

حسگر فلئورسانس سبز بر پایه نقاط کوانتومی کربنی برای اندازه‌گیری یون

کروم (VI)

رضا تبارکی*، نگار صادقی نژاد، صدیقه یوسفی پور

گروه شیمی تجزیه، دانشکده شیمی، پردیس علوم، دانشگاه ایلام، ایلام، ایران

تاریخ پذیرش: ۹۶/۰۵/۱۵

تاریخ تصحیح: ۹۶/۰۱/۲۸

تاریخ دریافت: ۹۵/۱۱/۱۳

چکیده

در این مطالعه، یک حسگر فلئورسانس جدید، ارزان و سبز براساس نقاط کوانتومی کربنی برای تعیین میزان یون کروم به کار برده شد. نقاط کوانتومی کربنی با استفاده از سیتریک اسید، پلی‌ویدون و بوریک اسید و کمک امواج مایکروویو سنتز شدند. جهت تأیید ساختار نقاط کوانتومی کربنی سنتزی و تخمین اندازه آن از میکروسکوپی الکترونی عبوری با تفکیک بالا (HRTEM) استفاده شد که اندازه نقاط کوانتومی کربنی سنتز شده حدود ۱۰ نانومتر به دست آمد. همچنین از طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR) به منظور بررسی گروه‌های عاملی موجود در سطح نقاط کوانتومی کربنی استفاده شد. نقاط کوانتومی کربنی سنتزی یک پیک تحریکی در ۳۴۰ و یک پیک نشری شدید در ۴۴۰ نانومتر از خود نشان دادند. با افزایش یون کروم به نقاط کوانتومی کربنی سنتزی، فلئورسانس نقاط کوانتومی کربنی فرو نشانده شد. این حسگر فلئورسانس برای یون کروم در شرایط بهینه (pH=۳) زمان یک دقیقه، پهنای شکاف نشری و تحریک ۱۰ نانومتر و طول موج تحریک ۳۴۰ نانومتر و طول موج نشری ۴۴۰ نانومتر) پاسخ در گستره غلظتی ۵-۲۰۰ میکرومولار و حد تشخیص ۱/۲۴ میکرومولار نشان داد. درصد بازیابی نیز با نمونه‌های حقیقی نظیر آب شیر، آب رودخانه، آب معدنی و تن ماهی بررسی شد.

کلمات کلیدی: نقاط کوانتومی کربنی، کروم، پلی‌ویدون، حسگر فلئورسانس، امواج مایکروویو.

۱- مقدمه

کروم به علت سمیت بالا و سرطان‌زا بودن یکی از جدی‌ترین آلوده‌کننده‌های محیط زیست است. توسعه سریع صنایع باعث استفاده گسترده از فلزات سنگین برای اهداف مختلف شده است. فلز کروم در صنایعی مانند چرم سازی، آبکاری، تصفیه فلزات، صنایع رنگرزی و آلیاژ استفاده می‌شود [۱]. این صنایع، مقادیر قابل توجهی از کروم را وارد طبیعت می‌کنند که باعث بروز خطر جدی برای محیط زیست و سلامت عمومی می‌شود [۲ و ۳].

کروم در حالت‌های اکسیداسیون ۲- تا ۶+ وجود دارد که پایدارترین این حالت‌ها صفر، ۳+ و ۶+ است. کروم (III) یکی از ضروری‌ترین مواد معدنی رژیم غذایی در مقدار پایین است. به هر حال مقادیر بالای کروم (III) باعث آسیب به بافت سلولی از جمله DNA، پروتئین‌ها و لیپیدها می‌شود [۴-۶]. کروم (VI) به طور کلی هزارن مرتبه از کروم (III) سمی‌تر است. کروم (VI) یک عامل سرطان‌زاست و باعث ایجاد آلرژی و ناراحتی پوستی می‌شود [۷]. مطالعات بالینی و آزمایشگاهی نشان داده است کروم (VI) با کاهش به یون‌های کوچک عملکرد سمی خواهد داشت. این گونه‌ها به شدت واکنش‌پذیرند و باعث ایجاد جهش در DNA و آسیب به کروموزم‌ها می‌شود [۸]. بنابراین توجهات بسیاری به تعیین میزان کروم (VI) حتی در غلظت پایین معطوف شده است [۹]. برای کاهش خطر تاثیرات صنعتی باید مطمئن شد که مقادیر بسیار ناچیز وارد طبیعت و آب می‌شود. چندین روش از جمله کروماتوگرافی [۱۰]، اسپکتروسکوپی جذب اتمی [۱۱]، اسپکترومتری پلاسما جفت شده القایی [۱۲] با موفقیت برای تعیین مقدار کروم در نمونه‌های مختلف توسعه یافته است. اکثر این روش‌ها محدودیت‌هایی از قبیل فرایندهای آماده‌سازی پیچیده، دستگاه‌های پرهزینه و وقت‌گیر بودن را دارند. بنابراین روش‌های ساده، کم‌هزینه، حساس و گزینش‌پذیر برای تشخیص یون کروم در سطوح غلظتی پایین به شدت مورد نیاز است. در سال‌های اخیر به علت سادگی و گزینش‌پذیری حسگرهای فلوئورسانس در تعیین یون فلزات سنگین بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند [۱۳-۱۶]. مولکول‌هایی که عموماً در حسگرهای فلوئورسانس استفاده می‌شوند شامل رنگ‌های آلی هستند [۱۷ و ۱۸]. به هر حال اغلب این حسگرها از پایداری ضعیف در مقابل نور رنج می‌برند. در مقایسه با این حسگرها، نقاط کوانتومی کربنی دارای ویژگی‌های خوبی مانند لومینسانس عالی، طیف پیوسته نشری، پایداری نوری بسیار بالا و اندازه تنظیم‌پذیر هستند [۱۹-۲۱].

