اندازه گیری و پیش تغلیظ منگنز در محلول های آبی با استفاده از روش میکرواستخراج مایع – مایع پخشی دمایی

معصومه فلاح نژاد ، حسن زوار موسوی ، ، ممید شیرخانلو ۲

دانشکده شیمی، دانشگاه سمنان، سمنان ایران الله کار و محیط صنعت نفت ایران –مرکز تحقیقات سلامت کار و محیط صنعت نفت الهران حافظ خیابان کامران صالح – پژوهشکده سلامت صنعت نفت

تاریخ دریافت: ۹۳/۰۹/۰۲ تاریخ تصحیح: ۹۳/۰۹/۲۸ تاریخ پذیرش: ۹۳/۱۰/۲۶

چکیده

در این تحقیق روش میکرواستخراج مایع – مایع پخشی دمایی با استفاده از مایع یونی جهت پیش تغلیظ مقادیر کم یون منگنز در نمونه های آبی به کار گرفته شده است و از دستگاه اسپکترومتر جذب اتمی شعله برای اندازه گیری جذب نمونه های منگنز استفاده شد. پارامترهای موثر بر کارایی استخراج مانند ، pH، غلظت لیگاند، نوع و حجم مایع یونی، سرعت چرخش و زمان سانتریفیوژ مورد بررسی قرار گرفتند. تحت شرایط بهینه حد تشخیص روش و محدوده خطی بودن نمودار کالیبراسیون به ترتیب ۲۶ و ۱۰-۱۳ میکروگرم بر لیتر تشخیص داده شد. کارایی روش نیز با اندازه گیری غلظت یون منگنز در نمونه های آبی مختلف مورد بررسی قرار گرفت و نایج بدست آمده کارایی روش را تایید کرد.

واژگان کلیدی: میکرواستخراج مایع – مایع پخشی دمایی با استفاده از مایع یونی، یون منگنز، اسپکترومتر جذب اتمی شعله

1 - مقدمه:

در سال های اخیر اندازه گیری مقادیر کم فلزات در نمونه های زیست محیطی و بیولوژیکی مورد توجه زیادی قرار گرفته است. منگنز به دلایل اقتصادی و داشتن خصوصیات فیزیکی- شیمیایی خاص به عنوان یکی از فلزات استراتژیک مورد استفاده در صنایع فولاد و ذوب آهن، تولید فروآلیاژ، باتری سازی مطرح شده است. در حدود ۹۰ درصد منگنز مصرفی در جهان در صنایع متالورژیکی نظیر تولید فولاد و آلیاژهای غیر آهنی مصرف می شود. صنایع باتری در مقام دوم مصرف منگنز قرار میگیرند. علاوه بر مصارف متالورژیکی، منگنز کاربردهای غیر متالورژیکی متعددی دارد که به عنوان مثال از دی اکسید طبیعی یا مصنوعی در باتری های خشک و شیمیایی، سولفات و اکسی سولفات های منگنز در خوراک دام و افزودنی های کودهای گیاهی در کشاورزی، پرمنگنات (به عنوان اکسید کننده)، صنایع کبریت سازی، سرامیک، شیشه و آجر، الکترود جوشکاری، تصفیه آب استفاده می شود [۱و۲].

منگنز سومین عنصر شیمیایی از لحاظ سمی بودن می باشد. ترکیبات شیمیایی مختلفی حاوی منگنز در انواع کودها، مواد خاکی، صنایع شیشه، انواع رنگ، لعاب، آجرهای رنگی، سرامیک و اهداف شیمیایی و طبی به کار می روند. هم چنین منگنز به

