

استفاده از جاذب چهار جزئی گرافن اکسید/چارچوب های آلی فلزی/مگنتیت/ پلی تیرامین در تعیین کروم با استفاده از میکرو استخراج فاز جامد مغناطیسی و کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا و بررسی کاربرد آن در نمونه های آب و غذا

فاطمه پوربهمن*، محسن زیب^۱

۱. گروه شیمی کاربردی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران جنوب

F.pourbahman@yahoo.com

چکیده

در این مقاله یک جاذب نانو کامپوزیت مغناطیسی چهار جزئی شامل گرافن اکسید/چارچوب های آلی فلزی/مگنتیت/ پلی تیرامین سنتز و به عنوان یک جاذب جدید و کاربردی در میکرو استخراج فاز جامد مغناطیسی در ترکیب با کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا در نمونه های غذا و آب و برای بررسی نمونه کروم مورد استفاده قرار گرفت. خاصیت های نانوصفحات گرافن اکسید از قبیل نسبت سطح به حجم، ظرفیت جذب و گزینش پذیری با استفاده از چارچوب های آلی فلزی و پلی تیرامین در نقش اصلاح کننده بهبود می یابد. برای تهیه این نانو جاذب مغناطیسی ابتدا گرافن اکسید/ چارچوب آلی فلزی/ مگنتیت سنتز می شود. برای نشان دادن پلی تیرامین بر روی ترکیب سنتز شده پلیمریزاسیون اکسایشی تیرامین با استفاده از آنزیم هورس رادیش پراکسیداز انجام می شود. ویژگی های جاذب مورد نظر با استفاده از میکروسکوپی

الکترونی روبشی^۱، پراش اشعه ایکس^۲، طیف سنجی مادون قرمز^۳ و طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس^۴ مورد بررسی قرار گرفت. رنج تغییرات منحنی کالیبراسیون خطی از ۲ تا ۵۰ میکروگرم بر لیتر و حد تشخیص نیز ۰/۷ میکروگرم بر لیتر است. انحراف استاندارد نسبی برای کروم ۲/۷ در صد است. با توجه به داده های ارائه شده روش پیشنهاد شده برای تعیین مقادیر کم کروم در آب و نمونه های غذا به کار برده می شود.

کلمات کلیدی: میکرو استخراج فاز جامد مغناطیسی، کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا، کروم، چارچوب آلی فلزی، گرافن اکسید، پلی تیرامین

مقدمه

کروم در محیط زیست عمدتاً با دو حالت اکسیداسیون (III) و (VI) ظاهر می شود و کروم (III) عنصری مهم و ضروری برای تعیین حد مجاز گلوکز است بنابراین به عنوان یکی از مواد غذایی مورد نیاز بدن یکی از وظایف اصلی آن انتقال شکر است در حالی که کروم (VI) سرطان زا و جهش زا است و این ترکیبات از طریق زنجیره غذایی و روش های دیگر می توانند وارد بدن شده و بر روی سلامت انسان تاثیر گذارند. به همین منظور بررسی کروم موجود در محیط زیست و همچنین تعیین اعداد اکسایش کروم لازم است و در سال های اخیر روش های متعددی برای تعیین کروم ارائه شده است که می توان رسوبدهی، استخراج مایع-مایع، میکرواستخراج مایع-مایع و استخراج فاز جامد را نام برد که در میان روش های متعدد ارائه شده استخراج فاز جامد مغناطیسی به عنوان یک روش جدید در دهه های اخیر توجه زیادی را به خود اختصاص داده است. جاذبه های در ابعاد نانو با توجه به خواص بی نظیر سطحی، فیزیکی و شیمیایی دارای ظرفیت استخراج بالاتری هستند که منجر به استخراج موثر با مقدار کم جاذب در زمان کوتاه می شوند. استفاده از جاذبه های نانومتری منجر به افزایش چند برابری

^۱ scanning electron microscopy

^۲ X-ray diffraction

^۳ Fourier transform-infrared

^۴ energydispersive X-ray

کارایی استخراج و افزایش حساسیت در تجزیه نمونه هایی با مقادیر ناچیز شده است. یکی از مهمترین نانو مواد کربنی گرافن اکسید است که ویژگی های برجسته ای چون نسبت سطح جذب به حجم بالا، اصلاح پذیری آسان با گروههای عاملی، عاملدار شدن آسان به صورت کوالانسی و غیرکوالانسی را دارا هستند [۱ و ۲].

گرافن شبکه لانه زنبوری نازک اتمی از اتمهای کربن، مدت کمی پس از کشف توسط جیم و همکارانش در سال ۲۰۰۴، در جامعه علمی مورد توجه قرار گرفت. این توجه شدید در سال های اخیر، به دلیل ویژگیهای الکترونیکی، مکانیکی، نوری و حرارتی قابل توجه آن می باشد که آن را پرکاربردترین نانومواد کربنی کرده است [۳]. گرافن سطح تماس نظری بزرگی به اندازه $2700 \text{ m}^2/\text{g}$ نشان می دهد و دارای بسیاری از مزایای نانو مواد کربنی است. در نتیجه، در حال حاضر گرافن یک گزینه ی محبوب به عنوان جاذبهای فاز جامد می باشد [۴]. گرافن اکسید مشتق اکسید شده ی گرافن است که معمولاً از طریق اکسیداسیون قوی گرافیت تولید شده است. ورقه های گرافن اکسید شامل شبکه کربنی برپایه حلقه هگزاگونالی (شش گوشه) است که پیوند کوالانسی با گروههای عاملی همچون هیدروکسی، اپوکسی و کربونیل دارند. شبکه ی اکسیژن دار شده گرافن اکسید انحلال پذیری و پراکنندگی این مواد را در بسیاری از حلالها به خصوص در آب فراهم می کند و برهمکنش غیرکوالانسی با ترکیبات گوناگون از طریق برهمکنش الکترواستاتیک و پیوند هیدروژنی دارد. گرافن اکسید بسیار آبدوست بوده و در نتیجه سوسپانسیونهای کلوئیدی پایداری در آب تشکیل می دهد که باعث می شود جاذب ایده آلی برای استخراج فاز جامد محسوب شود. علاوه بر این ساختار صفحه ای دوبعدی و ضخامت تک اتمی گرافن اکسید دارای مساحت سطح ویژه بسیار بالا و ظرفیت جذب سطحی بسیار بالایی هستند. این خواص مهم توانایی بالای گرافن اکسید را برای استفاده به عنوان مواد جاذب در تکنیکهای استخراج / پیش تغلیظ فراهم می نماید [۵ و ۶]. یکی از ترکیباتی که برای اصلاح گرافن اکسید استفاده می شود چارچوب های آلی فلزی هستند. چارچوب های آلی-فلزی یکی از جاذب های جامد هستند و به تازگی به عنوان دسته ی جدید از ترکیبات برای جذب و استخراج به حساب می آیند. دلیل این توانایی بالقوه، مساحت سطح بسیار بالای آن ها، اندازه و شکل حفره قابل تنظیم، عاملیت شیمیایی، سطح حفره قابل تغییر و ساختارهای انعطاف پذیر آن هاست. تغییر عاملیت شیمیایی سطوح حفره های چارچوب آلی فلزی می تواند به افزایش جذب و جداسازی انتخاب پذیر آن کمک کند و این عوامل سبب شده است که در فرایند استخراج توجه زیادی به چارچوب های آلی-فلزی معطوف شده است [۷]. چارچوب های

آلی-فلزی به دلیل خواص منحصر به فردشان، کاربرد وسیعی در رابطه با سلامتی، محیط زیست، اقتصاد، تولید و ذخیره ی انرژی دارند [۸]. ترکیبات کریستالی متشکل از یون ها یا کلاسترهای فلزی که با مولکول های آلی (لیگاند) که موقعیت فضایی هر دو واحد ساختاری به صورت واحدهای ساختاری ثانویه^۵ می باشد، پیوند کئوردیناسیونی برقرار کرده اند و ساختارهای متخلخل یک، دو و سه بعدی تشکیل می دهند. پتانسیل کاربردی بالای چارچوب های آلی-فلزی وابسته به ساختار و طبیعت متخلخل آنها می باشد که روش ها و رویکردهای متنوعی در رابطه با روش های سنتز آنها گزارش شده است [۹] که برای خیلی از این کاربردها، انتخاب نوع فلز، لیگاند و همچنین روش سنتز و توانایی حفرات برای عامل دار شدن در مرحله ی مشخصی از سنتز، به ما اجازه ی تنظیم خواص چارچوب های آلی-فلزی را می دهد [۱۰].