نقاط کوانتومی کربنی نسل جدیدی از ترکیبات کربنی حاوی اکسیژن می‌باشند که خصوصیات متنوع دیگری از مواد بر پایه کربن را از خود نشان می‌دهند. نقاط کوانتومی کربنی که دارای هندسه کروی با اندازه کمتر از ۱۰ nm هستند، به دلیل داشتن خواص فیزیکی و شیمیایی برتر در سال‌های اخیر توجهات بسیاری را به خود جلب نموده‌اند [۲۲]. این نانو ذرات شبه کروی در سال ۲۰۰۴ برای اولین بار به صورت تصادفی به‌هنگام خالص‌سازی نانولوله‌های کربنی تک دیواره از طریق الکتروفورز به دست آمدند [۲۳]. در مقایسه با نقاط کوانتومی نیمه رسانا و رنگدانه‌های آلی، نقاط کوانتومی کربنی از نظر دارا بودن حلالیت بالا در آب، درخشندگی نوری برجسته، خواص زیستی سازگار، دسترسی زیستی مطلوب، اثرناپذیری شیمیایی، سهولت عامل‌دار شدن سطح، پایداری بالا نسبت به رنگ پریدگی و سمیت پایین برتری فزاینده‌ای دارند. عموماً نقاط کوانتومی کربنی حاوی گروه‌های کربوکسیلیک اسید بسیاری بر روی سطح خود هستند به همین دلیل حلالیت عالی در آب داشته و برای عامل دار شدن توسط انواع گونه‌های آلی، پلیمری، معدنی و یا زیستی مناسب می‌باشند.

در این مطالعه، حسگرهای فلئورسانس جدید براساس نقاط کوانتومی کربنی سنتز شده از سیتریک اسید، پلی‌ویدون و بوریک اسید با استفاده از امواج میکروویو برای تعیین میزان یون کروم (VI) ارائه شده است. با افزایش یون کروم، فلئورسانس نقاط کوانتومی کربنی فرو نشانده شد. گزینش‌پذیری این نقاط کوانتومی کربنی برای تعیین یون کروم در حضور یون‌ها و مولکول‌های مزاحم نیز بررسی شد. از این نقاط کوانتومی کربنی سنتزی برای تعیین مقدار کروم در نمونه‌های حقیقی از جمله نمونه‌های مختلف آب و تن ماهی با موفقیت استفاده گردید.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد و تجهیزات

تمام مواد واکنشگرهای مورد نیاز این مطالعه از شرکت مرک آلمان خریداری شدند. محلول‌های ذخیره یون‌های مزاحم (با غلظت ۱۰ میلی مولار) از حل کردن نمک مربوطه در آب دو بار تقطیر تهیه گردید. pH مورد نیاز محلول هم با استفاده از بافراسیتیک اسید، فسفریک اسید و بوریک اسید ۰/۰۱ مولار تنظیم گردید. از دستگاه اسپکتروفلئورومتر ساخت کشور استرالیا Varian Cary، دستگاه سانتریفیوژ Centurion Scientific، pH متر دیجیتالی مدل ۷۸۰ ساخت شرکت متروهم کشور سوئیس، دستگاه میکروسکوپ الکترونی عبوری مدل MC30 ساخت شرکت فیلیپس کشور هلند، دستگاه اسپکتروسکوپی مادون قرمز تبدیل فوریه مدل Vertex 70 و دستگاه ماکروویو خانگی مدل سامسونگ استفاده شد.

۲-۲- سنتز نقاط کوانتومی کربنی

یک گرم سیتریک اسید، یک گرم پلی‌ویدون و یک گرم بوریک اسید در ۱۰ میلی لیتر آب دیونیزه حل شد. سپس محلول حاصل در یک آون میکروویو با توان ۷۰۰ وات به مدت ۴ دقیقه گرمادهی شد. ذرات قهوه‌ای جامد حاصل در ۲۰ میلی لیتر آب دیونیزه حل شده و سپس با ۱۲۰۰ دور در دقیقه به مدت ۱۵ دقیقه سانتریفیوژ شد. محلول حاصل با فیلتر غشایی ۲۰۰ نانومتر صاف شد. محلول شفاف حاصل به منظور تبخیر حلال به مدت سه روز در دمای محیط قرار گرفت. سپس ذرات جامد حاصل مجدداً در ۲۰ میلی لیتر آب دیونیزه حل شد که به این ترتیب غلظت نقاط کربنی حاصل ۲۱ میلی گرم بر میلی لیتر گزارش شد.

۲-۳- بهینه‌سازی فاکتورهای مؤثر بر سنجش فلئورسانس یون کروم (VI)

برای بهینه‌سازی فاکتورهای مؤثر بر سنجش فلئورسانس یون کروم (VI) توسط نقاط کوانتومی کربنی سیتریک اسید، پلی‌ویدون و بوریک اسید از روش یک متغیر در یک زمان استفاده شد. برای این منظور اثر pH در گستره ۱۰-۲ و اثر زمان در گستره ۱۰-۱ دقیقه مورد بررسی قرار گرفت.