^{*.} نویسنده مسوول: دانشیار شیمی تجزیه دانشگاه سمنان

طور طبیعی در آب رودخانه ها، دریا ها، چاه ها و به طور کلی در آب های سطحی حضور دارد [۵] و از طرف دیگر زمانی که می باشد، از طرفی نقش بسیار حیاتی در فعالیت آنزیم ها و هم چنین بافت استخوان ها دارد [۵] و از طرف دیگر زمانی که غلظت منگنز از حد معمول خود تجاوز کرده و بالا می رود، برای بدن انسان بسیار سمی است و هم چنین از طرف دیگر باعث آلوده شدن منابع خاک و آب به دلیل ارتباط نزدیک انواع مختلفی از آن در تولید محصولات کشاورزی می شود. در نتیجه از جنبه زیست محیطی و سلامت جوامع انسانی بسیار حائز اهمیت است [عو۷]. مهمترین تاثیر منگنز بر دستگاه تنفس و مغز است. هم چنین منگنز باعث بیماری پارکینسون، آب آوردن ریه ها و برونشیت میشود. با تنفس طولانی مدت غبار یا بخار منگنز مسمومیت مزمن منگنز رخ می دهد. منگنز در بدن جانوران از اهمیت زیادی برخوردار است زیرا بیش از ۳۶ آنزیمی که برای متابولیسم کربوهیدرات، پروتئین و چربی در بدن جانوران به کار می رود، به منگنز نیاز دارند. مقدار بسیار اندک منگنز در صورتی که از مقدار مجاز مورد نیاز برای جانوران افزایش یابد)، در برخی از جانوران کشنده است. منگنز در جانوران مشکلات ریوی، کبدی و عضلانی، کاهش در فشار خون را سبب می شود و به مغز و جنین جانور آسیب می رساند. مقدار زیاد و سمی منگنز در گیاهان، باعث تخریب دیواره های سلولی شده، پژمردگی برگ ها و ایجاد لکه های قهوه ای در برگ را باعث می شود. کمبود منگنز نیز این اثرات را به دنبال دارد. در واقع مقدار منگنز مورد نیاز گیاه، مقدار حد واسطی است که بین کمبود منگنز و حالت سمی برای گیاه در نظر گرفته می شود [۸].

اما یکی از مشکلات بسیار اساسی این است که غلظت یون منگنز در نمونه های مختلف بسیار کمتر از حد تشخیص دستگاه هایی است که در دسترس قرار دارند. بنابراین جهت انداره گیری یون منگنز به وسیله جذب اتمی شعله بایستی ابتدا عمل پیش تغلیظ یون منگنز انجام شود.

جهت پیش تغلیظ یون منگنز تکنیک های متفاوتی وجود دارد و برای اندازه گیری آن نیز از دستگاه های مختلف دستگاهی استفاده می شود. یکی از تکنیک های گزارش شده استخراج مایع – مایع می باشد که با طیف بینی جذب اتمی شعله جفت شده است [۹]. از سایر روش های ارائه شده می توان به استخراج فاز جامد [۱۰]، استخراج نقطه ابری [۱۱]، میکرو استخراج فاز جامد جفت شده با کروماتوگرافی گازی جهت استخراج منگنز از نمونه های خاکی و آب دریا [۱۲]، اندازه گیری مقادیر بسیار کم منگنز و سایر عناصر با روش پلاسمای زوج شده القایی جفت شده با نشر اتمی و طیف سنجی جرمی [۱۳] و هم چنین میکرو استخراج تک قطره جفت شده با طیف بینی جذب اتمی کوره گرافیتی جهت استخراج منگنز از نمونه های مختلف آبی [۱۴] اشاره کرد.

درتحقیق حاضر از روش میکرواستخراج مایع – مایع پخشی دمایی با استفاده از مایع یونی برای پیش تغلیظ یون منگنز استفاده شده است و جهت اندازه گیری غلظت یون مورد نظر دستگاه جذب اتمی شعله استفاده شده است. تاثیر عوامل مختلف مانند دما، pH، نوع و حجم حلال استخراج کننده، غلظت لیگاند بر روی راندمان روش مورد بررسی قرار گرفت و مقدار بهینه برای هر یک از عوامل انتخاب شد. این روش جهت اندازه گیری یون منگنز در نمونه های حقیقی به کار گرفته شد و نتایج حاصل تاییدی بر کارآمد بودن روش می باشد.