عدم کنترل ساختار مواد جامد متخلخل مانند ژئولیت ها، کربن فعال یا سیلیکا برای دستیابی به ساختاری کامل و بی نقص، ناشی از این حقیقت است که این مواد در حین فرایند سنتز آرایش خود را حفظ نمی کنند که این خود منجر به ارتباط ضعیف میان واکنش دهنده ها و محصولات می شود. در مقابل، چارچوب های آلی-فلزی می توانند با استفاده از واحد های ساختاری ثابت و محکم به نام واحدهای ساختاری ثانویه تحت شرایط واکنش تمامیت ساختار خود را به خوبی حفظ کنند. به طور کلی چارچوب های آلی-فلزی مواد متخلخل با ساختارهای کریستالی منظم می باشند که از دو نوع واحد سازنده ی اصلی تشکیل شده اند، یک نوع لیگاندهای آلی و دیگری یک اتم فلزی یا کلاستر چند اتمی فلزی می باشد که می تواند از دو یا تعداد بیشتری اتم فلزی یکسان و یا فلزهای متفاوت تشکیل شوند [۱۲ و ۱۱]. چارچوب آلی فلزی ۷۴ که در آن فلزاتی از قبیل منیزیم، منگنز، آهن، نیکل، کبالت و روی با ۵ دی اکسیدو تری فتالات کئودرینه می شوند و کانال های تک بعدی در این ساختار راه های نفوذ متفاوت و نسبت سطح به حجم بالایی را به وجود می آورد، بدین ترتیب چارچوب آلی فلزی ۷۴ به سایر چارچوب های آلی فلزی ترجیح داده می شود. پلیمرهای متعددی از قبیل پلی آنیلین، پلی تیونین برای اصلاح سطح مواد کربنی به کار برده می شوند. در این کار پلی تیرامین از طریق پلیمریزاسیون اکسایشی در حضور آنزیم هورس رادیش پراکسیداز (در نقش کاتالیزور) تشکیل می شود. گروه های آلکیل موجود در تیرامین تشکیل حفره های ماکرو را در تیرامین تسهیل می نماید و در نتیجه سرعت نفوذ افزایش می یابد. بدین ترتیب پلی تیرامین به عنوان گزینه

مناسبتی برای اصلاح سطح چارچوب آلی-فلزی ۷۴ و گرافن اکسید است که برهمکنش های آروماتیک- آروماتیک و پای را بهبود بخشیده و پایداری جاذب و استخراج در بسترهای مختلف را سبب می شود. ترکیب دیگری که در این جاذب مورد استفاده قرار گرفته است مگنتیت است که جداسازی مغناطیسی جاذب و برگشت پذیری را بدون هیچ گونه ابزار خاصی امکان پذیر می سازد.

در این کار گرافن اکسید با چارچوب آلی فلزی ۷۴ عامل دار می شود و به وسیله ذرات مگنتیت و از طریق روش رسوبدهی یک جاذب مغناطیسی را به وجود می آورد. پلیمریزاسیون اکسایشی تیرامین در حضور آنزیم هورس رادیش پراکسیداز بر روی سطح جاذب انجام می شود. بدین ترتیب نانوجاذبی قوی و با قابلیت برگشت پذیری به وجود می آید که در میکرواستخراج فاز جامد مغناطیسی مورد استفاده قرار می گیرد. در نهایت ترکیبی از میکرواستخراج فاز جامد مغناطیسی با کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا برای تعیین کروم در نمونه های آب و مواد غذایی استفاده و از آن برای تعیین دو حالت اکسیداسیون کروم در نمونه های آب مورد استفاده قرار گرفت و نتایج رضایتبخش حاصل شد.

آزمایشات

تجهیزات

میکروسکوپ الکترونی روبشی از طریق دستگاه TESCAN-Vega (TESCAN)، جمهوری چک) و طیف های پراش انرژی پرتو ایکس با دستگاه Ziess Sigma VP (جنا، آلمان) ثبت شد. پراش اشعه ایکس با استفاده از امواج $K\alpha$ ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) ارائه شده توسط عنصر مس در یک پراش سنج اشعه X پیشرفته ۸D (بروکر، آلمان) ثبت شد. مطالعات طیفی مادون قرمز تبدیل فوریه با استفاده از طیف سنج پراکین المر، آلمان انجام شد.

شرایط کروماتوگرافی

کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا:

سیستم کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا مدل e۲۶۹۵ alliance مجهز به ستون phenomenex Co به طول ۲۵۰ میلی متر و قطر داخلی ۴/۶ میلی متر که با ذراتی با ابعاد

۵ میکرومتر پر شده است. فرایند شویش به صورت ایزوکراتیک و فاز متحرک شامل دو بخش بافر فسفات با pH ۴ و استونیتریل به نسبت ۴۰:۶۰ و سرعت جریان ۱/۵ ml/min انتخاب شد. طول موج و حجم تزریق به ترتیب ۲۲۰ نانومتر و ۲۰ میکرولیتر انتخاب شد.

مواد شیمیایی

همه مواد شیمیایی مورد استفاده آزمایشگاهی و بدون نیاز به خالص سازی مورد استفاده قرار گرفتند. ۲ و ۵ دی هیدروکسی تری فتالیک اسید، N, N دی متیل فراماید، تیرامین، هورس رادیش پراکسیداز و پودر گرافیت از سیگما آلد ریچ تهیه شدند. مگنتیت (III). ۶، آبه، مگنتیت (II)، ۴، آبه، سدیم نیترات، پتاسیم پرمنگنات، سولفوریک اسید، نیترات نیکل ۶، آبه، سدیم هیدروکسید، هیدروکلریدریک اسید، هیدروژن پراکسید، اتانول و تری اتیلن آمین از مواد شیمیایی مرک هستند. محلول های استوک کروم (III) و کروم (VI) با غلظت ۱ میلی گرم بر لیتر از نیترات کروم ۹، آبه و دی کرومات پتاسیم به دست می آید. محلول های استاندارد هر روز و با رقیق کردن محلول استوک با آب دی یونیزه تهیه می شوند.

