

تعیین غلظت یون لیتیم به روش اسپکتروفتومتری در سطوح مختلف آب‌های ساحلی خلیج چابهار با استفاده از لیگاند تورین

مرتضی ضیاءالدینی^{۱*}، میرمهدی زاهدی^۱، فروغ نظرزاده ده‌بزرگی^۲

m.ziyaadini@cmu.ac.ir

۱- استادیار گروه شیمی دریا، دانشکده‌ی علوم دریایی، دانشگاه دریانوردی و علوم دریایی، چابهار

۲- دانشجوی کارشناسی ارشد گروه شیمی دریا، دانشکده‌ی علوم دریایی، دانشگاه دریانوردی و علوم دریایی، چابهار

چکیده

در این مطالعه واکنشگر تورین، در یک محیط قلیایی آب و استون با یون لیتیم تولید رنگ کرده و به طور مستقیم، با استفاده از روش اسپکتروفتومتری که روشی ساده، در دسترس و ارزان می‌باشد برای اندازه‌گیری این فلز قلیایی در آب‌های ساحلی خلیج چابهار به کار رفته است. عوامل موثر بر واکنش تشکیل کمپلکس لیتیم-تورین مانند زمان واکنش، غلظت تورین، میزان پتاسیم هیدروکسید و استون بهینه سازی شده و تحت شرایط بهینه، حد تشخیص، محدوده‌ی خطی و انحراف استاندارد ($n=7$) روش به ترتیب 0.039 mg.L^{-1} ، $0.10-1.30 \text{ mg.L}^{-1}$ و $9/11\%$ به دست آمد. نتایج نشان دادند معرف تورین واکنشگری موثر و واکنش پذیر با لیتیم در آب دریا بوده و بر این اساس میانگین غلظت یون لیتیم در آب‌های ساحلی خلیج چابهار در محدوده 0.173 mg.L^{-1} اندازه گیری شد. در ادامه آنالیز نتایج به دست آمده تحت شرایط بهینه با استفاده از نرم افزار SPSS، نشان دهنده عدم تفاوت معنی‌دار در میانگین غلظت یون لیتیم در اعماق مختلف ایستگاه‌های داخل و خارج خلیج چابهار می‌باشد.

واژگان کلیدی: لیتیم، آب دریا، تورین، طیف‌سنجی فرابنفش، خلیج چابهار

تاریخ دریافت مقاله : ۹۶/۱۰/۱۴

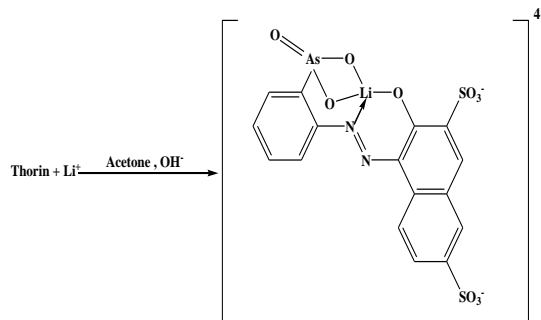
تاریخ پذیرش مقاله : ۹۷/۰۳/۰۷

۱- مقدمه

از طریق تارهای عصبی، معده و روده جذب بدن می‌شوند. غلظت یون لیتیم در خون انسان تقریباً بین ۰/۵ تا ۱ میلی‌مولار نگه داشته می‌شود. تاثیرات جانبی ناخوشایندی در غلظت‌های بین ۲ تا ۲/۵ میلی‌مولار ظاهر می‌گردند و حتی غلظت این یون در سطوح بالاتر می‌تواند مرگبار نیز باشد [۱۴]. بنابراین باتوجه به اثرگذاری میزان یون لیتیم موجود در آب دریاها بر زنجیره‌ی غذایی و اینکه مرز میان سودمند بودن یا سمی بودن این یون برای انسان و محیطزیست بسیار نازک و شکننده است [۱۵] انتظار می‌رود میزان غلظت یون لیتیم در آب‌های ساحلی به صورت دوره‌ای مورد ارزیابی قرار گیرد.