۲- بخش تجربي:

۲-۱- مواد و واکنشگرها:

از محلول استاندارد ۱۰۰۰/۰ میکرو گرم بر میلی لیتر منگنز ساخت شرکت مرک آلمان به عنوان استاندارد اولیه استفاده شد، سپس غلظت های مورد نیاز با رقیق کردن متوالی این محلول به وسیله آب دو بار تقطیر و یون زدایی شده تهیه گردید. محلول های استاندارد ۱۰۰۰/۰ میلی گرم بر لیتر کاتیون های بررسی شده در قسمت مزاحمت ها نیز از حل کردن مقدار مناسب از نمک های آن ها تهیه گردید. مایع یونی ۱-هگزیل۳-متیل ایمیدازولیوم هگزا فلوئوروفسفات نیز از شرکت سیگما-آلدریچ آمریکا تهیه و مورد استفاده قرار گرفت.

۲-۲- دستگاه ها:

دستگاه جذب اتمی ساخت شرکت Prospectore مدل GF3000 مجهز شده به اتمی کننده شعله و لامپ کاتد توخالی منگنز در طول موج ۲۷۹/۵ نانومتر جهت اندازه گیری جذب نمونه ها مورد استفاده قرار گرفت. سایر دستگاه هایی که در این تحقیق به کار گرفته شدند عبارتند از: دستگاه سانتریفیوژ ساخت شرکت ناپکو کشور انگلستان مدل 2028R که قابلیت سانتریفیوژ تا ۶۰۰۰ دور بر دقیقه را دارد، ترازو ساخت شرکت متروهم کشور سویس.

تمامی وسایل و ظرف های شیشه ای مورد استفاده برای مدت ۲۴ ساعت در محلول نیتریک اسید ۱۰٪ قرار داده شدند و قبـل از استفاده به وسیله آب دو بار تقطیر شسته شدند.

۲-۳- روش کار:

در کار حاضر حجم ۱ میلی لیتر از محلول یون منگنز با غلظت ۱ میلی گرم بر لیتر در لوله های آزمایش ته مخروطی ریخته شده و.پس از افزودن مقدار ۷۰ میکرو لیتر از ترکیب ۲-آمینو۴-متیل تیو بوتانوئیک اسید به عنوان عامل کمپلکس دهنده، pH=H حجم نمونه با آب مقطر به حجم ۳۰ میلی لیتر می رسد. پس از تنظیم pH محلول بر روی مقدار بهینه آن که برابر با pH=H می باشد، ۱۵۰ میکرولیتر از مایع یونی ۱-هگزیلm-متیل ایمیدازولیوم هگزا فلوئوروفسفات به عنوان حلال استخراج کننده به محلول نمونه افزوده می شود. سپس نمونه در حمام اولتراسونیک تا دمای ۵۰ درجه سانتیگراد حرارت داده می شود. سپس جهت تشکیل محلول ابری در این مرحله، کمپلکس آبگریز تشکیل شده به درون قطرات مایع یونی استخراج می شود. سپس جهت جداسازی فازها، نمونه را سانتریفیوژ کرده تا فاز مایع یونی در ته لوله مخروطی شکل قرار گیرد. سرانجام فاز ته نشین شده

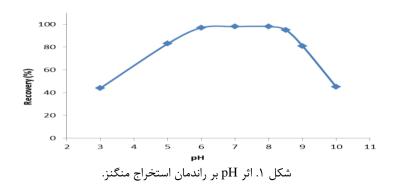
جهت اندازه گیری غلظت یون منگنز جداسازی شده وپس از رقیق سازی با ۰.۵ میلی لیتر متانول اسیدی به دستگاه اسپکترومتر جذب اتمی شعله تزریق می گردد.

٣- بحث و نتايج:

در این قسمت به بررسی عواملی که بر راندمان روش میکرو استخراج مایع - مایع پخشی دمایی با استفاده از مایع یونی، موثر هستند می پردازیم. از جمله این عوامل می توان به pH، غلظت لیگاند، نوع و حجم مایع یونی، سرعت چرخش و زمان سانتریفیوژ و دما اشاره کرد که هر کدام از این عوامل به طور جداگانه مورد بحث قرار می گیرند.