سنتز نانوجاذب گرافن اکسید/چهارچوب آلی فلزی-۷۴/اکسید آهن/پلی تیرامین

سنتز گرافن اکسید

گرافن اکسید به روش هامر^۶ به ترتیب زیر سنتز می شود:

۳ گرم پودر گرافیت، ۱/۵ گرم نیترات سدیم و ۶۹ میلی لیتر اسید سولفوریک با یکدیگر مخلوط می شوند و در حمام آب یخ قرار داده می شود و تا دمای صفر درجه سانتی گراد سرد می شود. ۹ گرم پرمنگنات پتاسیم به مخلوط افزوده می شود و دما تا ۲۰ درجه سانتی گراد افزایش می یابد و در این دما به مدت پنج دقیقه ثابت نگه داشته می شود. سپس محلول تا ۳۵ درجه سانتی گراد گرما داده می شود و ۹۰ دقیقه با همزن مغناطیسی هم زده می شود. مواد حاصل درون یک بشر حاوی ۴۰۰ میلی لیتر یخ و ۳ میلی لیتر هیدروژن پراکسید سی در صد ریخته می شود. برای جدا کردن فاز جامد ۳ دقیقه سانتریفیوژ انجام می شود. فاز جامد حاصل با اسید هیدروکلریدریک ۵٪ و آب مقطر ۳ بار شسته می شود. به منظور توزیع متحد

^۶ Hummer

ال شکل از ذرات تحت تاثیر امواج آلتراسونیک قرار می گیرد. محلول حاصل سانترفیوژ می شود و رسوب حاصل در دمای 100°C خشک می شود. بدین ترتیب ذرات گرافن اکسید از ذرات معلق جداسازی می شود و پودر گرافن اکسید به دست می آید (شکل ۱ الف).

سنتز چارچوب آلی - فلزی - ۷۴

۰/۲۳ گرم ۲ و ۵-دی هیدروکسی فتالیک اسید و ۱/۱۳ گرم نیکل (II) نیترات هگزا هیدرات^۷ با یکدیگر مخلوط می شوند و سپس، حلال سه گانه شامل N، N- دی متیل فرمامید^۸، اتانول و آب یک بار یونیزه (۱:۱:۱، ۷/۷/۷، ۱۰۰ میلی لیتر) به محلول اضافه می شود. به منظور ایجاد سوسپانسیون، محلول ۱۰ دقیقه در حمام آلتراسونیک قرار می گیرد [۱۳]، و سپس به مدت ۲۴ ساعت در ۱۰۰ درجه سانتیگراد در داخل آون قرار داده می شود و در دمای اتاق سرد می شود. محلول رویی ترکیب حاصل دور ریخته می شود و نمونه به مدت ۴ بار در ۲ روز با متانول شسته شود. سرانجام برای جمع آوری پودر زرد مایل به قهوه ای به مدت دو ساعت در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد خشک می شود.

سنتز گرافن اکسید (GO) / چارچوب آلی - فلزی - ۷۴

۰/۲۵ گرم اکسید گرافن و ۰/۲۳ گرم از ۲، ۵-دی هیدروکسی فتالیک اسید و ۱/۱۳ گرم نیکل (II) نیترات هگزا هیدرات با هم مخلوط می شوند و بقیه مرحله سنتز مشابه سنتز چارچوب آلی - فلزی - ۷۴ انجام می شود، که در بخش قبلی کاملاً شرح داده شده است.

سنتز گرافن اکسید / چارچوب آلی - فلزی - ۷۴/مگنتیت

۰/۲۵ گرم گرافن اکسید، ۰/۲۳ گرم از ۲ و ۵-دی هیدروکسی تری فتالیک اسید، ۱/۱۳ گرم نیکل (II) نیترات هگزا هیدرات با یکدیگر مخلوط می شوند و حلال سه گانه N، N- دی متیل

^۷ $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

^۸ DimethylFormamid(DMF)

فرمامید، اتانول و آب یک بار یونیزه (۱: ۱: ۱)، ۷/۷/۷، ۱۰۰ میلی لیتر) به محلول اضافه می شود و به منظور ایجاد سوسپانسیون، محلول ۱۰ دقیقه در حمام آلتراسونیک قرار می گیرد. (مخلوط الف)

در این مرحله ۰/۸ گرم کلرید آهن (III) هگزا هیدرات^۹ و ۰/۳ گرم کلرید آهن (II) تترا هیدرات^{۱۰} باید در ۲۵ میلی لیتر آب حل شود و به مخلوط الف اضافه شود، سپس جریانی از گاز نیتروژن درون آن وارد می شود و با وارد کردن آمونیاک pH محیط ۱۰ تنظیم می شود. محلول حاصل باید در آن در دمای ۱۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۲۴ ساعت گرم شود، سپس در دمای اتاق سرد می شود، محلول رویی دور ریخته شود، چهار بار با متانول طی دو روز شسته می شود و سپس به مدت ۲ ساعت در دمای ۲۵۰ درجه سانتیگراد خشک شود. و در نهایت کامپوزیتی از پودر گرافن اکسید/ چارچوب آلی - فلزی - ۷۴/مگنتیت ساخته شده است (شکل ۱. ب).

سنتز نانوجاذب گرافن اکسید/چهارچوب آلی فلزی-۷۴/اکسید آهن/پلی تیرامین

برای تهیه نانوجاذب گرافن اکسید/چهارچوب آلی فلزی-۷۴/اکسید آهن/پلی تیرامین، پلیمریزاسیون اکسایشی تیرامین در سطح گرافن اکسید/ چارچوب آلی - فلزی - ۷۴/مگنتیت با استفاده از آنزیم هورس رادیش پراکسیداز^{۱۱} به عنوان یک کاتالیزور انجام شد. هورس رادیش پراکسیداز یک هم پروتئین^{۱۲} است که شامل دو نوع مختلف از مرکز فلزی (معمولاً به عنوان "گروه هم" آهن (III) پروتوپورفیرین IX و دو اتم کلسیم است. شکل ۲ الف و ب به ترتیب ساختار الف) هورس رادیش پراکسیداز و واکنش کاتالیزوری آن با تیرامین (ب) در حضور هیدروژن پراکسید را نشان می دهد. روش سنتز به شرح زیر است: ۲۰۰ میلی گرم گرافن اکسید/ چارچوب آلی - فلزی - ۷۴/مگنتیت، ۱۶۰ میلی گرم تیرامین، ۱ میلی گرم هورس رادیش پراکسیداز، ۸ میلی لیتر استون و ۴ میلی لیتر بافر فسفات (۰/۱ مولار، pH ۷) با هم

^۹ FeCl₂ · 6H₂O

^{۱۰} FeCl₃ · 4H₂O

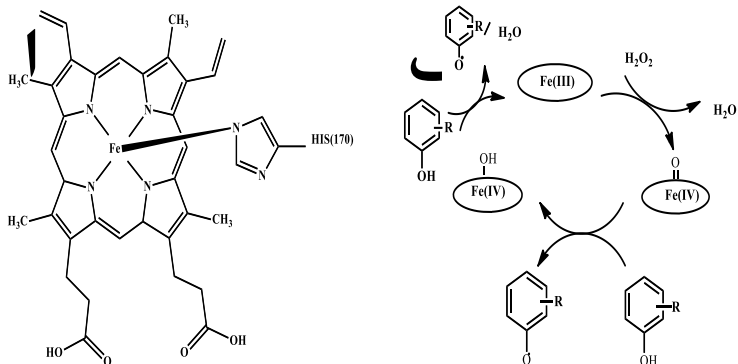
^{۱۱} Horse radish peroxidase

^{۱۲} hemoprotein

حل شدند. ۲۴۰ میکرولیتر پراکسید هیدروژن در دمای ۳۰ درجه سانتیگراد به مخلوط اضافه شد. رسوب حاصل در آن خشک شد (شکل ۱. ج).



