استفاده کرد.

۳-۴- گزینش پذیری روش

هر چند به نظر می رسد که با توجه به اینکه PAR یک لیگاند غیر ویژه است می تواند با کاتیونهای مختلف کمپلکس دهد و میزان مزاحمت کاتیونها در این روش زیاد باشد، اما با توجه به اینکه تعداد بسیار کمی از کمپلکس های PAR با یونهای فلزی در محیط اسیدی پایدار هستند، در نتیجه گزینش پذیری روش خوب است که نتایج جدول (۶-۲) تأیید کننده این مطلب است. به جز کاتیون مس همه کاتیونها حتی در غلظت های بالا مزاحمتی ایجاد نمی کنند، چون که کمپلکس های آنها در محیط اسیدی پایدار نمی باشد. در نتیجه روش

پیشنهادی از گزینش پذیری مناسبی برخوردار است. لازم به ذکر است که در این کار از هیچ عامل پوشاننده ای استفاده نگردید که خود بر سادگی روش می افزاید.

۳-۵- کاربرد ، صحت و دقت روش

نتایج جدول (۷-۲) صحت اندازه گیریهای انجام شده به روش پیشنهادی HPSAM را تأیید می کنند. نتایج این جدول نشان می دهد که مقادیر بدست آمده با مقادیر واقعی آنها تطابق خوبی دارند. بنابراین توانایی روش پیشنهادی HPSAM در اندازه گیریهای انجام شده با صحت خوبی اثبات می شود. همچنین نتایج جدول (۸-۲) میزان کارایی روش پیشنهادی در نمونه ها با بافت های نسبتاً پیچیده برای اندازه گیری کبالت و پالادیم را نشان می دهد. تطابق بین نتایج بدست آمده با مقادیر واقعی آنها در آلیاژ های سنتزی نشان دهنده این است که می توان این روش را برای اندازه گیری کبالت و پالادیم در آلیاژ های مختلف با صحت خوب به کار برد. مقادیر انحراف استاندارد های بدست آمده در جداول (۷-۲) و (۸-۲) دقت خوب روش را نشان می دهند.

مراجع:

- [1]- P. Campins-Falco, J. Verdu-Andres and F. Bosch-Reig, *Anal.Chim. Acta* 1995, 315 267.
- [2]- J.D. Ingle and S.R. Crouch, *Spectrochemical Analysis*, Englewood Cliffs, Prentice-Hall, 1988, 178
- [3]- A. Afkhami and M. Bahram, *Spectrochim. Acta Part A*, 2004, 60, 181.
- [4]-H. Abdolahi, *Anal.Chim. Acta*, 2001, 442, 327.
- [5]-A. Abaspour and L. Baramakeh, *Anal.Chim. Acta*, 2001, 436, 325.
- [6]- G. Zhang, C. Li, G. Xu, B. Lin and Y. Jin, *Huaxue Xuebao* , 43, 888, 1985.
- [7]- G. Zhang and X. Zhang, *Fenxi Huaxue* ,1989, 17, 713.
- [8]- Q. Han, P.C. Lin and Q.X. Wu, *Fenxi Huaxue*, 1992, 20, 1363.
- [9]- Y.X. Ding and Z.B. Wang, *Fenxi Huaxue*, 2000, 28, 837.
- [10]- G.Q. Liu, Y.Q. Cheng and G. Zhang, *Guangpuxue Yu Guangpu Fenxi*, 2003, 23, 1021.
- [11]- H. Eskandari and A. Ghanbari Saghseloo, *Anal. Sci.*, 2003, 19, 1513.
- [12]- G.G. Sun, B. Liu, X.L. Wang, L.L. Yang and R.X. Dong, *Fenxi Shiyanshi*, 2004, 23, 57.
- [13]- H. Eskandari, and G. Bagherian Dehaghi, *Microchim. Acta*, 2004, 146, 265.
- [14]- T. Stafilov, *Spectrochimica Acta*, Part B: Atomic Spectroscopy , 2000, 55B, 893.
- [15]- G.A. Zachariadis, D.G. Themelis, D.J. Kosseoglou and J.A. Stratis, *Talanta*, 1998, 47, 161.
- [16]- Z. Q. Zhang, H. Liu, H. Zang and Y. F. Li. *Anal., Chim., Acta*, 1996, 333, 119.
- [17]- K.H. Lee, M. Oshima, T. Takayanagi and S. Motomizu, *Anal. Sci.*, 2000, 16, 731.
- [18]- E. B. Sandell, Hiroshi Onishi , " photometric Determination of Traces of Metals, 4th edition, 1978, John wily & sons, NewYork, 481.

[19]- J. Basset, R. C. Denney, G. H. Jeffery and J. Mendham, "Textbook of Quantitative Inorganic Analysis", 1989, Longman Group Limited, New York, 474.

[20]- E. B. Sandell, "colorimetric Determination of Traces of Metals", 1959, Interscience publishers, New York, 490.