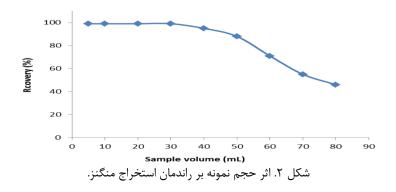
۳-۱- بررسی اثر pH:

جداسازی یون های فلزی با روش استخراج مایع – مایع پخشی مستلزم تشکیل یک ترکیب با آب گریزی مناسب می باشد. این ترکیب باید دارای تمایل زیادی به حلال آلی استخراج کننده باشد تا بتوان آن را با حجم کوچک فاز ته نشینی استخراج کرد. pH نقش مهمی درتشکیل و پایداری این نوع ترکیبات ایفا می کند. بر این اساس اثر pH بر استخراج در محدودهٔ pH pH تا ۱۰ مورد بررسی قرار گرفت. تنظیم pH محیط بوسیله افزودن pH pH و بافر های مختلف صورت گرفت. نتایج ارائه شده در شکل pH نشان می دهد که استخراج منگنز در pH کامل است که به عنوان pH بهینه برای آزمایش های بعدی انتخاب pH دید.



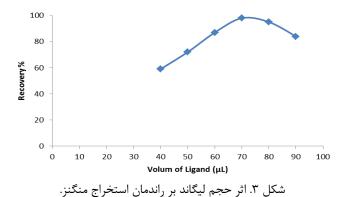
٣-٢- حجم نمونه:

روش میکرواستخراج مایع بخشی دمایی با استفاده از مایع یونی برای حجم های مختلف نمونه با ثابت نگه داشتن سایر پارامترها مورد بررسی قرار گرفت. نتایج آزمایش های انجام شده برای نمونه های با حجم ۲۰۰۵ میلی لیتر در شکل ۲، نشان می دهد که تحت سایر شرایط بهینه، افزایش حجم نمونه تا ۳۰ میلی لیتر بیشترین راندمان را دارا می باشد و بعد از آن با افزایش حجم نمونه میزان راندمان کاهش می یابد. علت کاهش راندمان در حجم های بالاتر از ۳۰ میلی لیتر برای آزمایش های بعدی میزان مایع یونی استخراج کننده در ارتباط می باشد. در نتیجه نمونه هایی با حجم ۳۰ میلی لیتر برای آزمایش های بعدی انتخاب گردید.



۳-۳- اثر مقدار لیگاند:

جهت بررسی اثر مقدار لیگاند بر روی بازده روش میکرواستخراج مایع - مایع پخشی دمایی با استفاده از مایع یونی، در محلول های آبی ۳۰ میلی لیتری منگنز با ثابت در نظر گرفتن سایر پارامترها، تغییر حجم لیگاند ۲-آمینو۴-متیل تیو بوتانوئیک اسید ۱۰/۰ درصد از ۳۰ تا ۹۰ میکرو لیتر انجام گرفت. نتایج در شکل ۳ نشان می دهد که راندمان با افزایش مقدارلیگاند تا ۷۰ میکرو لیتر افزایش یافته و بیشتر از این مقدار راندمان کاهش پیدا می کند که به نظر می رسد خود لیگاند به درون فاز استخراجی، استخراج شده و آن را اشباع می کند. در نتیجه مقدار ۷۰ میکرو لیتر از لیگاند به عنوان مقدار بهینه انتخاب گردید.

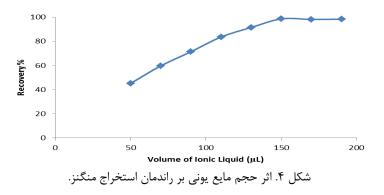


۳-۴- بررسی اثر نوع و حجم حلال استخراج کننده:

حلال استخراج کننده باید دارای دانسیته بیشتر از آب بوده، قابلیت استخراج گونه مورد نظر را داشته باشد و همچنین حلالیت استخراج کننده، انواع مختلفی از مایعات یونی از جمله ۱-اکتیل $^-$ -متیل ایمیدازولیوم هگزا فلوئورو فسفات [PF6][Emim] ا $^-$ -متیل ایمیدازولیوم هگزا فلوئورو فسفات [PF6][Emim] ا $^-$ -متیل ایمیدازولیوم هگزا فلوئورو فسفات [BF4][BF4] ا $^-$ -متیل ایمیدازولیوم تترا فلوئورو بورات [Bmim] $^-$ -متیل ایمیدازولیوم تترا فلوئورو بورات [BF4][Hmim] و $^-$ -تیل ایمیدازولیوم تترا فلوئورو بورات [BF4][BF4] و $^-$ -تیل ایمیدازولیوم تترا فلوئورو بورات [BF4][BF4] و $^-$ -تیل ایمیدازولیوم تترا فلوئورو بورات [BF4][BF4]