شکل ۱- الف) پودر گرافن اکسید ب) کامپوزیت گرافن اکسید/چارچوب آلی فلزی ۷۴/مگنتیت ج) کامپوزیت گرافن اکسید/چارچوب آلی فلزی ۷۴/مگنتیت/پلی تیرامین



شکل ۲- الف) ساختار گروه هم آهن در هورس رادیش پروکسیداز ب) واکنش کاتالیتیکی هورس رادیش پروکسیداز با تیرامین

آماده سازی نمونه

آب مورد نیاز از شیر آزمایشگاه تهیه شد. آب رودخانه از رودخانه کرج (البرز، ایران) و چمران (شیراز، ایران) [جمع آوری و در ظروف PTFE که حاوی اسیدنیتریک و آب دیونیزه بود ریخته شد. به منظور حذف ذرات معلق، به مدت ۱۰ دقیقه در ۲۰۰۰ دور در دقیقه سانتریفیوژ شدند و سپس از طریق فیلتر غشایی ۰/۴۵ میکرومتر صاف شدند. برای جلوگیری از هدر رفتن کروم (با توجه به اینکه کروم بر روی دیواره ظرف جذب می شود) نمونه ها و محلول ها در نیتریک یا اسید هیدروکلریک رقیق شده ۰/۰۵ مولار و در pH کمتر از ۱/۵ نگهداری شدند. در تبدیل کروم (VI) به کروم (III) اگر واکنش در شرایط اسیدی انجام شود همراه با واکنش های ناخواسته است بنابراین جهت جلوگیری از این امر حداکثر بازه زمانی توصیه شده ۸ ساعت است).

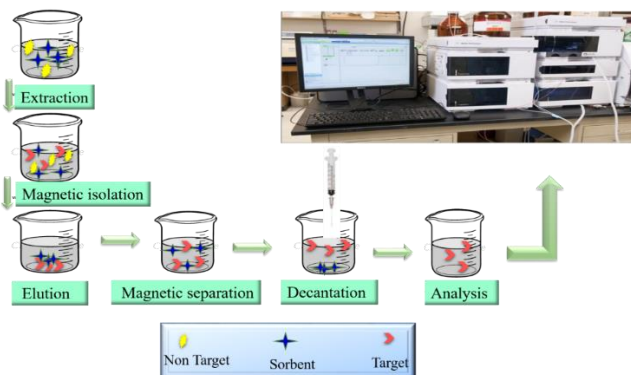
آماده سازی نمونه غذا

شیر بدون چربی از سوپر مارکت تهیه می شود. ۰/۵ میلی لیتر از نمونه مایع و ۵ میلی لیتر اسیدنیتریک در یک بشر مخلوط می شوند و در دمای نسبتاً کم حرارت داده شد تا خشک شود. سپس ۳ میلی لیتر پراکسید هیدروژن ۳۰ در صد اضافه شد و مجدداً عمل شرح داده شده تکرار شد. با این روش ۰/۵ میلی لیتر محلول نمونه بدست آمد. بعد از اینکه در دمای اتاق سرد شد به فلاسک حجم سنجی ۵۰ میلی لیتری انتقال و با آب دیونیزه رقیق شد. جای سیاه (۰/۵ گرم) و چای سبز (۰/۵ گرم) وزن شده و به یک ظرف سرمایی منتقل شدند اسید نیتریک غلیظ (۶ میلی لیتر) به این نمونه اضافه شد و پس از ۱۵ دقیقه به مدت ۵ دقیقه در دمای ۱۵۰ درجه سانتیگراد گرم شد. پس از آن، محلول حاصل سرد شد و ۳ میلی لیتر پراکسید هیدروژن اضافه شد. سپس، این محلول تا دمای ۲۰۰ درجه سانتیگراد خشک شد و باقی مانده در اسید نیتریک حل شد. محلول به درون یک فلاسک منتقل شد و با NaOH خنثی شد. پس از مرحله خنثی سازی، نمونه رقیق و با استفاده از روش پیشنهادی تجزیه و تحلیل شد. یک گرم آردگندم در دمای ۲۰۰ درجه سانتیگراد خشک و سپس به مدت ۸ ساعت در داخل کوره با دمای ۴۰۰ درجه سانتی گراد قرار داده می شود. به ترکیب حاصل ۸ میلی لیتر اسید نیتریک و ۲ میلی لیتر هیدروژن پراکسید ۳۰ در صد وزنی حجمی اضافه می شود. محلول به دست آمده به مدت ۴ ساعت داخل کوره در دمای ۴۰۰ درجه سانتی گراد قرار داده می شود. در این مرحله ۴ میلی لیتر اسید هیدروکلرید ریک غلیظ و ۳ میلی لیتر پرکلریک اسید ۷۰ درصد وزنی حجمی اضافه می شود. ترکیب حاصل تا ۵۰ میلی لیتر رقیق می شود.

روش تجزیه ای

روش استخراج فاز جامد مغناطیسی با قابلیت پراکندگی با استفاده از نمونه جاذب سنتز شده برای استخراج کروم در نمونه آب و غذا استفاده شد، نمایش شماتیک از این روش در شکل ۳ نشان داده شده است. این روش به شرح زیر انجام شد: ۳۰ میلی لیتر از محلول نمونه یا محلول استاندارد کروم (III) به داخل لوله شیشه ای ریخته شد و ۱۵ میلی گرم از جاذب گرافن اکسید/ چارچوب آلی فلزی/اکسید آهن/پلی تیرامین به محلول نمونه اضافه شد. سپس، برای پراکندگی کامل نانوجاذب مغناطیسی در سراسر نمونه و استخراج آنالیت ها، از تابش اولتراسونیک به مدت ۵ دقیقه استفاده شد. ظرف نمونه در معرض یک آهنربای قوی متشکل از نئودیمیم، آهن و بور (T ۰,۸) تا نمونه های آب و غذای هدایت شده بر روی نانوجاذب از محلول جداسازی شوند. پس از آن، محلول رویی دور ریخته می شود و جاذب با ۱/۵ میلی لیتر حلال

شویشی (۰/۵ میلی لیتر در هر شستشو) شسته شد، در حالی که امواجอัลتراسونیک در مدت ۲ دقیقه اعمال شد. دوباره آهنربای Nd-Fe-B-Nd مورد استفاده قرار گرفت و محلول حاوی داروهای واجذب شده^{۱۳} جمع آوری و تحت یک جریان نیتروژن تا رسوب های خشک بدست آید. مواد باقیمانده در ۱۰۰ میکرولیتر از فاز متحرک کاربردی HPLC حل شد و در نهایت ۲۰ میکرولیتر از نمونه برای جداسازی و تجزیه و تحلیل بیشتر به ستون HPLC تزریق شد.