۲-۴- تشخیص یون کروم (VI)

برای تشخیص یون کروم (VI) در یک آزمایش ابتدا ۱۰۰ میکرولیتر از نقاط کوانتومی کربنی سنتزی به ۳ میلی لیتر محلول بافر (pH=۳) اضافه شد و سپس حجم مناسب از محلول کروم(VI) افزوده شد. پهنای شکاف تحریک و نشر روی ۱۰ nm و طول موج تحریک ۳۴۰ nm تنظیم شدند. محلول حاصل به سل کوارتز منتقل شد و شدت نشر آن در ۴۴۰ nm ثبت شد. تمام آزمایشات در دمای اتاق انجام شد و سه بار تکرار شدند.

۲-۵- تشخیص یون کروم (VI) در نمونه‌های حقیقی

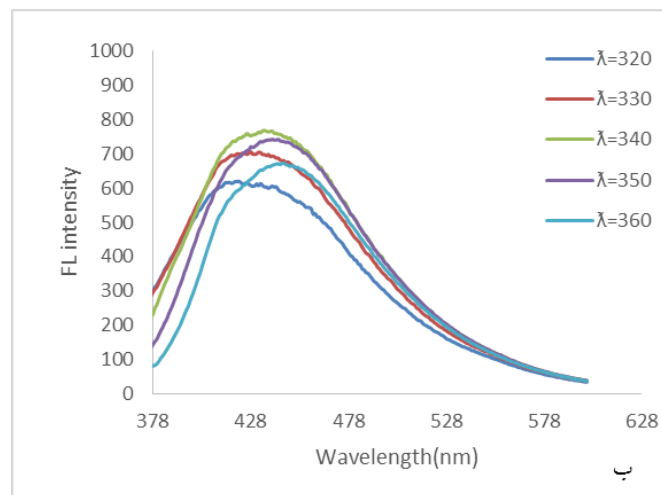
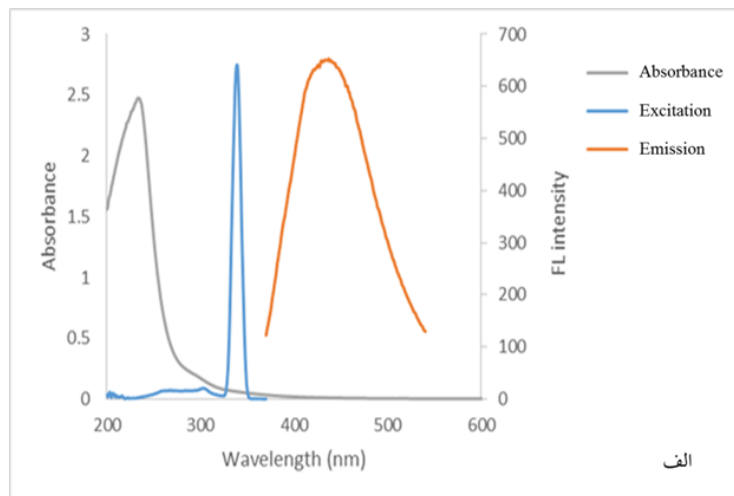
برای تشخیص کروم (VI) در نمونه‌های آب (آب شیر، رودخانه و آب معدنی) این نمونه‌ها از کاغذ صافی ۰/۴۵ میکرومتر عبور داده شدند و سپس با سرعت ۳۰۰۰ دور در دقیقه به مدت ۱۵ دقیقه سانتریفیوژ شدند. سپس به یک محلول شامل ۲/۵ میلی‌لیتر بافر (pH=۳)، ۱/۵ میلی‌لیتر نمونه آب و ۱۰۰ میکرولیتر از نقاط کوانتومی کربنی سنتزی، غلظت‌های مختلف یون کروم (VI) در گستره ۲۰۰-۵ میکرومولار اضافه شد و پس از گذشت یک دقیقه، نشر فلوئورسانس هر یک از محلول‌ها در طول موج نشری ۴۴۰ nm قرائت شد.

برای تشخیص کروم (VI) در نمونه ماهی، ۱ گرم از نمونه تن ماهی را وزن و در یک ارلن مایر ۱۰۰ میلی لیتری منتقل شد. ۱۵ میلی‌لیتر اسید نیتریک غلیظ و ۳ میلی لیتر HClO_4 به آن اضافه شد و سپس تحت حرارت ملایم قرار داده شد تا نمونه هضم شده و اسید آن به صورت بخار خارج شود. پس از خارج شدن بخارهای نمونه، مقدار ۲ میلی لیتر اسیدسولفوریک و مقدار اسیدنیتریک به آن افزوده و تا خارج شدن تمامی بخار نمونه حرارت داده شد و با استفاده از محلول ۰/۱ مولار هیدروکسید سدیم pH آن تنظیم و از سانتریفیوژ و صاف کردن برای جداسازی ذرات معلق استفاده شد [۲۴]. برای انجام آزمایشات از روش افزایش استاندارد مشابه آنچه که برای نمونه‌های آب توضیح داده شد استفاده گردید.