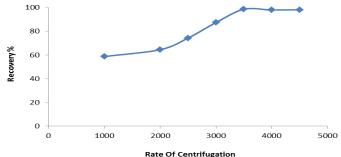
نتایج بدست آمده نمایانگر راندمان استخراج بیشتر $[PF_6]$ [Hmim] در مقایسه با حلال های دیگر می باشد. بنابراین در آزمایش های بعدی $[PF_6]$ به عنوان حلال استخراج کننده مورد استفاده قرار گرفت.

در بررسی اثر حجم حلال استخراج کننده، حجم [PF₆] تغییر داده شد و حجم های ۱۹۰ میکرولیتر از حلال مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج ارائه شده در شکل ۴ نشان می دهد که در مقادیر کم از [PF₆][Hmim]، میزان مایع یونی برای استخراج کامل کافی نمی باشد. بنابراین بهترین راندمان در حجم ۱۵۰ میکرو لیتر [PF₆][Hmim] بدست می آید که به عنوان حجم بهینه برای آزمایش های بعدی انتخاب گردید.



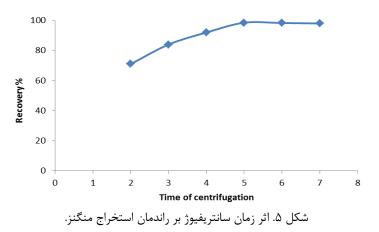
۳-۶- اثر سرعت چرخش و زمان سانتریفیوژ:

برای بهینه کردن سرعت چرخش سانتریفیوژ، نمونه هایی با شرایط ثابت در نظر گرفته شد و با سرعت های چرخش ۱۰۰۰، ۲۰۰۰، ۲۵۰۰، ۳۵۰۰، ۳۵۰۰ و ۴۵۰۰ دور بر دقیقه تحت سانتریفیوژ قرار گرفتند. همان طور که نتایج در شکل ۴ نشان داده شده در سرعت چرخش پایین جداسازی به طور کامل انجام نمی شود و با افزایش سرعت چرخش ترکیب تشکیل شده به طور کامل ته نشین شده و راندمان افزایش می یابد. بهترین راندمان استخراج در سرعت چرخش ۳۵۰۰ دور بر دقیقه به دست می آید، در نتیجه این سرعت به عنوان سرعت چرخش بهینه در آزمایش های بعدی در نظر گرفته شد.



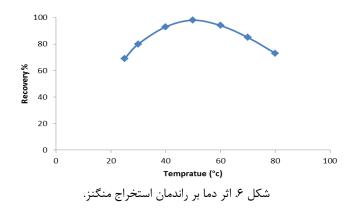
شکل ۴. اثر سرعت چرخش سانتریفیوژ بر راندمان استخراج منگنز.

در این سرعت چرخش، مدت زمان های ۲-۷ دقیقه برای نمونه های یکسان اعمال شد و با توجه به نتایج ذکر شده در شکل ۵ مشخص شد که راندمان استخراج در ۵ دقیقه بهتر از سایر زمان های اعمال شده می باشد، در نتیجه ۵ دقیقه به عنوان زمان بهینه برای چرخش سانتریفیوژ در نظر گرفته شد.



۳-۷- بررسی اثر دما:

هنگامی که در فرآیند استخراج از مایع یونی به عنوان حلال استخراج کننده استفاده می شود، تاثیر دما بر راندمان استخراج بسیار حائز اهمیت می شود. دما با تاثیر بر ویسکوزیته مایع یونی و در نتیجه تاثیر بر فرآیند انتقال جرم، میزان راندمان روش را تحت تاثیر قرار می دهد. جهت بهینه کردن دما، نمونه هایی با ثابت در نظر گرفتن سایر پارامترها در بازه دمایی ۳۰-۸۰ درجه سانتیگراد مورد بررسی قرار گرفت. نتایج بدست آمده، همان طور که در شکل ۶ مشاهده می شود، بیشترین راندمان را در دمای ۵۰ درجه سانتیگراد نشان می دهد. علت کاهش راندمان در دماهای بالاتر، افزایش حلالیت مایع یونی در محلول نمونه علی رغم افزایش انتقال جرم می باشد. در نتیجه ۵۰ درجه سانتیگراد به عنوان دمای بهینه در آزمایش های بعدی در نظر گرفته شد.