بیشتر روش‌های طیف‌سنجی فرابنفش بر پایه‌ی واکنشگرهای آلی می‌باشند و واکنشگرهای آزو گروه بزرگی از واکنشگرهای طیف‌سنجی فرابنفش را تشکیل می‌دهند. واکنشگرهای آزو نقش مهمی در اندازه‌گیری فلزات دارند. تا زمانی که آرسناز و واکنشگرهای مربوطه برای آنالیزهای اسپکتروفتومتری به کار نرفته بودند، واکنشگرهای حساسی برای عناصری مانند U, Zr, Hf, Th و عناصر قلیایی وجود نداشت.

لیتیم تنها فلز قلیایی است که با برخی از رنگ‌های آزو، واکنش‌های رنگزا داشته و اولین واکنشگری که در اندازه‌گیری مستقیم یون لیتیم مورد استفاده قرار گرفته تورین است. این ترکیب در واکنش با یون لیتیم (شکل ۱) در ۴۲۰ تا ۴۸۰ نانومتر دارای جذب بوده و می‌توان از آن در اندازه‌گیری یون لیتیم به روش طیف‌سنجی استفاده کرد [۱۴]. در این مطالعه از معرف تورین به عنوان شناساگر طیف‌سنجی در اندازه‌گیری یون لیتیم در سطوح مختلف آب‌های داخل و خارج از خلیج چابهار استفاده شد و نتایج با استفاده از نرم افزار SPSS مورد بررسی قرار گرفتند.



شکل (۱) واکنش بین لیتیم و تورین و تشکیل کمپلکس

لیتیم‌تورین [۱۴]

لیتیم سی و سومین عنصر فراوان در طبیعت است که به طور گسترده به مقدار ناچیز در سنگ‌ها و خاک‌ها و سطح زمین و آب‌های دریایی توزیع شده است. این عنصر در راکتورهای سوخت هسته‌ای، داروسازی، روغن‌های روان کننده، صنعت باتری سازی، در صنایع فلزی و آلیاژ سازی کاربرد دارد [۵-۱]. کربنات‌ها و رسوبات لایه‌ی آهکی که از تبخیر آب دریاها پدید آمده‌اند دارای غلظت بالاتری از لیتیم می‌باشند. لیتیم به شکل انتخاب پذیر بر روی کاتیون‌های دیگر جذب می‌شود و یک شکل غیر قابل تغییر پیدا می‌کند. همچنین غلظت‌های بالایی از لیتیم در آب‌هایی که از صخره‌های با میزان لیتیم بالا جاری می‌شوند وجود دارد. رسوبات کربناتی که از تبخیر آب دریاچه‌ها به وجود می‌آیند لیتیم بالایی دارند و به مقدار ناچیز در تمام خاک‌ها یافت می‌شود. رسوبات سطحی و تبخیری ممکن است دارای مقادیر بالاتری از لیتیم باشند که به همراه بور، پتاسیم و سنگ‌های منیزیم است. لیتیم در آب به صورت فرم یونی حضور داشته و آب‌های سطحی دارای یون لیتیم به مقدار ۱۰-۱ میکروگرم بر لیتر می‌باشند. غلظت یون لیتیم در آب دریا حدوداً ۰/۱۸ میلی گرم بر لیتر و در آب‌های زیرزمینی ۰/۵ میلی گرم بر لیتر است. آب‌های معدنی در کره‌ی زمین حاوی ۰/۰۵ تا ۱ میلی گرم بر لیتر یون لیتیم هستند، اما در آب‌های طبیعی معدنی غلظت‌های بالاتر تا ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر می‌تواند باشد [۱۱-۶]. افزایش میزان لیتیم در آب‌ها بر زنجیره‌ی غذایی تأثیرگذار بوده و حضور لیتیم در ساختار گیاهان و جانداران بسته به موقعیت جغرافیایی متفاوت است و ممکن است با غلظت‌هایی با بیش‌ازحد میانگین نیز مشاهده شود. نیاز جانداران به مقادیر کمی از لیتیم برای سلامت تکثیر و حفظ سلامت عمومی بر کسی پوشیده نیست [۱۲]. لیتیم می‌تواند بر جنبه‌های مختلف رفتاری آبزیان بویژه ماهیان اثر گذار باشد. بالا بودن بیش از حد مجاز یون لیتیم در خون ماهی نظم رفتاری جانور را دچار اختلال می‌کند و یا ممکن است باعث تخریب سیستم مرکزی تجزیه و تحلیل ورودی‌های حسی شده و در نتیجه اختلال در توانایی ماهی برای شناسایی و پاسخ به نشانه‌های محیطی را در بر داشته باشد [۱۳]. یون‌های لیتیم در بدن انسان از طریق سلول‌های غشاء به آرامی عبور کرده و

