



Semnan University

Applied Chemistry Today

Journal homepage: <https://chemistry.semnan.ac.ir/>

ISSN: 2981-2437



Research Article

Fast and Sensitive Fluorimetric Detection of Formaldehyde in Detergent Samples using S, N Doped Graphene Quantum Dots

Rahim Mohammad-Rezaei^{*✉}, Masoumeh Ali-Karami, Mahdi Golmohammadpour, Zahra Emami, Hassan Heidari[✉]

Analytical Chemistry Research Laboratory, Faculty of Basic Sciences, Azarbaijan Shahid Madani University, Tabriz, Iran

PAPER INFO

Article history:

Received: 25/Feb/2025

Revised: 26/May/2025

Accepted: 27/May/2025

Keywords:

S, N-GQDs,
Fluorescence,
Detergent,
Formaldehyde.

ABSTRACT

In this paper, a sensitive fluorescence sensor based on nitrogen and sulfur-doped graphene quantum dots (S, N-GQDs) for the formaldehyde detection in detergent samples was reported. The synthesized S, N-GQDs was carefully characterized using transmission electron microscopy (TEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and fluorescence spectroscopy techniques in details. Under the optimized conditions, a linear range of 0.5-1200 $\mu\text{g mL}^{-1}$ and a detection limit of 0.3 $\mu\text{g mL}^{-1}$ were achieved for the formaldehyde detection using the developed fluorimetry method (excitation and emission wavelength were 360 and 440 nm respectively). Important parameters which could be affect the fluorescence quenching such as interaction time between the S, N-GQDs and formaldehyde as well as pH were optimized. According to experimental studies, the decrease of absorption in the presence of formaldehyde is the main reason for the fluorescence quenching of S, N-GQDs. According to experimental results, the developed method represented suitable accuracy and precision for the formaldehyde measurement. This method was successfully applied for the measurement of formaldehyde in detergent samples with acceptable selectivity and sensitivity.

DOI: <https://doi.org/10.22075/CHEM.2025.36792.2349>

© 2025 Semnan University.

This is an open access article under the CC-BY-SA 4.0 license. (<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>)

* Corresponding author: Associate Professor of Analytical Chemistry. E-mail address: r.mohammadrezaei@azaruniv.ac.ir

How to cite this article: Mohammad-Rezaei, R., Ali-Karami, M., Golmohammadpour, M., Emami, Z. & Heidari, H. (2025). Fast and Sensitive Fluorimetric Detection of Formaldehyde in Detergent Samples using S, N Doped Graphene Quantum Dots. *Applied Chemistry Today*, 20(74), 297-312. (in Persian)

اندازه‌گیری سریع و حساس فلوریمتری فرمالدهید در نمونه‌های شوینده با استفاده از

نقاط کوانتومی گرافن آلائیده شده با S و N

رحیم محمدرضائی^{*}، معصومه علی کرمی، مهدی گلمحمدپور، زهرا امامی، حسن حیدری

آزمایشگاه تحقیقاتی شیمی تجزیه، دانشکده علوم پایه، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان، تبریز، ایران

اطلاعات مقاله	چکیده
دریافت مقاله: ۱۴۰۳/۱۲/۰۷ بازنگری مقاله: ۱۴۰۴/۰۳/۰۵ پذیرش مقاله: ۱۴۰۳/۰۳/۰۶	در این مقاله، یک حسگر حساس فلورسانس مبتنی بر نقاط کوانتومی گرافنی آلائیده شده با نیتروژن و گوگرد (S, N-GQDs) برای تشخیص فرمالدهید در شوینده‌ها گزارش شده است. S, N-GQDs سنتز شده با دقت توسط روش‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی (TEM)، طیف‌بینی زیر قرمز تبدیل فوریه (FTIR) و طیف‌بینی فلورسانس مشخصه‌یابی شده است. تحت شرایط بهینه، محدوده خطی ۰/۵-۱۲۰۰ میکروگرم بر میلی‌لیتر و حد تشخیص ۰/۳ میکروگرم بر میلی‌لیتر برای تشخیص فرمالدهید با استفاده از روش فلوریمتری (طول موج تحریک ۳۶۰ نانومتر و طول موج نشری اندازه‌گیری شده در ۴۴۰ نانومتر) به دست آمد. پارامترهای موثر بر میزان خاموش‌سازی فلورسانس مانند زمان اندرکنش میان فرمالدهید و S, N-GQDs و همچنین اثر pH مورد مطالعه قرار گرفتند. بر اساس مطالعات تجربی صورت گرفته، کاهش میزان جذب نور در حضور فرمالدهید عامل اصلی کاهش شدت فلورسانس S, N-GQDs می‌باشد. بر اساس نتایج تجربی، روش توسعه داده شده دارای دقت و صحت مناسبی برای اندازه‌گیری فرمالدهید می‌باشد. این روش با موفقیت برای اندازه‌گیری نمونه‌های فرمالدهید در نمونه‌های شوینده با حساسیت و گرینش‌پذیری مناسبی مورد استفاده قرار گرفت.