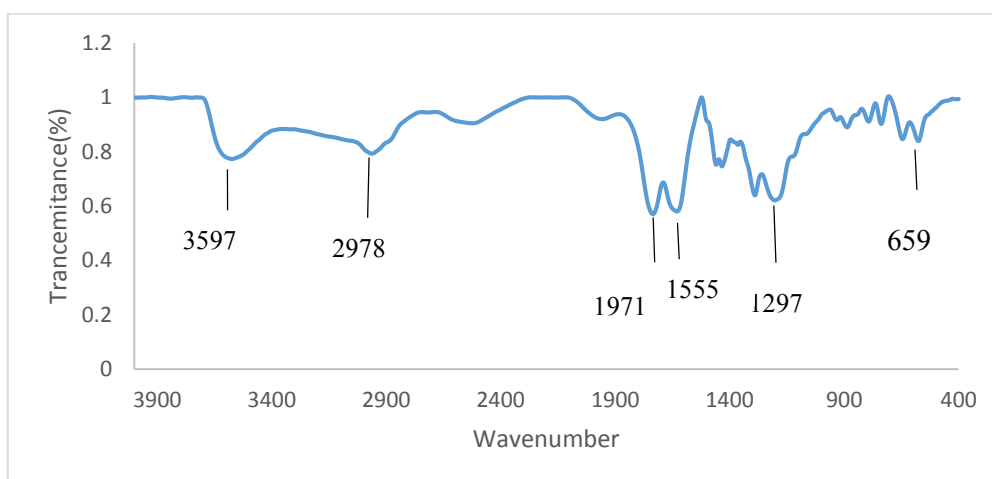
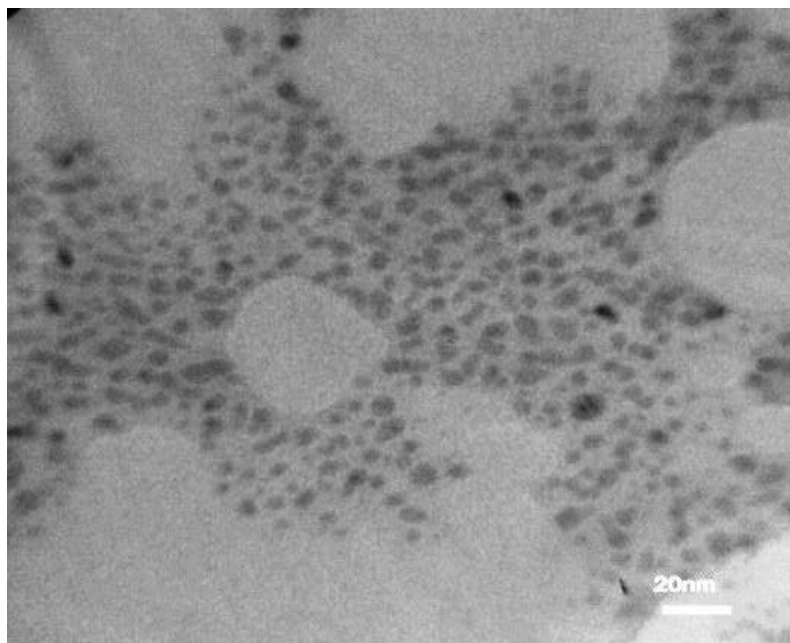
۳- بحث و نتیجه‌گیری**۳-۱- سنتز و تشخیص نقاط کوانتومی کربنی سنتزی**

طیف جذبی و طیف فلوئورسانس نقاط کوانتومی کربنی سنتز شده در شکل ۱ نشان داده شده است. در طول موج های ۲۱۵ و ۲۸۰ nm دو پیک جذبی مشخص است که مربوط به انتقالات π یا n گروه های C=C و C=O به π^* می باشند. همچنین یک پیک تحریکی در ۳۴۰ nm و نشر فلوئورسانس قوی در ۴۴۰ نانومتر برای نقاط کوانتومی کربنی سنتزی در شکل ۱ الف قابل مشاهده است. علاوه بر این ماده سنتز شده خصوصیت نقاط کوانتومی کربن را از خود نشان می‌دهند و با تغییر طول موج تحریک، طول موج نشر فلوئورسانس آن‌ها تغییر می‌کند. در شکل ۱ ب مشخص است که با تغییر طول موج تحریک از ۳۲۰ تا ۳۶۰ نانومتر، طول موج نشر از ۴۲۰ تا ۴۵۰ نانومتر جابجا می‌شود. تصویر TEM محلول نقاط کوانتومی کربنی سنتزی در شکل

۲ الف آورده شده است که اندازه ذرات را حدود 10 nm نشان می‌دهد. برای مطالعه و تشخیص گروه‌های عاملی، ساختار و ترکیب نقاط کوانتومی کربنی سنتز شده طیف FT-IR به کار رفت. همان‌طور که در شکل ۲ دیده می‌شود نوار جذبی O-H به صورت یک پیک پهن در 3597 cm^{-1} واقع شده است. نوارهای جذبی واقع در 1971 ، 2978 و 1455 cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاشات کششی C-H آروماتیک، C=O کربوکسیلیک اسید و ارتعاشات کششی C=C آروماتیک می‌باشد. پیک‌های 1297 و 1213 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی بیرون از صفحه C-O می‌باشد. همچنین پیک 646 و 659 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات خمشی C-H می‌باشد.