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- مواد مورد استفاده

استون با خلوص بالا، پتاسیم هیدروکسید، نمک‌های به کار رفته در آزمایش و هیدروکلریک اسید از شرکت مرک و تورین به عنوان شناساگر از شرکت سیگما آلدریچ خریداری شد. محلول استاندارد تورین به صورت ۰/۰۲۷ درصد وزنی-حجمی و محلول استاندارد پتاسیم هیدروکسید به صورت ۱ مولار تهیه شد. محلول شناساگر به صورت روزانه از ترکیب ۶۰ درصد استون، ۲۰ درصد محلول پتاسیم هیدروکسید، ۱۰ درصد آب دو بار تقطیر و ۱۰ درصد محلول ۰/۰۲۷ درصد وزنی-حجمی تورین ساخته شد.

۲-۲- وسایل و دستگاه‌های مورد استفاده

در این آزمون از دستگاه‌ها و تجهیزات طیف‌سنجی فرابنفش PCUV۲۱۰۰ یونیکو مدل S2100uvs، سل کوارتز مدل (Q/10/18) برای اندازه‌گیری و خواندن جذب کمپلکس لیتیم-تورین در طول موج ۴۵۰ نانومتر، میکرو سرنگ ۱۰۰ میکرولیتری هامیلتون برای برداشت مقادیر میکرولیتر لیتیم و شناساگر، ترازوی ADAM مدل pw245 با دقت اندازه‌گیری ۰/۱ میلی‌گرم برای توزین مواد شیمیایی مورد نیاز، pH متر مدل WTW(pH340i) برای ثبت pH و دستگاه نمونه گیر مدل Z-SAM برای برداشت نمونه‌های آب از عمق‌های مختلف دریا استفاده گردید.

۲-۳- نمونه برداری و آماده سازی نمونه

نمونه‌های آب در بهار ۱۳۹۴ از ۵ ایستگاه داخلی و ۴ ایستگاه خارجی خلیج چابهار (شکل ۲ و ۳) با استفاده از دستگاه نمونه گیر Z-SAM و در سه عمق متفاوت ۰/۵، ۱۰ و ۲۰ متری برداشته شد. نمونه برداری بر اساس استاندارد ASTM [۱۷] انجام گرفت، بدین صورت که نمونه‌ها در شیشه‌های پلی‌اتیلنی شسته شده با اسید هیدروکلریک ۱۰ درصد حجمی ریخته شده، درون ظرف یخ قرار داده و به آزمایشگاه انتقال داده شد. در آزمایشگاه نمونه‌ها با فیلتر واتمن با قطر ۰/۴ میکرومتر دو بار صاف شده و پس از آن تا شروع آنالیز در یخچال و در دمای ۴ درجه‌ی سانتی‌گراد نگهداری شد.

