

## اندازه گیری نیکل در نمونه های زیست محیطی به روش فلوتاسیون اسپکتروفتوometری با استفاده از دی متیل گلی اکسیم

محمد هادی گیویان راد<sup>\*۱</sup>

امیر حسین حقیقتی<sup>۲</sup>

[haghigaty@yahoo.com](mailto:haghigaty@yahoo.com)

تاریخ پذیرش: ۸۸/۲/۲۷

تاریخ دریافت: ۸۷/۱۰/۱۰

### چکیده

در این مقاله یک روش ساده و بسیار گزینش پذیر ا برای جداسازی، پیش تغییض و اندازه گیری اسپکتروفتوومتریک نیکل ارایه گردیده است. اساس این روش بر پایه فلوتاسیون کمپلکس نیکل و دی متیل گلی اکسیم بین فاز آبی و سیکلوهگران در  $pH=7$  می باشد. پس از احلال کمپلکس در کلروفرم، میزان نیکل در  $327\text{nm}$  به روش اسپکتروفتوومتریک اندازه گیری شد. برای بررسی کارایی این روش در اندازه گیری سریع و آسان نیکل چند نمونه زیست محیطی از جمله پساب صنعتی، آب دریا و آب رودخانه با این روش مورد تجزیه قرار گرفت. همچنین جهت بررسی صحت روش ارایه شده میزان نیکل در این نمونه ها به روش جذب اتمی شعله ای نیز مجدداً اندازه گیری شد که نتایج بیانگر کارایی بالای روش در اندازه گیری مقادیر ناچیز نیکل در نمونه های پیچیده زیست محیطی می باشد. با توجه به سادگی، ارزان بودن و استفاده حداقلی از حلal های زیان آور آلی، این روش می تواند به عنوان روشی رایج در آزمایشگاه های زیست محیطی و صنایع به کار گرفته شود.

واژه های کلیدی: نیکل، دی متیل گلی اکسیم، فلوتاسیون اسپکتروفتوومتری، نمونه های زیست محیطی، پیش تغییض.

۱- استادیار گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات تهران، ایران<sup>\*</sup> (مسئول مکاتبات).

۲- مریم گروه مهندسی نفت، دانشکده مهندسی نفت و گاز، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران.

## مقدمه

می باشند، اشاره نمود. روش ارایه شده در این تحقیق برپایه اندازه گیری نیکل به روش فلوتاسیون اسپکتروفوتومتری می باشد. این روش نسبت به روش های قدیمی از قابلیت هایی از جمله گرینش پذیری بالاتر، حساست بیشتر و راحتی کارکرد برخوردار می باشد و کاربرد روز افزونی در جداسازی و پیش تغییض مقادیر ناچیز عناصر فلزی دارد(۵-۷). بنابراین نسبت به روش های مشابه ساده تر، سریع تر و حساس تر است

## بخش تجربی

## مواد و محلول های مورد نیاز

نمک های نیترات فلزات سدیم، کلسیم، منیزیم، سرب، باریم، منگنز، آلومینیوم، کرم، آهن، مس، کادمیوم، روی، کبات، نیکل، نقره و نیکل و لیگاندهای دی متیل گلی اکسیم و سیتریک اسید.

حلال های هپتان نرمال، هگزان نرمال نرمال، سیکلو هگزان نرمال، تولوئن، تتراکلرید کربن، کلروفرم. کلیه مواد فوق با خلوص تجزیه ای از شرکت Merck خریداری شده است.

برای تهییه دی متیل گلی اکسیم  $1 \times 10^{-2}$  مولار، ۰/۱۶۱ گرم از این ماده در ۵۰ میلی لیتر آمونیاک حل گردید و سپس به حجم ۱۰۰ میلی لیتر رسانده شد.