شکل ۱: الف) طیف جذبی در ناحیه فرابنفش - مرئی و طیف تحریکی و نشری نقاط کوانتومی کربنی سنتزی ب) طیف فلورسانس نقاط کوانتومی کربنی سنتزی در طول موج‌های تحریک مختلف

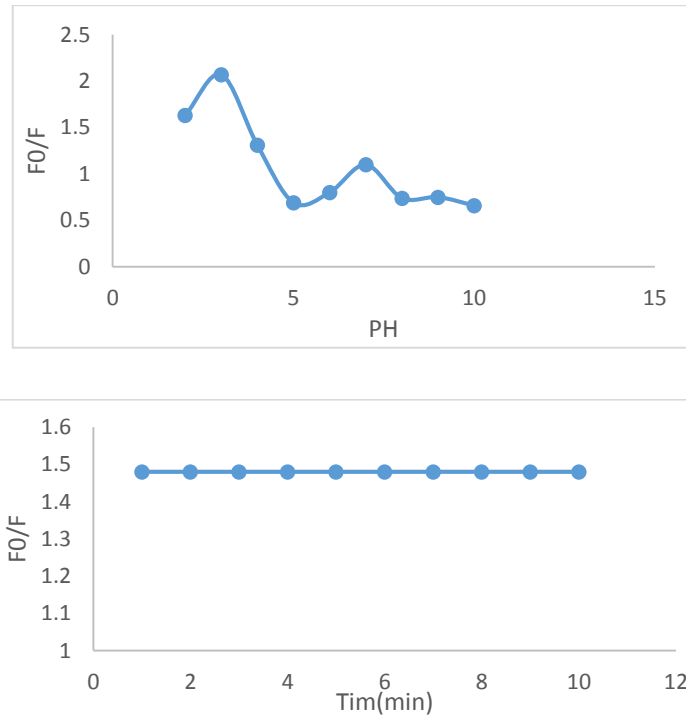


شکل ۲ الف) تصویر TEM ب) طیف FT-IR نقاط کوانتومی کربنی سنتزی

۳-۲- اثر pH و زمان

اثر pH روی شدت فلئورسانس محلول نقاط کوانتومی کربنی در حضور یون کروم (VI) بررسی شد. شکل ۳ الف شدت نسبی فلئورسانس در pH های مختلف را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل مشخص است شدت نسبی فلئورسانس در $pH = 3$ حداکثر است. بنابراین $pH = 3$ به عنوان pH بهینه انتخاب شد. پیشنهاد شده است که افزایش pH می‌تواند سبب تجمع نقاط کوانتومی کربنی شود و در نتیجه شدت فلئورسانس کاهش یابد. علاوه بر این در بسیاری از متون، رفتار فلئورسانس وابسته به pH به پروتونه شدن یا از دست دادن پروتون گروه‌های عاملی سطح نقاط کوانتومی کربنی نسبت داده شده است [۲۵]. از طرف دیگر، این تغییرات می‌تواند ناشی از گونه غالب یون کروم (VI) موجود در محلول باشد. در محیط اسیدی و بازی، گونه های غالب به ترتیب CrO_4^{2-} و $Cr_2O_7^{2-}$ هستند که قدرت اکسیدکنندگی دی‌کرومات در محیط اسیدی بیشتر است.

همان طور که در شکل ۳ مشخص شده است با افزایش یون کروم (VI) به محلول نقاط کربنی سنتزی، خاموشی فلئورسانس در زمان یک دقیقه اتفاق می افتد و پس از آن افزایش زمان واکنش هیچ تاثیری روی خاموشی فلئورسانس ندارد. بنابراین این سیستم، سرعت واکنش سریعی دارد و زمان یک دقیقه به عنوان زمان بهینه انتخاب شد.



شکل ۳ الف: اثر pH ب) اثر زمان روی خاموشی فلئورسانس نقاط کوانتومی کربنی در حضور یون کروم (VI)

۳-۳- کالیبراسیون

در شرایط بهینه، طیف فلئورسانس نقاط کوانتومی کربنی در غلظت‌های مختلف یون کروم (VI) ثبت شد. همان طور که در شکل ۴ الف مشخص است با افزایش غلظت یون کروم (VI)، شدت فلئورسانس به تدریج کاهش یافت. ارتباط خطی خوبی بین خاموشی فلئورسانس و غلظت یون کروم (VI) در گستره ۵ تا ۲۰۰ میکرومولار وجود داشت (شکل ۴ ب). در گستره غلظتی ۵-۲۰۰ میکرومولار، شدت نسبی فلئورسانس نقاط کوانتومی کربنی سنتزی به وسیله نمودار استرن-والمر^۱ با یک رابطه خطی توصیف می‌شود. معادله حاصل برای یون کروم (VI) عبارت بود از:

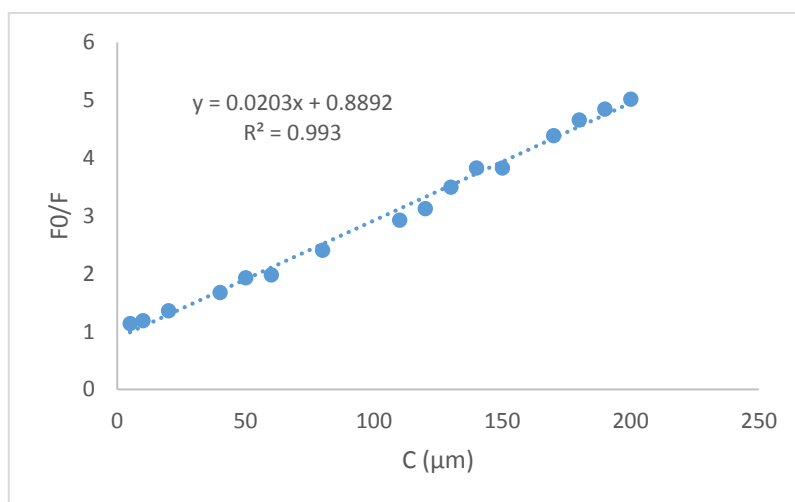
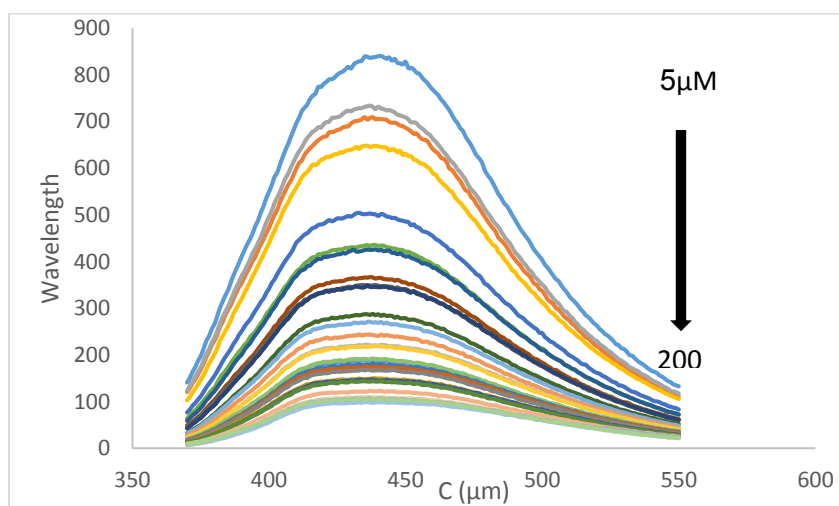
$$F_0/F = 0.0203C_{Cr^{6+}} (\mu M) + 0.8899 \quad R^2 = 0.993$$

تحت شرایط بهینه، حد تشخیص ۱/۲۴ میکرومولار برای یون کروم (VI) با استفاده از انحراف استاندارد سیگنال نمونه شاهد (۳ بار تکرار) و شیب نمودار کالیبراسیون محاسبه گردید.

¹ Stern-Volmer

۳-۴- گزینش پذیری

همراه با کروم (VI) در محیط‌های طبیعی ممکن است مولکول‌های آلی، یون‌های فلزی و آنیون‌های مختلف وجود داشته باشند. بنابراین اثر این گونه‌ها روی شدت فلوئورسانس نقاط کوانتومی کربنی بررسی شد. جدول ۱ اثر یون‌ها و مولکول‌های آلی مختلف در غلظت‌های متفاوت را روی شدت فلوئورسانس محلول حاوی ۱۰۰ میکرولیتر از نقاط کوانتومی کربنی سنتزی و ۲۰ میکرومولار کروم (VI) را نشان می‌دهد. یک گونه زمانی به عنوان مزاحم معرفی می‌شود که تغییری بیشتر از ۵٪ در خاموشی یا افزایش شدت فلوئورسانس محلول ایجاد نماید. نتایج جدول نشان می‌دهد که اکثر گونه‌ها مزاحمتی ایجاد نمی‌کنند و نقاط کوانتومی کربنی سنتزی گزینش‌پذیری بالایی برای تشخیص یون کروم (VI) دارند.



شکل ۴ الف) طیف فلوئورسانس نقاط کوانتومی کربنی در حضور غلظت‌های مختلف یون کروم (ب) نمودار استرن-والمر.

جدول ۱ اثر مزاحمت یون‌ها و مولکول‌های مختلف برای تعیین کروم ۲۰ میکرومولار

حد تحمل	یونها و ترکیبات آلی
۵۰۰	Ti ³⁺ , Si ⁴⁺ , Ba ²⁺ , Hg ⁺ , Na ⁺ , La ³⁺ , Co ²⁺ , Cr ³⁺ , SCN ⁻ , Br ⁻ , Sn ²⁺ , Mn ²⁺ , Zn ²⁺ , Cu ²⁺ , Al ³⁺ , Ni ²⁺
۱۰۰	پرولین، لوسین، اوره، گلوکز، ساکاروز، آرژنین، استات، آسکوربیک اسید، گلابسین، Mo ⁶⁺ , Li ⁺ , W ⁶⁺ , CN ⁻ , F ⁻ , I ⁻ , Sn ⁴⁺ , Ag ⁺ , Cd ²⁺ , Fe ²⁺
۵۰	Sb ³⁺ , Fe ³⁺
۲	Pb ²⁺

۳-۵- آنالیز نمونه‌های حقیقی

به منظور بررسی صحت و دقت روش، حسگر فلوئورسانس برای تشخیص یون کروم (VI) در نمونه‌های حقیقی از قبیل آب شیر، آب رودخانه، آب معدنی و تن ماهی به کار برده شد. اندازه‌گیری‌ها به روش افزایش استاندارد انجام شد و نتایج در جدول ۲ نشان داده شده‌اند. هر نمونه سه بار اندازه‌گیری شد و مقدار انحراف استاندارد نسبی % ۳/۲۲ نشان‌دهنده دقت خوب روش می‌باشد. درصد بازیابی در گستره % ۱۰۵/۲۹-۹۵/۰ قرار داشتند که نشان می‌دهند این حسگر توانایی بالقوه برای کاربردهای عملی را داراست.