شکل ۳- روش استخراج فاز جامد مغناطیسی با قابلیت پراکندگی با استفاده از نمونه جاذب سنتز شده برای استخراج کروم در نمونه آب و غذا

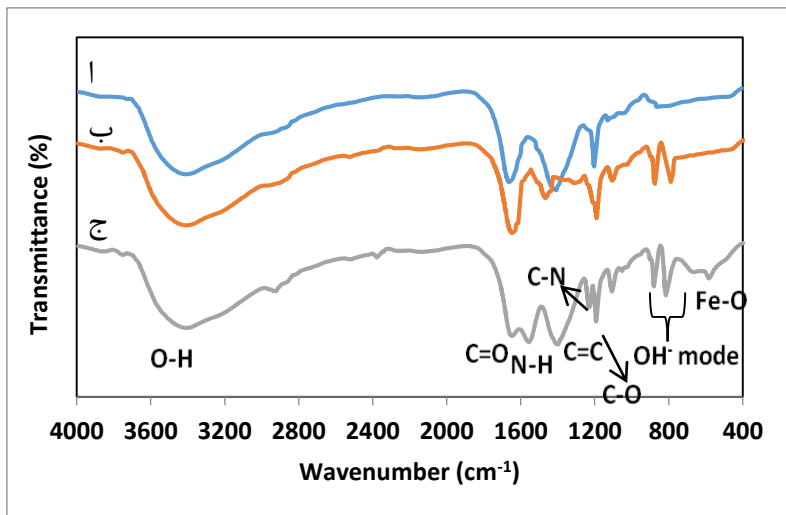
بحث و نتایج

۲ طیف‌سنجی تبدیل فوریه زیر قرمز

شکل ۴- الف-ج طیف‌های مربوط به طیف‌سنجی تبدیل فوریه زیر قرمز گرافن اکسید، گرافن اکسید/چارچوب آلای فلزی-۷۴، گرافن اکسید/چارچوب آلای فلزی -۷۴/مگنتیت/پلی تیرامین

ث

ثبت شده در محدوده ۴۰۰-۴۰۰۰ سانتی متر را نشان می دهد که با حضور گروههای عاملی حاوی اکسیژن و همچنین پیوندهای کربن آروماتیک در مواد ترکیبی، جاذب قله های جذبرا در حدود ۱۲۰۰-۱۱۰۰ (cm^{-1} ۱۶۵۰-۱۶۸۰ و ۱۴۱۰-۱۴۵۰) به خود اختصاص می دهد. ، که به ترتیب با ارتعاشات کششی اپوکسی C-O ، و کششی آروماتیک $C=C$ و $C=O$ مطابقت دارد. علاوه بر این ، قله پهن در ۳۶۴۸-۳۲۰۰ cm^{-1} به دلیل حالت های کششی گروه های هیدروکسیل لایه ای کثوردینه شده با اتم های O-H در ساختار گرافن اکسید است. نوار در محدوده ۵۸۰-۵۰۰ cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی Fe-O است، که نشان می دهد گرافن اکسید با ذرات مگنتیت پیوند یافته است. علاوه بر این، دو قله تیز در ۹۵۰-۸۵۰ cm^{-1} مربوط به گروه هیدروکسید، به عنوان گروه های μ -هیدروکسی از طریق به اشتراک گذاری در گوشه های واحدهای هگزاگونال چارچوب آلی فلزی-۷۴ یافت می شود. طیف های حاصل از طیفسنجی تبدیل فوریه زیر قرمز گرافن اکسید/چارچوب آلی فلزی -۷۴/مگنتیت/پلی تیرامین نوار های های ارتعاشی را در ۱۲۵۰-۱۲۱۰ cm^{-1} و ۱۵۷۰-۱۵۵۰ cm^{-1} مربوط به پیوند های C-N و N-H را نشان می دهد. نتایج مطرح شده در بالا به خوبی تایید می کند که پلی تیرامین بر روی سطح گرافن اکسید/چارچوب آلی فلزی -۷۴/مگنتیت تثبیت شده است و همچنین تبدیل مونومر به پلیمر را نشان می دهد.



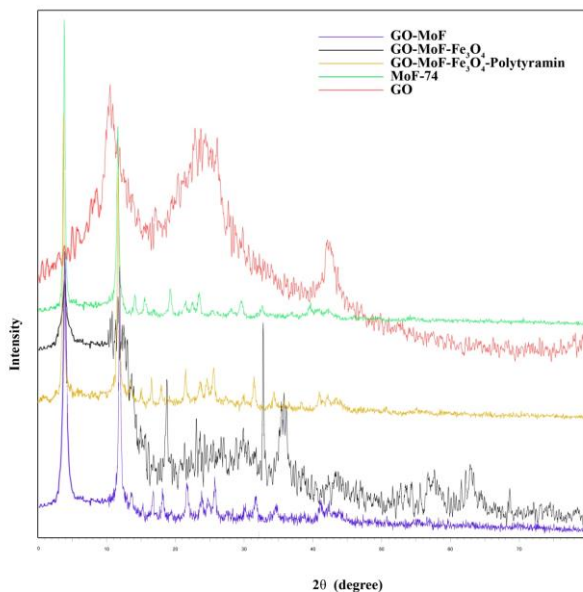
شکل ۴. طیف سنجی تبدیل فوریه (الف) گرافن اکسید ، (ب) گرافن اکسید/چارچوب آلی فلزی ۷۴، (ج) گرافن اکسید/چارچوب آلی فلزی ۷۴، اکسید آهن/پلی تیرامین

طیف پراش اشعه ایکس

مقایسه الگوهای طیف پراش اشعه ایکس گرافن اکسید، چارچوب آلی فلزی ۷۴، گرافن اکسید/چارچوب آلی فلزی ۷۴، گرافن اکسید/چارچوب آلی فلزی ۷۴/اکسید آهن، گرافن اکسید/چارچوب آلی فلزی ۷۴/مگنتیت و گرافن اکسید/چارچوب آلی فلزی ۷۴، اکسید آهن/پلی تیرامین در شکل ۵ به نمایش گذاشته شده است. نتایج این مقایسه پیک پراش (۱۰۱) گرافن اکسید را در $2\theta = 11/28^\circ$ را در الگوهای پراش اشعه ایکس نشان می دهد که تایید کننده سنتز موفقیت آمیز گرافن اکسید است. همچنین در این الگوچارچوب آلی فلزی ۷۴ کریستالی منحصر به فرد در پیک تمام ترکیبات به جز گرافن اکسید دیده می شود که بازتابش صفحات آن در (۱۱۰) و (۳۰۰) و پیک های پراش در 12° و $2\theta = 7^\circ$ است و به طور قابل ملاحظه ای دلالت بر ساختار کریستالی چارچوب آلی فلزی ۷۴ دارد. الگوهای پراش اشعه ایکس گرافن

اکسید/چارچوب آلی فلزی ۷۴/اکسید آهن و گرافن اکسید/چارچوب آلی فلزی ۷۴/اکسید آهن/پلی تیرامین نیز پیک های پراش را $30/3^\circ$ ، $35/7^\circ$ ، $43/3^\circ$ ، $57/3^\circ$ و $62/9^\circ$

که مربوط به صفحات (۲۲۰)، (۳۱۱)، (۴۰۰)، (۵۱۱) و (۴۰۰) است و تشکیل مگنتیت^{۱۴} را نشان می دهد. همچنین پیک های پراش در $33/2^\circ$ ، $40/8^\circ$ و $35/6^\circ$ مربوط به صفحات (۱۰۴)، (۱۱۰) و (۱۱۳) نیز تایید کننده وجود هماتیت است. این نتایج نشان می دهد که هماتیت و مگنتیت طی روش مغناطیسی شدن به وجود آمده اند. نتیجه دیگری که از مقایسه این دو الگو به دست می آید این است که خاصیت مغناطیسی جاذب در طی فرایند اصلاح سطح تقریباً حفظ می شود.