چون در این روش با استفاده از روش کمپلکسومتری و فلوتاسیون پیش تغییض نمونه را بصورت بسیار حساس و دقیق انجام داده و سپس توسط تکنیک اسپکتروفوتومتری شناسایی کمی انجام شد. لازم بذکر است بدون انجام روش کمپلکسومتری و فلوتاسیون شناسایی کمی توسط روش اسپکتروفوتومتری به تنها یک امکان پذیر نمی باشد. در نهایت آن که جهت اعتبار سازی نتایج با مقایسه این روش با تکنیک FAAS حد تشخیص و گرینش پذیری بسیار مطلوبی به دست آمد. در این تحقیق با استفاده از این روش میزان نیکل در چند نمونه از پساب های صنعتی به عنوان نمونه های حقیقی

بررسی میزان فلزات سنگین در پساب های صنعتی از اهمیت بالایی برخوردار می باشد، چرا که در اکثر مواقع غلظت این عناصر در این پساب ها بسیار بالا بوده و نفوذ آن ها به آب های زیر زمینی می تواند اثرات مخربی را به محیط زیست و سلامت عمومی جامعه وارد نماید. به علاوه این فلزات می توانند فعالیت های بیولوژیکی را مختلف نموده و اثرات نامطلوبی را بر روی فرایند تصفیه فاضلاب گذارند(۱). یکی از این فلزات سنگین نیکل می باشد که در صنایع فولاد، رنگ، لوازم آرایشی، و ... کاربرد دارد. در نتیجه مصرف روز افزون، این فلز به طور گسترده ای در محیط زیست پراکنده شده است. انسان از طریق هوا، آب، غذا و تباکو در معرض نیکل قرار دارد که در این میان، غذا مهم ترین مسیر ورود نیکل به بدن انسان است و دود سیگار در درجه دوم اهمیت قرار دارد.

این عصر از طریق ایجاد اتصالات غیر برگشتی با ماکرومولکول های ضروری و حیاتی ایجاد مسمومیت نموده و موجب اختلال در فعالیت بیولوژیکی سلول ها می شود. دی متیل گلی اکسیم متداول ترین معرف برای اندازه گیری نیکل می باشد. اصولاً اندازه گیری نیکل با معرف دی متیل گلی اکسیم به دو روش کلی گراویمتریک و اسپکتروفوتومتری اجرا می گردد. روش قدیمی گراویمتری برای اندازه گیری غلظت های بسیار بالای نیکل مناسب بوده و اجرای آن بسیار وقت گیر و مشکل می باشد.

روش های اسپکتروفوتومتریک که بر پایه استخراج کمپلکس Ni-DMG به یک حلal آلی استوار است، تا حدودی از مزاحمت عناصری مانند کبات و مس رنج می برد و از آن جا که این عناصر در بسیاری از نمونه های طبیعی به همراه نیکل وجود دارند اندازه گیری میزان دقیق نیکل با مشکل روبه رو می شود (۲-۴).

از روش های قدیمی در این زمینه می توان به جداسازی به وسیله جذب توسط حباب، تکنیک های ریز قطره جذب شونده و همچنین به روش هایی که بر پایه جذب سطحی گزینشی برروی حباب های گاز در محیط مایع (ممولآب)

۳۲۷ نانومتر نسبت به شاهدی که به روش فوق تهیه شده است اندازه گیری می شود.

### نتایج و بحث

#### مراحل بهینه سازی

برای تعیین بهترین شرایط لازم و دستیابی به بهترین بازده فلوتاسیون، عوامل زیر بهینه سازی شد. کلیه اندازه گیری ها حاصل سه بار تکرار شده که هر داده میانگین سه اندازه گیری می باشد.

#### بهینه سازی نوع حلال آلی

به منظور بررسی اثر حلال آلی در فلوتاسیون نیکل (II)، ۱۰ میلی لیتر از حلال های آلی هگزان نرمال، هپتان نرمال، سیکلو هگزان نرمال و تولوئن برای محلول  $10^{-4} \times 10^{-5}$  مول بر لیتر نیکل (II) در شرایط آزمایشی شامل pH برابر ۷ و غلظت دی متیل گلی اکسیم ۰/۰۰۵٪ مورد آزمایش قرار گرفت. که نتایج آن در جدول ۱ آورده شده است. با توجه به این نتایج حلال هگزان نرمال بیشترین جذب را نشان می دهد. لذا به عنوان فاز آلی مناسب انتخاب گردید.

اندازه گیری و صحت این روش توسط تکنیک جذب اتمی شعله ای تایید گردید.