۲-۴- روش انجام آزمایش

ابتدا یک میلی لیتر از معرف تورین را درون سل اسپکتروفوتومتر ریخته و توسط دستگاه طیف‌سنجی فرابنفش جذب آن در طول موج ۴۵۰ نانومتر ثبت گردید. سپس ۲۴۰ میکرولیتر از نمونه‌ی آب دریا به آن افزوده و محلول جهت تشکیل کمپلکس لیتیم-تورین به مدت ۲ دقیقه هم زده شد و جذب آن در طول موج ۴۵۰ نانومتر مشاهده گردید که اختلاف بین جذب شناساگر و محلول ثانویه مربوط به مقدار جذب یون لیتیم در محلول نمونه می‌باشد.



شکل (۲) نقشه‌ی ماهواره‌ای ایستگاه‌های نمونه‌گیری داخل

خلیج چابهار (ایستگاه های ۱-۵)

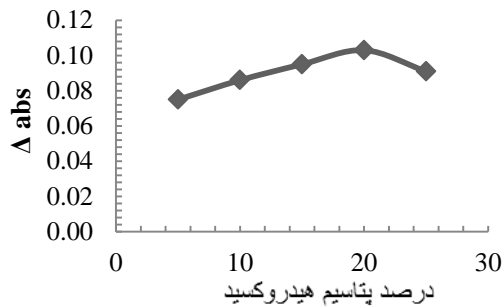
N 25.07075, E 61.419650	S1
N 25.146563, E 61.180761	S2
N 25.359161, E 60.311075	S3
N 25.292438, E 60.601179	S4
N 25.313012, E 60.616975	S5



شکل (۳) نقشه‌ی ماهواره‌ای ایستگاه‌های نمونه‌گیری خارج

خلیج چابهار (ایستگاه های ۱-۴)

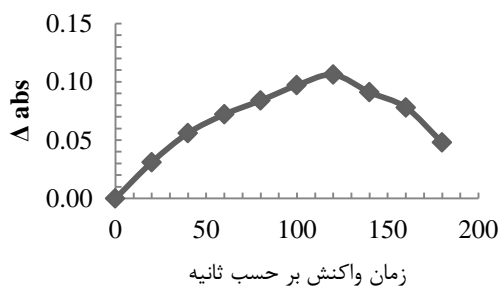
N 25.3094833, E 60.624362	S1
N 25.355048, E 60.602569	S2
N 25.436504, E 60.487577	S3
N 25.354396, E 60.434637	S4



نمودار (۲) بررسی اثر درصد حضور پتاسیم هیدروکسید در محلول شناساگر

۳-۱-۲- بررسی اثر زمان واکنش و تشکیل کمپلکس لیتیم- تورین

عامل زمان در تشکیل کمپلکس لیتیم-تورین بسیار موثر است. به علت حضور استون در محیط واکنش و خاصیت فراریت این ماده، در زمان‌های بالا کاهش حضور استون در محیط واکنش، کاهش میزان اختلاف جذب را به همراه دارد و در زمان‌های کوتاه واکنش به طور کامل پیش نمی‌رود. از سویی دیگر شناساگر تورین در طول زمان ناپایدار بوده و با گذشت زمان با کاهش شدت رنگ آن از تأثیر واکنشگر نسبت به لیتیم کاسته می‌شود. در این مطالعه زمان‌های ۰ تا ۳ دقیقه مورد مطالعه قرار گرفت (نمودار ۳) که از زمان ۰ تا ۲ دقیقه افزایش اختلاف جذب و پس از آن کاهش اختلاف جذب مشاهده شد. از اینرو زمان ۲ دقیقه به عنوان زمان بهینه انتخاب گردید.