^{۱۴} Fe₃O₄

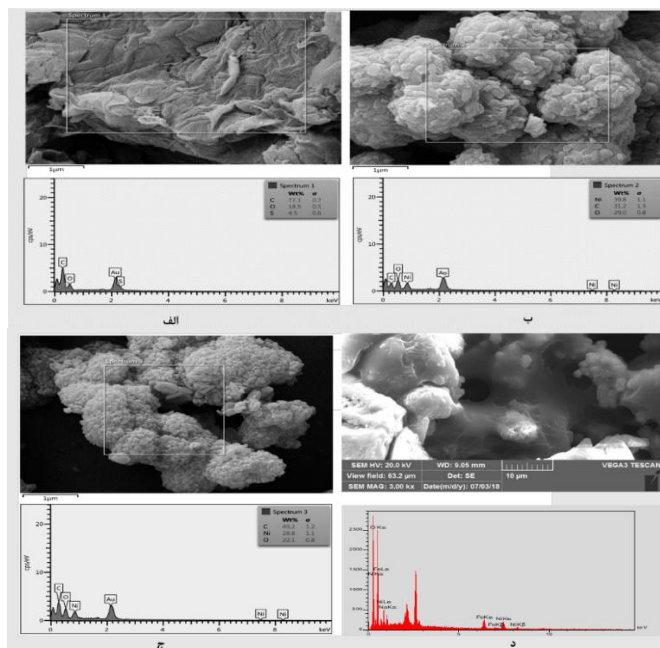
شکل ۵. الگوهای طیف پراش اشعه ایکس گرافن اکسید، چارچوب آلی فلزی ۷۴، گرافن اکسید/چارچوب آلی فلزی ۷۴، گرافن اکسید/چارچوب آلی فلزی ۷۴/اکسید آهن، گرافن اکسید/چارچوب آلی فلزی ۷۴/مگنتیت و گرافن اکسید/چارچوب آلی فلزی ۷۴/اکسید آهن/پلی تیرامین

میکروسکوپ الکترونی روبشی

مرفولوژی و سایز ذرات نانو کامپوزیت متخلخل سنتز شده با استفاده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی^{۱۵} بررسی می شود. شکل ۶ عکس های میکروسکوپ الکترونی روبشی گرافن اکسید(الف)، چارچوب آلی فلزی ۷۴(ب)، گرافن اکسید/چارچوب آلی فلزی ۷۴(ج) و گرافن اکسید/چارچوب آلی فلزی ۷۴/اکسید آهن/ پلی تیرامین (د) را نشان می دهد. در شکل ۶ الف نانوصفحات گرافن اکسید با مرفولوژی لایه لایه شکل گرفته است و تجمع قوی ورق های گرافن با چین و چروک مشاهده شده است، که از چندین لایه گرافنی انباشته تشکیل شده است، که عمدتاً توسط اثرات متقابل گروههای سطح روی لایه های گرافن مانند شکل می گیرد. هنگامی که چارچوب آلی فلزی ۷۴ به گرافن اکسید متصل شده است، همانطور که در شکل ۶ ج نشان داده شده است، کریستال های چارچوب آلی فلزی ۷۴ (شکل ۶ ب) به وضوح دیده می شود که بر روی سطح صفحات گرافن اکسید پراکنده شده است. هنگامی که تصویر چارچوب آلی فلزی ۷۴ با تصویر گرافن اکسید/چارچوب آلی فلزی ۷۴ مقایسه می شود، شباهت زیادی در تصویر ۶ ب و ج دیده می شود را مشاهده می کنیم. برای تأیید تثبیت موفقیت آمیز چارچوب آلی فلزی ۷۴ طیف های انرژی پراش اشعه ایکس چارچوب آلی فلزی ۷۴ با گرافن اکسید/چارچوب آلی فلزی ۷۴ مورد مقایسه قرار گرفت و داده های به دست آمده توزیع یکدست از عناصر نیکل، کربن و اکسیژن را در هر دو گروه نشان داد که تأیید کننده پیوست موفقیت آمیز چارچوب آلی فلزی ۷۴ با لایه های گرافن اکسید است همچنین مقایسه نشان می دهد که درصد جرم مواد کربن از ۳۱/۲ به ۴۹/۲٪ افزایش یافته است که این امر حضور گرافن اکسید در کامپوزیت گرافن اکسید/چارچوب آلی فلزی ۷۴ را اثبات می کند. بنابراین، نتایج به دست آمده نشان می دهد که چارچوب آلی فلزی ۷۴ به طور موفقیت آمیزی بر روی ورق های گرافن اکسید پراکنده شده است. شکل ۶ د نشان می دهد که ذرات چارچوب آلی فلزی ۷۴ و مگنتیت با مرفولوژی کروی مانند بر روی نانوصفحات گرافن اکسید رشد کرده

^{۱۵} Scanning electron microscope

است و لایه های پلیمر بر روی جاذب به وجود آمده اند و افزایش قابل توجه در ضخامت هم به دلیل پوشش مناسب گرافن اکسید/چارچوب آلی فلزی ۷۴/مگنتیت با پلیمر اصلاح کننده است.



شکل ۶. عکس های میکروسکوپ الکترونی روشی گرافن اکسید(الف)، چارچوب آلی فلزی ۷۴(ب)،گرافن اکسید/چارچوب آلی فلزی ۷۴(ج) وگرافن اکسید/چارچوب آلی فلزی ۷۴/اکسید آهن/ پلی تیرامین(د)بهینه سازی

اثر مقدار نانوجاذب مغناطیسی

در روشهای استخراج بر اساس مواد نانوکامپوزیت ، مقدار جذب جاذب یک پارامتر مهم است که به طور قابل توجهی بر عملکرد استخراج و ویژگیهای تجزیه ای تأثیر می گذارد. برای به دست آوردن بهترین حساسیت و تکرارپذیری در تجزیه و تحلیل، مقدارهای مختلفی از

نانوجاذب از ۱۰ تا ۱۲۰ میلی گرم در میکرو استخراج فاز جامد مغناطیسی با قابلیت پراکندگی مورد بررسی قرار گرفتند. همانطور که در شکل ۷ الف مشاهده می شود، سطح پیک با تغییر مقدار جاذب از ۱۰ تا ۹۰ میلی گرم به سرعت افزایش می یابد و پس از آن کاهش می یابد. با توجه به ساختار نانو متخلخل گرافن اکسید/چارچوب آلی فلزی ۷۴/اکسید آهن/ پلی تیرامین و مساحت سطح بزرگ آن، حداکثر راندمان استخراج در مقادیر تقریباً کمی از استخراج (۹۰ میلی گرم) بدست می آید که می تواند به عنوان مهمترین مزیت غنی سازی^{۱۶} این روش محسوب شود. با افزایش مقدار گرافن اکسید/چارچوب آلی فلزی ۷۴/اکسید آهن/ پلی تیرامین از ۹۰ میلی گرم بازده استخراج کاهش می یابد. این نتایج به این دلیل است که در مقدارهای بالاتر، جداسازی نانو جاذب ممکن است به طور مؤثر انجام نشود و در محیط نمونه به حالت تعلیق درآیند. علاوه بر این، به دلیل تجمع جاذب در مقدارهای زیاد، سطح موجود برای فعل و انفعالات نانو جاذب و آنالیت کاهش می یابد، بنابراین کاهش قابل توجهی در بازده استخراج مشاهده می شود. در نهایت ۹۰ میلی گرم از گرافن اکسید/چارچوب آلی فلزی ۷۴/اکسید آهن/ پلی تیرامین به عنوان مقدار بهینه انتخاب و استفاده شد.