#### وسایل و دستگاه های مورد نیاز

در این پژوهه از دستگاه اسپکتروفوتومتر UV-VIS ساخت شرکت Shimadzu مدل UV2101-PC، pH متر مدل ۱۲۵ Corning و قیف های جدا کننده گلابی شکل استفاده شده است.

#### روش آزمایش

به ۱۰۰ میلی لیتر محلول  $10^{-5} \times 10^{-4}$  از  $\text{Ni}^{2+}$  میلی لیتر از محلول دی متیل گلی اکسیم ۰/۰۱ مولار قلیایی و ۵ میلی لیتر محلول سیترات سدیم ۵ درصد اضافه می شود و pH آن با افزودن اسید کلرید ریک رقیق در ۷ تنظیم می گردد. سپس این محلول را به قیف جدا کننده انتقال داده می شود. به این محلول ۱۰ میلی لیتر هگزان نرمال اضافه می کنیم و محلول به مدت ۵ دقیقه به شدت هم زده می شود. پس از این عمل آنالیت در حد واسطه دو فاز شناور می گردد. فاز آبی را به آرامی خارج ساخته و فاز آلی آن برای آزمایش های بعدی ذخیره سازی می شود. کمپلکس مورد نظر که به جداره های قیف چسبیده است در ۵ میلی لیتر کلروفرم حل کرده و جذب آن در

جدول ۱- اثر نوع فاز آلی بر میزان جذب (فلوتاسیون)

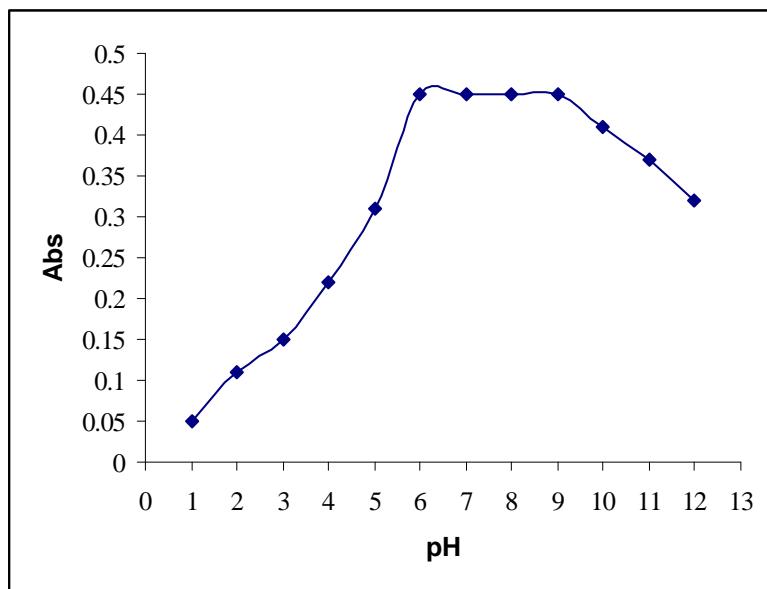
فاز آلی	ثبت دی الکتریک (۸)	جذب
هگزان نرمال	۱/۸۸	۰/۴۰۴
هپتان نرمال	۲/۳	۰/۴۸۶
تولوئن	۲/۲۴	۰/۳۲۸
سیکلو هگزان نرمال	۲/۰۲	۰/۴۶۲

شرایط آزمایش: pH برابر ۷، غلظت دی متیل گلی اکسیم ۰/۰۰۵٪

#### pH بهینه سازی

تعیین pH بهینه با تغییر آن از ۱ تا ۱۲ برای محلول  $10^{-6} \text{M} \times 10^{-4}$  از  $\text{Ni}^{2+}$  در شرایط آزمایشی شامل ۱۰ میلی لیتر فاز آلی هگزان نرمال و غلظت دی متیل گلی اکسیم برابر

بوده و در pH بالا به دلیل اثر پوشانندگی  $\text{OH}^-$  بر روی  $\text{Ni}^{2+}$  می باشد.