نمودار (۳) بررسی اثر زمان واکنش لیتیم-تورین

۳-۲- بررسی اثر عوامل مزاحم

در بررسی عوامل مزاحم در واکنش تورین- لیتیم، نتایج به دست آمده از دیگر مطالعات نشان دهنده‌ی عدم تداخل حضور یون سدیم تا ۵۰ برابر و یون منیزیم تا ۱۰ برابر در محیط واکنش بوده است [۱۵] از اینرو استفاده از این

۳- نتایج و بحث

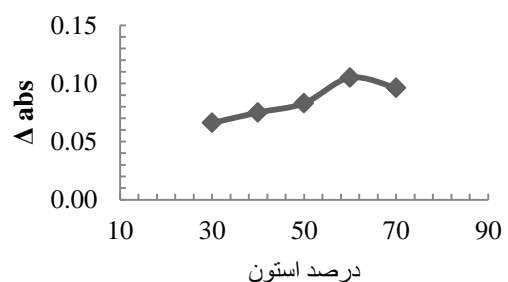
۳-۱- بهینه‌سازی فاکتورهای موثر بر تشکیل

کمپلکس لیتیم- تورین

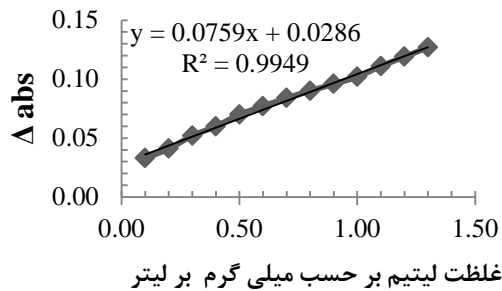
۳-۱-۱- بررسی اثر درصد حضور استون و پتاسیم

هیدروکسید در محلول شناساگر

معرف تورین در حضور استون و محیطی قلیایی با لیتیم واکنش داده و تشکیل کمپلکس تورین-لیتیم را می‌دهد. میزان استون بر شدت واکنش تکمیل کمپلکس لیتیم-تورین تأثیرگذار است و هنگامی که این واکنش انجام می‌شود تغییر رنگ محلول محسوس است و از سوی دیگر با کاهش میزان قلیابیت محلول از شدت رنگ محلول نیز کم شده و به تبع آن میزان جذب نیز کم می‌شود بنابراین مقدار استون و پتاسیم هیدروکسید بعنوان عامل قلیایی در محیط واکنش، در پیشروی واکنش از اهمیت والایی برخوردار است. در این مطالعه مقدار استون در محدوده‌ی ۳۰-۷۰ درصد حجمی-حجمی و مقدار محلول پتاسیم هیدروکسید به عنوان عامل قلیایی در محدوده‌ی ۵-۲۵ درصد حجمی-حجمی مورد بررسی قرار گرفتند که با توجه به نتایج به دست آمده (نمودارهای ۱ و ۲) استون با ۶۰ و پتاسیم هیدروکسید با ۲۰ درصد حجمی-حجمی بیشترین جذب را در محلول شناساگر به خود اختصاص دادند و در نهایت این مقادیر بعنوان مقادیر بهینه انتخاب شدند.



نمودار (۱) بررسی اثر درصد حضور استون در محلول شناساگر



نمودار (۴) نمودار کالیبراسیون تحت شرایط بهینه‌ی ۶۰ درصد حجمی-حجمی استون و ۲۰ درصد حجمی-حجمی پتاسیم هیدروکسید در محلول شناساگر و زمان واکنش ۲ دقیقه

همچنین تحت شرایط بهینه، فاکتورهای حدتشخیص، محدوده‌ی خطی و انحراف استاندارد به ترتیب برابر mg.L^{-1} 0.039 ، 0.130 - 0.10 و $9/11$ ٪ به دست آمدند. از منحنی کالیبراسیون، برای تعیین غلظت واقعی یون لیتیم در نمونه‌های جمع‌آوری شده در اعماق سه گانه ۹ ایستگاه داخل و خارج خلیج چابهار استفاده گردید که نتایج در جداول ۲ و ۳ آورده شده است. این نتایج نشان می‌دهد میانگین غلظت یون لیتیم در آب‌های خلیج چابهار (0.173 mg.L^{-1}) در مقایسه با غلظت این یون در آب سایر دریاها در دیگر مطالعات که در محدوده mg.L^{-1} 0.18 - 0.14 گزارش شده است تفاوتی نداشته و غلظت این فلز قلیایی در آب‌های داخل و خارج خلیج چابهار در گستره‌ی اعلام شده می باشد.