$-\Lambda$ ارقام شایستگی روش:

ارقام شایستگی شامل پارامترهای تجزیهای روش از قبیل محدوده خطی نمودار درجه بندی، حد تشخیص، فاکتور تغلیظ و انحراف استاندارد نسبی می شود که هر کدام تحت شرایط بهینه روش به طور جداگانه مورد بررسی قرار گرفته اند. انحراف استاندارد نسبی برای ۷ اندازه گیری ۳/۳۶ درصد بدست آمد. جهت رسم منحنی کالیبراسیون، محلول هایی با غلظت های مختلف و به حجم ۳۰ میلی لیتر تهیه شد، سپس به روش ذکر شده مورد استخراج و اندازه گیری قرار گرفتند. بر اساس نتایج بدست آمده نمودار کالیبراسیون یون منگنز در محدوده ۱۰ تا ۱۲۶ نانو گرم بر میلی لیتر خطی می باشد. حد آشکارسازی یک روش، غلظتی از نمونه است که پاسخ دستگاهی مربوط به آن به طور معنی داری با پاسخ نمونه بلانک متفاوت باشد. با توجه به آزمایش های انجام شده حد تشخیص ۲/۶ نانوگرم بر میلی لیتر برای منگنز بدست آمد. هم چنین روش دارای فاکتور تغلیظ برابر با ۲۸٫۶ می باشد.

۳-۹- بررسی مزاحمت ها:

اثر مزاحمت یون های دیگر بر روی استخراج یون منگنز بررسی شد. بدین منظور تعدادی محلول حاوی یون منگنز و مقدار مشخص از عامل مزاحم تهیه گردید و مطابق روش کار ذکر شده مورد استخراج قرارگرفتند. غلظت منگنز استخراج شده به وسیله اسپکترو متر جذب اتمی شعله اندازه گیری شد. نتایج بدست آمده در جدول ۱ نشان داده شده است.

جدول ۱. اثر یون های مزاحم بر راندمان استخراج منگنز.

. رق د برای ک در ۱۰٫۰۰۰ کی در در احماد انسبت غلظت یون مزاحم به منگنز)	يون مزاحم
1500	\mathbf{K}^{+}
1500	
1000	Cd^{2+}
1500	$M\sigma^{2+}$
1500	Mn ²⁺
1500	Cu ²⁺
1000	\mathbf{V}^{3+}
1500	Ni ²⁺
1500	$egin{array}{c} Na^+ \\ Cd^{2+} \\ Mg^{2+} \\ Mn^{2+} \\ Mn^{2+} \\ Cu^{2+} \\ V^{3+} \\ Ni^{2+} \\ Ca^{2+} \\ Pb^{2+} \\ Zn^{2+} \\ Fe^{3+} \end{array}$
1500	Ph ²⁺
1500	$7n^{2+}$
1000	Ε ₀ ³⁺
1500	I ;+
1500	Li ⁺ Ba ²⁺
1000	Cl ⁻
1500	F
	PO 3-
1500	PO ₄ ³ -
1000	NO ₃ · SO ₄ ² · CO ₃ ² ·
1000	SO ₄ -
1500	$CO_3^{2^2}$

۳-۱۰- اندازه گیری منگنز در نمونه های حقیقی:

به منظور بررسی توانایی روش برای استفاده در نمونه های حقیقی با بافت های مختلف، این روش برای جدا سازی، پیش تغلیظ و اندازه گیری منگنز در آب های مختلف به کار گرفته شد. نتایج حاصل از این آزمایش ها در جدول ۲ ارائه شده است. نتایج بدست آمده نشان می دهد که روش جهت بکارگیری در نمونه های مختلف آبی مناسب می باشد.