نمودار ۱- بهینه سازی pH برای  $100 \text{ میلی لیتر محلول } 4 \times 10^{-6} \text{ M}$  از  $\text{Ni}^{2+}$  در شرایط آزمایشی شامل  $10 \text{ میلی لیتر فاز آلبومین}$  نرمال، غلظت دی متیل گلی اکسیم برابر  $5 \times 10^{-4} \text{ مول بر لیتر}$  است.

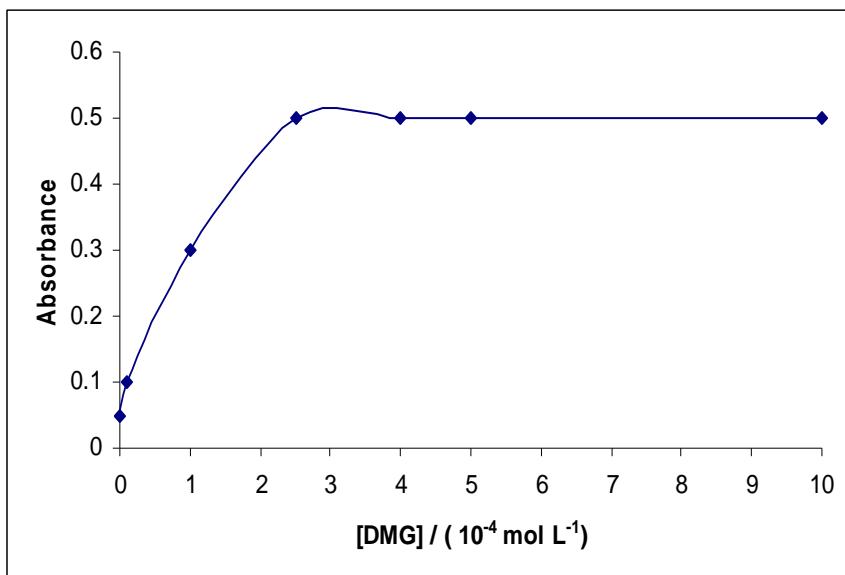
#### بهینه سازی حجم فاز آلبومین

برابر ۷، غلظت دی متیل گلی اکسیم را در گستره  $10^{-4} \text{ مول بر لیتر}$  تغییر داده شد. با توجه به نمودار ۲ در غلظت های بالاتر از  $2 \times 10^{-4} \text{ مولار}$  بیشترین جذب را شاهد هستیم. در غلظت های کمتر از این مقدار تمامی کمپلکس نیکل (II) بدین ترتیب برای اندازه گیری نیکل (II) و اطمینان از صحت کار در غلظت های بالاتر آنالیت غلظت  $5 \times 10^{-4} \text{ مولار}$  از محلول دی متیل گلی اکسیم انتخاب گردید.

در این آزمایش های حجم فاز آلبومین از ۵۰ تا  $700 \text{ میلی لیتر}$  برای محلول حاوی  $30 \mu\text{g}$  از نیکل با غلظت های یکسان از دی متیل گلی اکسیم در تمامی این محلول ها تغییر داده شد. نتایج نشان می دهد که نه تنها تغییر حجم فاز آلبومین تاثیر چندانی در بازده فلواتاسیون ندارد، بلکه در حجم های بالا به دلیل استفاده از قیف های بزرگ تر و افزایش سطح، چسبیدن کمپلکس مورد نظر به سطح شیشه به طور کامل انجام گرفته و بازده عمل و تکرار پذیری بالاتر می رود. بدین جهت بسته به نوع نمونه مورد آنالیز می توان از حجم های بالا نیز برای محدودیت در کاهش بازده استفاده نمود.

#### بهینه سازی غلظت دی متیل گلی اکسیم

برای محلول  $4 \times 10^{-6} \text{ M}$  نیکل (II)، در شرایط آزمایشی شامل  $10 \text{ میلی لیتر}$  حلحل آلبومین نرمال pH



نمودار ۲- بهینه سازی غلظت دی متیل گلی اکسیم، برای محلول  $4 \times 10^{-6}$  مول بر لیتر نیکل (II).