جدول (۲) غلظت لیتیم در ۳ عمق متفاوت در ایستگاه‌های داخل خلیج

ایستگاه	غلظت لیتیم در ۳ عمق (mg.L^{-1})		
	سطح ۱	سطح ۲	سطح ۳
۱	۰/۱۲۳	۰/۱۱۰	۰/۱۱۵
۲	۰/۱۴۷	۰/۱۷۶	۰/۱۵۷
۳	۰/۱۹۹	۰/۱۸۳	۰/۱۹۴
۴	۰/۱۲۹	۰/۱۵۹	۰/۱۵۷
۵	۰/۱۸۳	۰/۱۸۹	۰/۱۸۹

معرف را برای اندازه گیری یون لیتیم در آب دریا که حاوی غلظت بالایی از یون سدیم می‌باشد را مناسب می‌کند. در این مطالعه نیز عوامل تداخل زا مورد بررسی قرار گرفت که نتایج به دست آمده در جدول شماره‌ی ۱ بیانگر همین واقعیت یعنی عدم تداخل یون‌های سدیم، کلسیم، منیزیم، آلومینیوم، آهن و روی در تشکیل کمپلکس لیتیم-تورین در محیط واکنش می باشد.

جدول (۱) بررسی حضور عوامل تداخل زا در محیط واکنش در حضور $100 \mu\text{g.L}^{-1}$ یون لیتیم

یون	مقدار اضافه شده ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	نمک	لیتیم مشاهده شده ($\mu\text{g.L}^{-1}$)
Na^+	۱۰۰	NaCl	۱۰۳
	۵۰۰		۱۰۷
	۱۰۰۰		۱۱۱
	۲۰۰۰		۱۱۵
Ca^{2+}	۱۰۰	CaCl_2	۹۹
	۲۰۰		۹۸
Mg^{2+}	۱۰۰	MgCl_2	۸۵
	۲۰۰		۸۰
Al^{3+}	۵	AlCl_3	۹۹
	۱۰		۸۰
Fe^{3+}	۵	FeCl_3	۱۰۵
	۱۰		۱۲۵
Zn^{2+}	۲	ZnCl_2	۹۸
	۵		۸۵

۳-۳- رسم نمودار کالیبراسیون تحت شرایط بهینه

رسم منحنی کالیبراسیون برای تعیین غلظت نمونه‌های مجهول به کار می‌رود و باعث کاهش انواع خطاها همچون خطای دستگاهی می‌شود. محلول‌هایی با غلظت‌های مختلف از یون لیتیم در محدوده‌ی غلظتی mg.L^{-1} 0.130 - 0.05 ، از رقیق‌سازی محلول استاندارد اولیه‌ی لیتیم تهیه گردید و منحنی کالیبراسیون با اعمال تمام شرایط بهینه‌شده از قبیل درصد حضور استون و محلول پتاسیم هیدروکسید در محلول شناساگر و زمان واکنش در تشکیل کمپلکس لیتیم-تورین رسم گردید (نمودار ۴).