۴- نتیجه گیری

نقاط کوانتومی کربنی حسگرهای موثر، سریع، ارزان قیمت، بسیار حساس و گزینش پذیر، بدون نیاز به تجهیزات پیچیده، سازگار با محیط زیست به دلیل عدم استفاده از واکنشگرهای سمی هستند. در این مطالعه، شرایط بهینه جهت اندازه‌گیری یون کروم (VI) با نقاط کوانتومی کربنی سنتز شده از سیتریک اسید، پلی ویدون و بوریک اسید شامل pH=۳، طول موج تحریک ۳۴۰، طول موج نشر ۴۴۰ نانومتر و زمان یک دقیقه تعیین گردید. جهت بررسی ساختار نقاط کوانتومی کربنی سنتز شده از طیف سنجی مادون قرمز FT-IR، HR-TEM استفاده شد. گستره خطی ۲۰-۵ میکرو مولار و حد تشخیص ۱/۲۴ میکرو مولار به دست آمد.

جدول ۲: تعیین درصد بازیابی کروم (VI) با حسگر فلئورسانس پیشنهادی در نمونه‌های حقیقی

نمونه	تشخیص داده شده	افزوده شده (μM)	a یافت شده (μM)	(%) بازیابی
آب شیر	تشخیص داده نشد	۰	۰	-
	تشخیص داده نشد	۱۰	$9/19 \pm 0/02$	۹۱/۹۰
	تشخیص داده نشد	۱۰۰	$97/31 \pm 0/01$	۹۷/۳۱
	تشخیص داده نشد	۱۴۰	$144/82 \pm 0/07$	۱۰۳/۴۴
	تشخیص داده نشد	۲۰۰	$202/29 \pm 0/03$	۱۰۱/۱۴
	تشخیص داده نشد	۲۳۰	$227/20 \pm 0/005$	۹۸/۷۸
آب رودخانه	تشخیص داده نشد	۰	۰	-
	تشخیص داده نشد	۱۰	$10/32 \pm 0/04$	۱۰۳/۲۵
	تشخیص داده نشد	۱۰۰	$96/03 \pm 0/03$	۹۶/۰۳
	تشخیص داده نشد	۱۴۰	$140/73 \pm 0/07$	۱۰۰/۵۲
	تشخیص داده نشد	۲۰۰	$201/56 \pm 0/01$	۱۰۰/۷۸
	تشخیص داده نشد	۲۳۰	$229/21 \pm 0/04$	۹۹/۶۵
آب معدنی	تشخیص داده نشد	۰	۰	-
	تشخیص داده نشد	۱۰	$10/13 \pm 0/04$	۱۰۱/۳۳
	تشخیص داده نشد	۱۰۰	$100/26 \pm 0/07$	۱۰۰/۲۶
	تشخیص داده نشد	۱۴۰	$138/45 \pm 0/03$	۹۸/۸۹
	تشخیص داده نشد	۲۰۰	$204/98 \pm 0/05$	۱۰۲/۴۹
	تشخیص داده نشد	۲۳۰	$227/30 \pm 0/01$	۹۸/۸۲
تن ماهی	تشخیص داده نشد	۰	۰	-
	تشخیص داده نشد	۱۰	$9/37 \pm 0/04$	۹۳/۷
	تشخیص داده نشد	۱۰۰	$95 \pm 0/01$	۹۵
	تشخیص داده نشد	۲۰۰	$203/75 \pm 0/03$	۱۰۱/۸۷
	تشخیص داده نشد	۲۳۰	$242 \pm 0/02$	۱۰۵/۲۲

^a میانگین اندازه گیری ها با سه بار تکرار \pm انحراف استاندارد

۵- مراجع

- [1] V. Gómez and M.P. Callao, "Chromium determination and speciation since 2000", *Trends Anal Chem.*, **25** (2006) 1006.
- [2] A. Baral and R.D. Engelken, "Chromium-based regulations and greening in metal finishing industries in the USA", *Environ. Sci. Policy*, **5** (2002) 121.
- [3] A. Zhitkovich, "Chromium in drinking water: sources, metabolism, and cancer risks", *Chem. Res. Toxicol.*, **24** (2011) 1617.
- [4] W.T. Cefalu and F.B. Hu, "Role of chromium in human health and in diabetes", *Diabetes Care*, **27** (2004) 2741.
- [5] O.Y. Vasylykiy, O.I. Kubrak, K.B. Storey and V.I. Lushchak, "Cytotoxicity of chromium ions may be connected with induction of oxidative stress", *Chemosphere*, **80** (2010) 1044.