در شرایط آزمایشی شامل ۱۰ میلی لیتر حلال آلی هگزان نرمال و pH برابر ۷

#### بررسی تکرارپذیری روش

اکسیم  $5 \times 10^{-4}$  مولار استفاده شد. با توجه به نتایج به دست

به منظور بررسی تکرارپذیری روش، از نتایج ۷ مرتبه

آمده در جدول ۲ انحراف استاندارد نسبی روش، درصد RSD

آزمایش برای محلول  $M = 4 \times 10^{-6}$  مولار نیکل (II) در شرایط

برابر با  $1/9$  می باشد.

بهینه سازی شامل ۱۰ میلی لیتر هگزان نرمال، غلظت دی متیل گلی

جدول ۲- داده های مربوط به تعیین تکرارپذیری روش، در شرایطی: که غلظت نیکل  $M = 4 \times 10^{-6}$ ، فاز آلی هگزان نرمال، ۱۰

میلی لیتر، غلظت دی متیل گلی اکسیم  $5 \times 10^{-4}$  مولار

شماره آزمایش	جذب
۱	۰/۴۸۹
۲	۰/۴۹۸
۳	۰/۵۱۲
۴	۰/۵۰۵
۵	۰/۴۹۲
۶	۰/۴۹۹
۷	۰/۵۱۲

#### رسم منحنی استاندارد و تعیین حد تشخیص روش

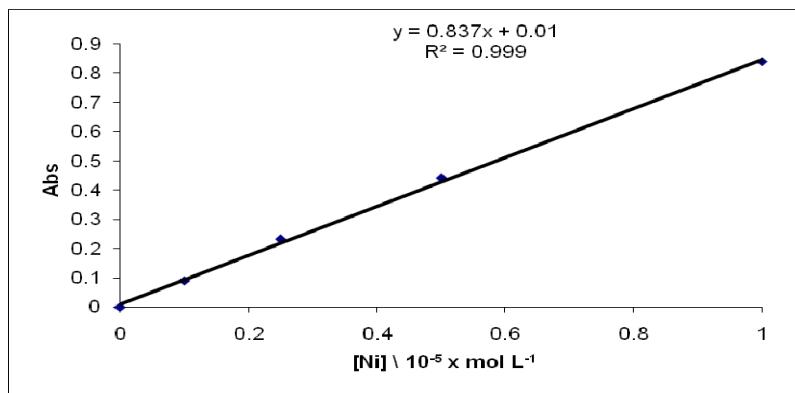
شد. غلظت دی متیل گلی اکسیم،  $4 \times 10^{-4}$  مولار و pH برابر

در شرایط بهینه، آزمایش با استفاده از ۱۰ میلی لیتر

۷ می باشد. بر طبق نمودار کالیبراسیون شماره ۳ محدوده خطی

فاز آلی هگزان نرمال در حجم ۱۰۰ میلی لیتر از محلول انجام

برای محدوده غلظت  $10^{-7} \times 10^{-6}$  مول بر لیتر نیکل (II) به دست آمد.



نمودار ۳- منحنی تصحیح برای اندازه‌گیری نیکل به روش فلوتاسیون اسپکتروفوتومتری

#### تعیین حد تشخیص روش

می‌باشد. در رابطه اخیر  $S_{A0}$  انحراف استاندارد داده‌ها می‌باشد. با توجه به مقدار به دست آمده برای  $A_{lim}$  حد تشخیص روش برابر با  $M \times 10^{-7}$  می‌شود.

برای این منظور ۲۵ محلول شاهد بر طبق روش ارایه شده و در شرایط بهینه تهیه شده و جذب آن نسبت به شاهدی که در رسم منحنی استاندارد استفاده شده اندازه‌گیری گردید و نتایج در جدول ۳ آورده شده است.  $A_0 + 3S_{A0}$  با  $A_{lim}$  برابر

جدول ۳- داده‌های مربوط به حد تشخیص روش، در شرایط : غلظت نیکل  $3/19 \times 10^{-7} M$ ، فاز آلی  $10 \text{ میلی لیتر هگزان نرمال}$ ،