۴- نتیجه گیری نهایی

در این تحقیق واکنشگر تورین بعنوان شناساگر طیف-سنجی فرابنفش در یک محیط قلیایی آب و استون با یون لیتیم تولید رنگ کرده و به طور مستقیم، با استفاده از روش اسپکتروفتومتری که روشی ساده، در دسترس و ارزان می باشد برای اندازه گیری این یون قلیایی در آب-های ساحلی (۹ ایستگاه داخل و خارج) خلیج چابهار به کار گرفته شد. در بهبود شرایط واکنش فلز لیتیم با لیگاند تورین، میزان استون و پتاسیم هیدروکسید بعنوان عوامل موثر در محیط واکنش و زمان بعنوان عامل موثر در تکمیل واکنش، بهینه سازی شدند. تحت شرایط بهینه، فاکتورهای حد تشخیص، محدوده خطی و انحراف استاندارد به ترتیب برابر 0.039 mg.L^{-1} ، $0.130-1.10$ و 9.11% به دست آمدند که این نشان می دهد معرف تورین واکنشگری موثر و واکنش پذیر با یون لیتیم در آب دریا بوده و می تواند روشی ساده و ارزان در تعیین غلظت این یون در آب دریا باشد. بر این اساس میانگین غلظت یون لیتیم در آب های خلیج چابهار با این تکنیک در محدوده 0.173 mg.L^{-1} اندازه گیری شد که در مقایسه با غلظت یون لیتیم در آب سایر دریاها در دیگر مطالعات ($0.118-0.114 \text{ mg.L}^{-1}$) تفاوتی نداشته و غلظت این یون قلیایی در آب های داخل و خارج خلیج چابهار در گستره اعلام شده می باشد. آنالیز نتایج به دست آمده تحت شرایط بهینه با استفاده از نرم افزار SPSS، نیز همچین نشان دهنده عدم تفاوت معنی دار در غلظت یون لیتیم در سطوح مختلف آب های داخل و خارج خلیج چابهار می باشد.

۶- منابع

- [1] Bouman, C. Elliott, T. & Vroon, P. Z. "Lithium inputs to subduction zones", Chemical Geology. vol. 212(1-2), pp. 59-79, 2004.
- [2] El Balkhi, S. Megarbane, B. Poupon, J. Baud, F.J. & Galliot-Guilley, M. "Lithium poisoning: is determination of the red blood cell lithium concentration useful?", Clin Toxicol (Phila). vol. 47(1), pp. 8-13, 2009.
- [3] Haiping, S. & Tabata, M. "Separation and transport of lithium of 10-5M in the presence of sodium chloride higher than 0.1 M by 2,3,7,8,12,13,17,18-octabromo-5,10,15,20-tetrakis(4-sulfonatop henyl)porphyrin", Talanta. vol. 49, pp. 603-610, 1999.

جدول (۳) غلظت لیتیم در ۳ عمق متفاوت در ایستگاه های

خارج خلیج

ایستگاه	غلظت لیتیم در ۳ عمق (mg.L^{-1})		
	سطح ۱	سطح ۲	سطح ۳
۱	۰/۱۷۶	۰/۱۸۹	۰/۱۹۴
۲	۰/۱۳۴	۰/۱۶۰	۰/۱۵۲
۳	۰/۱۰۷	۰/۱۱۵	۰/۱۳۴
۴	۰/۱۸۱	۰/۱۷۳	۰/۱۶۸

۳-۴- بررسی تفاوت میانگین غلظت لیتیم در اعماق

مختلف ایستگاه های داخل و خارج خلیج چابهار

در ادامه جهت مقایسه میانگین غلظت لیتیم در اعماق مختلف (۰/۵، ۱۰ و ۲۰ متری) ایستگاه های داخل و خارج خلیج چابهار، مطالعه آماری روی داده ها انجام گرفت بدین صورت که تمام نمونه ها تحت شرایط بهینه با شناساگر تورین واکنش داده و اختلاف جذب شناساگر و کمپلکس تشکیل شده، در طول موج ۴۵۰ نانومتر خوانده شد و نتایج با استفاده از نرم افزار SPSS (version 22) مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج به دست آمده از این مطالعه در جدول ۴ نشان می دهد اولاً تفاوت معناداری بین غلظت لیتیم در عمق های مختلف و ثانیاً بین میانگین غلظت لیتیم در ایستگاه های داخل با میانگین غلظت این فلز قلیایی در ایستگاه های خارج خلیج چابهار وجود ندارد.