اثر pH

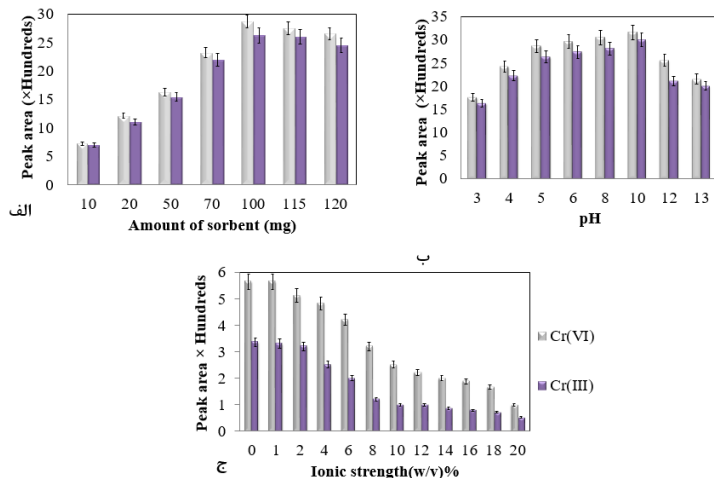
مقدار pH محلول نمونه یکی از مهمترین متغیرهای مدیریت نوع فعل و انفعالات و به دنبال آن جذب آنالیتها بر روی سطح جاذب است. اثر pH محلول در دامنه ۱۳-۳ میلی گرم با استفاده از هیدروکلریدریک اسید و سدیم هیدروکسید ۰/۱ مولار مورد بررسی قرار گرفت. داده های به دست آمده در شکل ۷ ب نشان می دهد که حساسیت های تجزیه ای در محدوده ۴-۱۰ با روند افزایشی روبرو است و سپس در مقادیر بالاتر pH کاهش یافته اند و در pH ۱۰ حداکثر حساسیت تجزیه ای را می بینیم.

اثر قدرت یونی

در این مطالعه، اثر نمک بر روی نمونه به منظور تعیین کمی با استفاده از میکرو استخراج فاز جامد مغناطیسی با قابلیت پراکندگی در ترکیب با کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا در محدوده ۰-۲۰٪ وزنی / حجمی مورد آزمایش قرار گرفت (شکل ۷ ج). نمک سدیم کلرید به عنوان یک

^{۱۶} Enrichment

الکترولیت برای تنظیم مقاومت یونی نمونه انتخاب شد. با افزایش نمک نمونه، حساسیت سیگنالها افزایش می یابد و این به دلیل پدیده شناخته شده ای به نام اثر نمک زدایی است.^{۱۷} اما در اینجا نتایج متفاوتی مشاهده شد و با افزایش قدرت یونی کاهش قابل توجهی در سیگنالهای تجزیه ای حاصل شد. به نظر می رسد در غلظت های بالاتر نمک، ویسکوزیته نمونه افزایش می یابد و انتقال جرم آنالیت ها به سمت نانوجاذب را دشوار می کند. در نتیجه، در این کار از هیچ مقداری از نمک استفاده نشده است.



شکل ۴-۵- تصویر ۷ الف) تأثیر مقدار جاذب سنتز شده، شرایط آزمایش: سطح غلظت کروم (III) و (VI) ۵۰ میکروگرم بر میلی لیتر؛ pH: ۱۰ ب) اثر pH نمونه، شرایط آزمایشگاهی: سطح غلظت کروم (III) و (VI) ۵۰ میکروگرم بر میلی لیتر؛ مقدار جاذب ۹۰ میلی گرم ج) تأثیر قدرت یونی یونی، شرایط آزمایشگاهی: سطح غلظت کروم (III) و (VI) ۵۰ میکروگرم بر میلی لیتر؛ مقدار جاذب ۹۰ میلی گرم؛ pH: ۱۰.

^{۱۷} Salting out effect

ویژگی های تجزیه ای^{۱۸}

ارقام شایستگی تجزیه ای شامل بازه خطی دینامیکی^{۱۹}، ضریب همبستگی^{۲۰}، حد تشخیص^{۲۱}، حد کمی^{۲۲}، بازده استخراج^{۲۳} به همراه فاکتور غنی سازی^{۲۴} در سیستم استخراج مورد بررسی قرار گرفت و پارامترهای تجزیه ای مطلوبی بین جذب و غلظت بدست آمد. ویژگی های تجزیه ای بدست آمده در جدول ۱ گزارش شده است

جدول ۱. ارقام شایستگی برای میکرو استخراج جامد مغناطیسی با قابلیت پراکندگی

رنج خطی	حد آشکارسازی	ضریب همبستگی	فاکتور غنی سازی	RSD(%)
لیتر)	(میکروگرم بر	همبستگی	ساز	
۵۰-۲	۰/۷	۰/۹۹۸۴	۶۰	۲/۷

کاربردهای تجزیه ای

به منظور اعتبار سنجی روش پیشنهاد شده بازده استخراج کروم در نمونه های مختلف شامل آرد سفید، چای سبز، چای سیاه، شیرگاو، آب لوله کشی، آب رودخانه برای تعیین غلظت کروم با استفاده از روش پیشنهاد شده مورد بررسی قرار گرفت. با استفاده از نتایج به دست آمده صحت نیز بررسی شد و داده های حاصل در جدول ۲ نشان داده شده است. روش پیشنهاد شده برای تعیین و جداسازی کروم در آب لوله کشی و آب معدنی نیز مورد استفاده قرار گرفت

^{۱۸} Analytical feature
^{۱۹} linear dynamic range
^{۲۰} correlation coefficient
^{۲۱} limit of detection
^{۲۲} limit of quantification
^{۲۳} extraction recovery
^{۲۴} enrichment factor

(جدول ۳). این نتایج تایید کننده اعتبار و صحت روش برای تعیین و جداسازی کروم در نمونه آب و مواد غذایی است.

جدول ۲ کاربرد روش ترکیبی میکرواستخراج فاز جامد مغناطیسی و کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا برای تعیین کروم در نمونه های آب و غذا

نمونه ها	کروم اضافه شده	کروم یافت شده	بازده
	میکروگرم بر گرم	میکروگرم بر گرم	
چای سیاه	-	0.6 ± 0	-
	۲	2.5 ± 0.1	۹۶/۲
چای سبز	-	0.5 ± 0	-
	۲	2.2 ± 0.1	۸۸
آرد سفید	-	0.4 ± 0	-
	۲	2.3 ± 0.1	۹۵/۸
شیر گاو	-		-
	۵	4.6 ± 0.2	۹۲
آب رودخانه	-	2.2 ± 0.1	-
	۵	7.4 ± 0.3	۱۰۲/۸
آب رودخانه	-	2.9 ± 0.1	-
	۵	7.4 ± 0.4	۹۳/۷

جدول ۳-جداسازی و تعیین کروم (III) و کروم (VI) با استفاده از روش ترکیبی میکرو استخراج فاز جامد مغناطیسی- کروماتوگرافی مایع یا کارایی بالا با استفاده از جاذب چهار جزئی سنتز شده

نمونه ها	اضافه شده (میکرو گرم بر لیتر)		یافت شده (میکروگرم بر لیتر)		بازده (%)	
	Cr(III)	Cr(VI)	Cr(III)	Cr(VI)	Cr(III)	Cr(VI)
آب معدنی	-	-	۱۴ ± ۶	۵/۳ ± ۰/۲	۰/۶	-
					۱۹/۴ ±	
	۵	۵	۱۸/۲ ± ۰/۹	۹/۹ ± ۰/۴	۱	۹۵/۹
					۲۸/۲ ±	۹۶/۱
	۱۰	۱۰	۲۳/۶ ± ۱	۰/۸	۱/۳	۹۷/۷
					۳۸/۵ ±	۹۷/۴
آب لوله کشی	-	-	-	-	-	-
	۵	۵	۴/۹ ± ۰/۲	۴/۸ ± ۰/۳	۰/۳	۹۷
					۹/۷ ±	۹۶
	۱۰	۱۰	۹/۸ ± ۰/۴	۹/۸ ± ۰/۴	۰/۶	۹۸/۵
					۱۹/۷ ±	۹۹