غلظت دی متیل گلی اکسیم  $3/12 \times 10^{-5} M$

جذب	شماره آزمایش	جذب	شماره آزمایش	جذب	شماره آزمایش
۰/۰۱۰	۱	۰/۰۰۹	۹	۰/۰۱۵	۱۷
۰/۰۱۱	۲	۰/۰۱۱	۱۰	۰/۰۱۷	۱۸
۰/۰۱۳	۳	۰/۰۱۰	۱۱	۰/۰۱۵	۱۹
۰/۰۱۸	۴	۰/۰۱۲	۱۲	۰/۰۱۳	۲۰
۰/۰۱۲	۵	۰/۰۰۹	۱۳	۰/۰۰۷	۲۱
۰/۰۱۵	۶	۰/۰۱۴	۱۴	۰/۰۱۲	۲۲
۰/۰۱۴	۷	۰/۰۱۸	۱۵	۰/۰۰۹	۲۳
۰/۰۱۸	۸	۰/۰۱۴	۱۶	۰/۰۱۷	۲۴
		۰/۰۱۶	۲۵		

#### بررسی مزاحمت‌ها

بهینه، فرایند فلوتاسیون اجرا گردید. میزان جذب در حضور یون مزاحم با حالت بدون یون مزاحم مقایسه شد. طبق نتایج به دست آمده در این شرایط کاتیون‌ها و آنیون‌های  $SCN^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $ClO_4^{2-}$  ۵۰۰۰ برابر مقدار نیکل بودند، انتخاب و در شرایط

برای بررسی مزاحمت آنیون‌ها و کاتیون‌های دیگر در فلوتاسیون نیکل (II)، محلول‌هایی از نیکل با غلظت  $4 \times 10^{-6}$  مولار که هر کدام حاوی یکی از کاتیون‌ها یا آنیون‌ها با غلظت  $10^{-7}$  مولار می‌باشد، انتخاب و در شرایط

### اندازه گیری نیکل در نمونه حقيقی

روش ارایه شده برای اندازه گیری نیکل در چندین نمونه محیط زیستی متفاوت به کار گرفته شد. نمونه های مورد آنالیز عبارت بودند از پساب صنعتی، آب دریا و رودخانه. پساب صنعتی مربوط به پساب کارخانه ابزار مهدی دامغان می باشد، این کارخانه تولید کننده ابزار آلات بوده و به طریق الکتروشیمیابی آن ها را پوشش می دهد. آب دریا و آب رودخانه به ترتیب مربوط به نمونه گیری از آب دریای خزر و رودخانه کرج می باشد.

نمونه های آبی به وسیله  $\text{HNO}_3$  اسیدی گردید و از فیلتر  $45 \mu\text{m}$  قبل از آنالیز عبور داده شد. به موازات نمونه ها چندین مقدار معین از نیکل برای اثبات کارایی روش به نمونه ها تزریق گردید و کارایی روش مورد بررسی قرار گرفت. همچنین برای اطمینان از نتایج، آزمایشات با روش FAAS تکرار گردید. داده های مربوط به نتایج دو روش در جدول ۴ آورده شده است.

$\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{CH}_3\text{OO}^-$  و  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$   $\text{Pb}^{2+}$  (II) نشان نمی دهنند. کاتیون های دیگر مانند  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  تا غلظت های  $4 \times 10^{-4}$  تداخلی در اندازه گیری به وجود نمی آورند. مهم ترین عناصری که در اندازه گیری نیکل با دی متیل گلی اکسیم ایجاد تداخل می کنند عبارتند از  $\text{Co}^{2+}$  و  $\text{Cu}^{2+}$   $\text{Fe}^{2+}$  این یون ها قادرند که با دی متیل گلی اکسیم تشکیل کمپلکس نمایند. لیکن به دلیل آن که کمپلکس آن ها با نیکل در بین دو فاز شناور نمی گردد. خطایی در اندازه گیری حاصل نمی نمایند.

با توجه به مطالب بیان شده یکی از مزایای روش فلواتاسیون برای اندازه گیری نیکل علاوه بر سادگی و مصرف کمتر حلal های آلی این است که با وجود تشکیل کمپلکس بین برخی عناصر و دی متیل گلی اکسیم تنها کمپلکس نیکل دی متیل گلی اکسیم در بین دو فاز شناور و در نهایت جداسازی می گردد و این مهم مزیت بالای این روش را باعث می شود. تنها برای جلوگیری از رسوب آهن در حین آزمایش بون سیترات به محیط اضافه می گردد.