جدول (۴) نتایج حاصل از بررسی تفاوت میانگین (\pm انحراف

معیار) غلظت لیتیم در اعماق مختلف ایستگاه های داخل و

خارج خلیج چابهار

ایستگاه ها	عمق (متر)		
	۲۰	۱۰	۰/۵
داخل	$0.16 \pm 0.03 a/a$	$0.16 \pm 0.03 a/a$	$0.15 \pm 0.03 a/a$
خارج	$0.16 \pm 0.02 a/a$	$0.16 \pm 0.02 a/a$	$0.15 \pm 0.03 a/a$

حروف نامشابه در هر ردیف (صورت کسر) نشان دهنده اختلاف معنی دار بین اعماق مختلف در هر ایستگاه و حروف نامشابه در هر ستون (مخرج کسر) بیانگر اختلاف معنی دار بین دو ایستگاه می باشد.

- [10] Soldan, A.L. & Curtius, A.J. "Determination of lithium in sea water by atomic absorption and by flame emission spectrophotometry", *Microchimica Acta*. vol. 67(1-2), pp. 167-171, 1977.
- [11] Tabata, M. Nishimoto, J. & Kusano, T. "Spectrophotometric determination of lithium ion using a water-soluble octabromoporphyrin in aqueous solution", *Talanta*. vol. 46(4), pp. 703-709, 1998.
- [12] Schrauzer, G.N. "Lithium: occurrence, dietary intakes, nutritional essentiality", *J Am Coll Nutr*. Vol. 21(1), pp. 14-21, 2002.
- [13] Johnson, F.N. "The Use of Fish in Studying the Behavioral Effects of Lithium", *Pharmacopsychiat*, Vol. 14, pp. 208-212, 1981.
- [14] Marczenko, Z. Balcerzak, M. & Kloczko, E. "Separation, Preconcentration and Spectrophotometry in Inorganic Analysis", Elsevier Science. 2000.
- [15] Aral, H. & Vecchio-Sadus, A. "Lithium: Environmental Pollution and Health Effects", In J.O. Nriagu (Ed.), *Encyclopedia of Environmental Health*. p.p 499-508, 2011.
- [16] Uesugi, K. & Murakami, T. "Spectrophotometric determination of lithium in sea water using thorin", *Bunseki Kagaku*. vol. 15(5), pp. 482-487, 1966.
- [17] Standardization News: SN: American Society for Testing and Materials, 1992.
- [4] Kraysberg, A. & Ein-Eli, Y. "Review on Li-air batteries—Opportunities, limitations and perspective", *Journal of Power Sources*. vol. 196(3), pp. 886-893, 2011.
- [5] Sadyrbaeva, T.Z. "Recovery of cobalt(II) by the hybrid liquid membran-electrodialysis-electrodialysis process", *Electrochimica Acta*. vol. 133, pp. 161-168, 2014.
- [6] Ben-Zwi, N. "The Determination of Lithium in Dead Sea Water by Atomic Absorption Spectrophotometry", *Israel Journal of Chemistry*. vol. 10(5), pp. 967-969, 1972.
- [7] Chan, L.H. Alt, J.C. & Teagle, D.A.H. "Lithium and lithium isotope profiles through the upper oceanic crust: a study of seawater-basalt exchange at ODP Sites 504B and 896A", *Earth and Planetary Science Letters*. vol. 201(1), pp. 187-201, 2002.
- [8] Fujinaga, T. Kuwamoto, T. Nakayama, E. & Tanaka, S. "Determination of the lithium and rubidium in sea water by double channel flame emission spectrophotometry", *Journal of the Oceanographical Society of Japan*. vol. 36(4), pp. 196-200, 1980.
- [9] Riley, J.P. & Tongudai, M. "The lithium content of sea water", *Deep Sea Research and Oceanographic Abstracts*. vol. 11(4), pp. 563-568, 1964.