مقایسه با سایر روش ها

ویژگی های مهم روش تجزیه ای فعلی با برخی از روش های گزارش شده قبلی مقایسه و نتایج آن در جدول ۵ نشان داده شده است. این مقایسه نشان می دهد که روش ارائه شده روشی تکرارپذیر، حساس و جایگزین روش هایی شده اند که در آنها فرایند پیش تغلیظ، جداسازی و تعیین کروم در نمونه های حقیقی نیاز به ابزارهای گران قیمت دارد. چندین مزیت قابل توجه از این روش از جمله مقدار حد کمی کم، دامنه خطی گسترده پویا و تکرار پذیری خوب را نشان می دهد. علاوه بر این، قابل توجه است که ماده هیبریدی سنتز شده ظرفیت استخراج مناسبی دارد که به دلیل استفاده از ترکیباتی چون گرافن اکسید، چارچوب آلی فلزی ۷۴ و پلی تیرامین است (جدول ۴).

جدول ۴. مقایسه میکرو استخراج فاز جامد مغناطیسی با قابلیت پراکندگی در ترکیب با کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا با سایر روش های ارائه شده در مقالات برای تعیین

روش استخراج	انحراف استاندارد نسبی (%)	حد اندازه‌گیری (نانوگرم بر میلی لیتر)	حد آشکارسازی (نانوگرم بر میلی لیتر)
استخراج مایع-مایع	۶/۲	۹/۵۰۸	----
استخراج فاز جامد- اسپکتروفوتومتری	۲	۱	-----
استخراج مایع-مایع	-۲/۲۷ ۱/۲۸	۴۰-۹۰	۱۰-۳۰
استخراج مایع-مایع	-۱/۵۹ ۷/۴۳	۵/۹۸	۱/۹۶
استخراج فاز جامد	-۸/۴ ۱۱/۲	۱	----
استخراج مایع-مایع	---	۴۰-۹۰	۵-۱۲
استخراج فاز جامد	<۵	۰/۱۷-۱۷	۰/۵-۵
استخراج مایع-مایع	---	۰/۱۰۱	۰/۱۰۱
استخراج مایع-مایع	-۲/۳ ۱۲/۲	۰/۰۳	-----

استخراج فاز جامد ۹-۴/۶ ۱/۱-۰/۴ ۱/۱-۰/۴
مغناطیسی

نتیجه گیری

در این کار یک کامپوزیت چهارجزئی شامل گرافن اکسید/چارچوب آلی فلزی ۷۴/اکسید آهن/پلی تیرامین سنتز و به عنوان یک جاذب موثر و مفید در میکرواستخراج فاز جامد مغناطیسی مورد استفاده قرار گرفت. اصلاح سطح گرافن اکسید با چارچوب آلی فلزی ۷۴، مگنتیت و پلی تیرامین ویژگی های سطح از قبیل برهم کنش های آروماتیک-آروماتیک، حجم حفره و مسیرهای نفوذ را بهبود بخشید. علاوه بر این، نانوجاذب تازه طراحی شده ویژگی های مهم دیگری از جمله جداسازی مغناطیسی ساده بدون ابزار ویژه، قابلیت استفاده مجدد قابل ملاحظه و عوامل غنی سازی خوب (EF) دارد. در این روش بازده و زمان استخراج مطلوبی دیده می شود که به دلیل این است که حالت تعادل بسیار سریع بدست می آید. پس از ارزیابی شرایط استخراج میکرو استخراج فاز جامد مغناطیسی با قابلیت پراکندگی، با کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا برای اندازه گیری کروم (III) و (VI) در نمونه های آب و غذا دنبال شد و نتایج رضایت بخشی بدست آمد

منابع و مأخذ

- [۱] G. CS, "Acute and chronic systemic chromium toxicity," Sci Tot Environ, vol. ۸۶, pp. ۱۴۹-۱۵۷, ۱۹۸۹.
- [۲] A. RA, "Essentiality of chromium in humans.," Sci Tot Environ, vol. ۸۶, pp. ۷۵-۸۱, ۱۹۸۹.
- [۳] "Electric field effect in atomically thin carbon films," science, vol. ۳۰۶, pp. ۶۶۶-۶۶۹, ۲۰۰۴.
- [۴] Chen, G., Weng, W., Wu, D., Wu, C., Lu, J., Wang, P., Chen, X. , "Preparation and characterization of graphite nanosheets from ultrasonic powdering technique," carbon, vol. ۴۶, pp. ۷۵۳-۷۵۹, ۲۰۰۴.
- [۵] Dreyer, D. R., Park, S., Bielawski, C. W., Ruoff, R. S. , "The chemistry of graphene oxide," Chemical Society Reviews, vol. ۳۹, pp. ۲۲۸-۲۴۰, ۲۰۱۰.
- [۶]] Wen, Y., Niu, Z., Ma, Y., Ma, J., Chen, L. , "Graphene oxide-based microspheres for the dispersive solid-phase extraction of non-steroidal estrogens from water samples," Journal of Chromatography A, vol. ۱۳۶۸, pp. ۱۸-۲۵, ۲۰۱۴.
- [۷] T. Hayashi, S. Hirono, M. Tomita, S. Umemura , "Magnetic thin films of cobalt nanocrystals encapsulated in graphite-like carbon," Nature, vol. ۳۸۱, pp. ۷۷۲-۷۷۴, ۱۹۹۶.
- [۸] Miguel Jorge*, Nabil Lamia, Alírio E. Rodrigues. , "Molecular simulation of propane/propylene separation on the metal-

- organic framework CuBTC.," Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, vol. ۳۵۷, pp. ۲۷-۳۴, ۲۰۱۰.
- [۹] Chandan Dey, Tanay Kundu, Bishnu P. Biswal, Arijit Mallick and Rahul Banerjee, "Crystalline metalorganic frameworks (MOFs): synthesis, structure and function," Acta cryst, vol. ۸۷۰, pp. ۳-۱۰, ۲۰۱۴.
- [۱۰] Freek Kapteijn, Avelino Corma. , "Metal Organic Frameworks as Heterogeneous Catalysts," the Royal Society of Chemistry, ۲۰۱۳.
- [۱۱] Jesse L.C. Rowsell *, Omar M. Yaghi, "Metal-organic frameworks: a new class of porous materials" Microporous and Mesoporous Materials," Materials, vol. ۷۳, pp. ۳-۱۴, ۲۰۰۴.
- [۱۲] M. Rosseinsky, "Recent developments in metal-organic framework chemistry: design, discovery, permanent porosity and flexibility," Microporous and Mesoporous Materials, vol. ۷۳, pp. ۱۵-۳۰, ۲۰۰۴.
- [۱۳] Qi, D., Kang, X., Chen, L., Zhang, Y., Wei, H., Gu, Z. , "Electrospun polymer nanofibers as a solid-phase extraction sorbent for the determination of trace pollutants in environmental water," Analytical and Bioanalytical Chemistry, vol. ۳۹۰, pp. ۹۲۹-۹۳۸, ۲۰۰۸.