جدول ۴- مقایسه نتایج برای اندازه گیری نیکل در ۱۰۰ امیلی لیتر از نمونه های

### حقیقی با روش حاضر و روش FAAS

غلظت $\text{ng mL}^{-1}$		نمونه
FAAS	روش ارایه شده	
۸۱.۳	۸۲.۸	پساب صنعتی
۱۸۲.۴	۱۸۳.۱	
۲۸۳.۲	۲۷۹.۴	
N.D.	N.D.	آب دریا
۱۰.۲.۱	۱۰۱.۱	
۲۰.۱.۵	۱۹۸.۲	
۴۹.۳	۴۸.۳	آب رودخانه کرج
۱۴۹.۷	۱۴۹.۲	
۲۴۹.۵	۲۴۷.۳	

نتایج گزارش شده مقدار متوسط ۵ اندازه گیری می باشد. N.DT. تشخیص داده نشد

### نتیجه گیری

- electrothermal atomic absorption spectrometry and inductively coupled plasma mass spectrometry, *Anal. Chim. Acta*, 499, 139-147.
4. Candir, S., Narin, I., Soylak, M., (2008), Ligandless cloud point extraction of Cr (III), Pb (II), Cu (II), Ni (II), Bi (III), and Cd (II) ions in environmental samples with Tween 80 and flame atomic absorption spectrometric determination, *Talanta*, 77, 289–293.
  5. Warne, M.S., Heemsbergen, D., Stevens, D., McLaughlin, M., Cozens, G., Whatmuff, M., Broos, K., Barry, G., Bell, M., Nash, D., Pritchard, D., Penney, N., (2008), Modeling the toxicity of copper and zinc salts to wheat in 14 soils. *Environ. Toxicol. Chem.*, 27(4): 786–792.
  6. Givianrad, M.H., Larijani, K., Sadeghi, T., Hosseini, E., (2011), Determination of cadmium and lead in lettuce, mint and leek cultivated in different sites of southern Tehran. *J. Food Technol. Nutr.*, 30(2): 38-43.
  7. Ganjavi, M., Ezzatpanah, H., Givianrad, M.H., Shams, A., (2010), Effect of canned tuna fish processing steps on lead and cadmium contents of Iranian tuna fish. *Food. Chem.*, 118(3): 525-528.

با توجه به اهمیت اندازه گیری سریع و دقیق میزان نیکل در نمونه های زیست محیطی در این تحقیق، روشی سریع، ارزان، و گزینش پذیر برای اندازه گیری نیکل ارایه گردید. برای پیش تغلیظ نیکل از روش جدید فلوتاسیون استفاده شد، با توجه به قابلیت استفاده مجدد از حلال مصرفی در این روش در مقایسه با روش های استخراج کلاسیک آلدگی های زیست محیطی ناشی از ورود حلال های زیان آور آلی به محیط زیست بسیار کم تر می باشد و این مهم در کنار سادگی روش فلوتاسیون بر قابلیت های کلی روش ارایه شده می افزاید.

حد تشخیص و گزینش پذیری این روش در حد روش جذب اتمی شعله ای برای اندازه گیری نیکل می باشد و با توجه به عدم پیچیدگی کمتر تکنیک اسپکتروفوتومتری در مقایسه با سایر روش ها، این روش می تواند به عنوان روشی حساس، ارزان و سریع در آزمایشگاه های زیست محیطی و صنایع مرتبط به کارگرفته شود.

### منابع

1. Abdolmohammad-zadeh, H., Ebrahimzadeh, E., (2011), Ligandless cloud point extraction for trace nickel determination in water samples by flame atomic absorption spectrometry, *J. Braz. Chem. Soc.*, 22, 517-524.
2. Kilinc, E., Lepane, V., Viitak, A., Gumgum, B., (2009), Off-line determination of trace silver in water samples and standard reference materials by cloud point extraction-atomic absorption spectrometry, *Proc. Est. Acad. Sci.*, 58, 190-196.
3. Wang, J., Hasan, E. H., Miro, M., (2003), Sequential injection- based injection- lab-on-valve schemes for on-line solid phase extraction and preconcentration of ultra-trace levels of heavy metals with determination by