جدول ۲. اندازه گیری منگنز در نمونه های حقیقی.			
درصد بازیابی	مقدار منگنز یافت شده *	مقدار منگنز اضافه شده	نمونه
	(میکروگرم بر لیتر)	(میکروگرم بر لیتر)	
-	10.77	٠.٠	آب شهر تهران
۹۶.۵	74.97	1 • . •	
۹۷.۵	44.74	۲٠.٠	
-	44.74	•.•	آب رودخانه تجن
1 • ٢.1	۵4.٠٨	1 • . •	
90.5	84.94	۲٠.٠	
-	۸۹.۴۵	٠.٠	پساب پالایشگاه نفت پارس
٨.١٠١	99.58	1 • . •	
1 • ٣.1	۸٠.٠٨	۲٠.٠	

^{*}میانگین سه بار اندازه گیری ± انحراف استاندارد

۴-نتيجه گيري:

روش میکرواستخراج مایع — مایع پخشی دمایی با استفاده از مایع یونی دارای امتیازاتی چون سادگی، دقت بالا، صحت بالا، هزینه کمتر و مصرف حلال استخراج کننده با آلایندگی بسیار کمتر نسبت به سایر حلال های آلی می باشد. در این روش مشکل استفاده از حلال های آلی سنگین و سمی در روش میکرو استخراج مایع — مایع پخشی، با استفاده از مایعات یونی رفع شده است، مایعات یونی به دلیل داشتن فشار بخار پایین و عدم فراریت نقش آلایندگی تدارند. این ترکیبات با خواص و ویژگی های فوق العاده خود قادر به ایجاد محیط های شیمیائی سبز به منظور اجرای فرایند های شیمیائی و جایگزینی مناسب برای حلال ها آلی و معدنی می باشند. به طور کلی با مقایسه این روش با سایر روش های استخراجی می توان گفت روش ارائه شده نسبت به روش های دیگر دارای مزایایی همچون سرعت بالا، مصرف حلال های دارای آلایندگی کم و هزینه کمتر می باشد و روش کاربردی برای اندازه گیری منگنز در نمونه های حقیقی از جمله نمونه های آبی می باشد.

۵- مراجع:

- [1] C. Wu, B. Zhao, Y. Li, Q. Wu, C. Wang and Z. Wang, Bull. Korean Chem. Soc., 32 (2011) 829.
- [2] A.R. Mohadesi and M. Falahnejad, Scientific World Journal, 2012 (2012) 1.
- [3] M. Dogutan, H. Filik and R. Apak, Anal. Chim. Acta, 485 (2003) 205.
- [4] C. Sarzanini, O. Abollino and E. Mentasti, Anal. Chim. Acta, 435 (2001) 343.

- [5] M. Burguera, J. L. Burguera, D. Rivas, C. Rondon, P. Carrero, O. M. Alarcon, Y. P. Pena, M. R. Brunetto, M. Gallignani, O. P. Marquez and J. Marquez, *Talanta*, **68** (2005) 219.
- [6] E. Kenduzler, A. R. Turker and O. Yalcinkaya, Talanta, 69 (2006) 835.
- [7] L. Soko, L. Chimuka, E. Cukrowska and S. Pole, Anal. Chim. Acta, 485 (2003) 25.
- [8] H.G. Seiler, A. Sigel, Handbook on Toxicity of Inorganic Compounds, Marcel Dekker, Inc, New York, 1988.
- [9] A. L. Salgado, A. M. O. Veloso, D. D. Pereira, G. S. Gontijo, A. Salume and M. B. Mansur, *J. Power Sources*, **115** (2003) 367.
- [10] O. Abollino, M. Aceto, M. C. Bruzzoniti, E. Mentasti and C. Sarzanini, *Anal. Chim. Acta*, **375** (1998) 299.
- [11] V. O. Doroschuk, S. O. Lelyushok, V. B. Ishchenko and S. A. Kulichenko, *Talanta*, **64** (2004) 853.
- [12] N. Campillo, R. Penalver and M. Hernandez-Cordoba, J. Chromatogr. A, 1173 (2007) 139.
- [13] P. Whlhartitz, S. Dreer, R. Kvismer and O. Bobleter, Microchim. Acta, 125 (1997) 45.
- [14] J. L. Manzoori, M. Amjadi and J. Abulhassani, Talanta, 77 (2009) 1539.