- [6] O.V. Lushchak, O.I. Kubrak, O.V. Lozinsky, J.M. Storey, K.B. Storey and V.I.Lushchak, "Chromium(III) induces oxidative stress in goldfish liver and kidney", *Aquat. Toxicol*, **93** (2009) 45.
- [7] C.T. Dillon, P.A. Lay, A.M. Bonin, N.E. Dixon, T.J. Collins and K. Kostka, "In vitro DNA damage and mutations induced by a macrocyclic tetraamide chromium(V) complex: implications for the role of Cr(V) peptide complexes in chromium-induced cancers", *Carcinogenesis*, **14** (1993) 1875.
- [8] A.D. Dayan and A.J. Paine, "Mechanisms of chromium toxicity, carcinogenicity and allergenicity: Review of the literature from 1985 to 2000", *Hum. Exp. Toxicol*, **20** (2001) 439.
- [9] World Health Organization. Guidelines for Drinking Water Quality; World Health Organization: Geneva, Switzerland, 1997.
- [10] V. Arancibia, M. Valderrama, K. Silva and T.J. Tapia, "Determination of chromium in urine samples by complexation-supercritical fluid extraction and liquid or gas chromatography", *J. Chromatogr. B*, **785** (2003) 303.
- [11] Z. Wang, D. Fang, Q. Li, L. Zhang, R. Qian, Y. Zhu, H. Qu and Y. Du, "Modified mesoporous silica materials for on-line separation and preconcentration of hexavalent chromium using a micro column coupled with flame atomic absorption spectrometry", *Anal. Chim. Acta*, **725** (2012) 81.
- [12] Z. Chen, M. Megharaj and R. Naidu, "Speciation of chromium in waste water using ion chromatography inductively coupled plasma mass spectrometry", *Talanta*, **72** (2007) 394.
- [13] M. Hosseini, M.R. Ganjali, B. Veismohammadi, F. Faridbod, P. Norouzi, S. Dehghan Abkenar, "Novel selective optode membrane for terbium ion based on fluorescence quenching of the 2-(5-(dimethylamino)naphthalen-1-ylsulfonyl)-N-henylhydrazinecarbothioamid", *Sens. Actuators B*, **147** (2010) 23.
- [14] M. Hosseini, M.R. Ganjali, B. Veismohammadi, F. Faridbod, S. Dehghan Abkenar and P. Norouzi, "Determination of terbium in phosphate rock by Tb³⁺-selective fluorimetric optode based on dansyl derivative as a neutral fluorogenic ionophore", *Anal. Chim. Acta*, **664** (2010) 172.
- [15] M. Hosseini, V.K. Gupta, M.R. Ganjali, Z. Rafiei-Sarmazdeh, F. Faridbod, Ha. Goldooz, A.R. Badii and P. Norouzi, "A novel dichromate-sensitive fluorescent nano-chemosensor using new functionalized SBA-15", *Anal. Chim. Acta*, **715** (2012) 80.
- [16] Y. Xiang, L. Mei, N. Li and A.J. Tong, "Sensitive and selective spectrofluorimetric determination of chromium(VI) in water by fluorescence enhancement", *Anal. Chim. Acta*, **581** (2007) 132.
- [17] H. Yang, Z. Zhou, K. Huang, M. Yu, F. Li, T. Yi and C. Huang, "Multi signaling optical-electrochemical sensor for Hg²⁺ based on a rhodamine derivative with a ferrocene unit", *Org. Lett*, **29** (2007) 4729.
- [18] Q. Liu, J. Peng, L. Sun and F. Li, "High-efficiency upconversion luminescent sensing and bioimaging of Hg(II) by chromophoric ruthenium complex-assembled nanophosphors", *ACS Nano*, **5** (2011) 8040.

- [19] X. Michalet, F.F. Pinaud, L.A. Bentolila, J.M. Tsay, S. Dosse, J.J. Li, G. Sundaresan, A.M. Wu, S.S. Gambhir and S. Weiss, "Quantum dots for live cells, in vivo imaging, and diagnostics", *Science*, **307** (2005) 538.
- [20] N.H. Alsharif, C.E.M. Berger, S.S. Varanasi, Y. Chao, B.R. Horrocks and H.K. Datta, "Alkyl-capped silicon nanocrystals lack cytotoxicity and have enhanced intracellular accumulation in malignant cells via cholesterol-dependent endocytosis", *Small*, **5** (2009) 221.
- [21] J. Li and J.J. Zhu, "Quantum dots for fluorescent biosensing and bio-imaging applications", *Analyst*, **138** (2013) 2506.
- [22] M. Wakaizumi, H. Yamamoto and N. Fujimoto, "Acrylamide degradation by filamentous fungi used in food and beverage industries", *Biosens. Bioengin*, **108** (2009) 391.
- [23] X. Xu, R. Ray, Y. Gu, J. Ploehn, H. Gearheart and L. Raker, "Electrophoretic analysis and purification of fluorescent single-walled carbon nanotube fragments", *J. Am. Chem. Soc.*, **126** (2004) 12736.
- [24] X. Ruan, "Catalytic Stripping Analysis Sensitivity Enhancement for Reciprocal Derivative Constant-Current Stripping Determination of Palladium in the Presence of Tin (II) During Stripping", *Talanta*, **361** (1989) 1081.
- [25] J. Shen, S. Shang, X. Chen, D. Wang and Y. Cai, "Highly fluorescent N, S-co-doped carbon dots and their potential applications as antioxidants and sensitive probes for Cr (VI) detection", *Sens. Actuators B*, **248** (2017) 92.