DOI: <https://doi.org/10.22075/CHEM.2025.36792.2349>This is an open access article under the CC-BY-SA 4.0 license. (<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>)

۱- مقدمه

فرمالدهید با فرمول شیمیایی CH_2O با وزن مولکولی ۳۰/۰۳ گرم بر مول و بوی تند یک واکنش‌دهنده بی‌رنگ و قابل اشتعال است که در دما و فشار معمولی اتاق به سرعت پلیمریزه می‌شود. فرمالدهید یکی از ترکیبات آلی فرار می‌باشد که به دلیل خاصیت نگهدارندگی و ضدباکتریایی به طور گسترده مورد استفاده قرار می‌گیرد. این ترکیب به عنوان یک ضدعفونی‌کننده قوی برای از بین بردن باکتری‌ها استفاده می‌شود و در تولید پلیمرها، مواد شیمیایی مختلف، رنگ‌ها و مواد شیمیایی منفجره نقش مهمی دارد. فرمالدهید در ایجاد رزین‌های فرمالدهید-اوره و فرمالدهید-ملامین که به طور گسترده‌ای در صنعت استفاده می‌شوند، نقش دارد. همچنین در زمینه پزشکی، به عنوان یک میکروب‌کش و ضدعفونی‌کننده زخم استفاده می‌شود [۱ و ۲]. معمولاً، فرمالدهید به صورت محلول آبی با غلظت ۲۱ درصد به نام فرمالین به صورت تجاری در دسترس است. فرمالدهید می‌تواند عاملی تحریک‌کننده برای ناحیه تنفسی و چشم باشد. همچنین، این ترکیب می‌تواند باعث درماتیت تماسی یا اگزما (خشک شدن و قرمز شدن پوست) شود. علاوه بر این، شواهد کافی برای جهش‌زایی و سرطان‌زایی این ترکیب گزارش شده

است [۴ و ۳]. بنابراین، سازمان بهداشت جهانی^۱ (WHO) ۳۰ دقیقه حداکثر قرارگرفتن در معرض ۰/۰۸ ppm را به عنوان حد مجاز تعیین کرده است، درحالی‌که انستیتوی ملی ایمنی و بهداشت شغلی آمریکا (NIOSH) حداکثر حد مواجهه طولانی‌مدت با فرمالدهید را ۰/۰۱۶ ppm تعیین کرده است [۵]. بنابراین، معرفی روش‌های تجزیه‌ای حساس، سریع، ارزان و کارآمد برای تشخیص فرمالدهید ضروری می‌باشد.

در دهه‌های اخیر، چندین روش تجزیه‌ای برای اندازه‌گیری فرمالدهید گزارش شده است، که این روش‌ها شامل روش‌های الکتروشیمیایی [۶]، کروماتوگرافی گازی [۷]، کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا [۸]، کروماتوگرافی یونی [۹] و طیف‌سنجی نوری هستند [۱۰]. بیشتر این روش‌ها نیازمند دستگاه‌های گران‌قیمت و همچنین آنالیزهای زمان‌بر و پیچیده هستند. همچنین اکثر روش‌های تجزیه‌ای که برای تعیین فرمالدهید استفاده می‌شوند، از معرف‌های خورنده یا سمی استفاده کرده و پسماندهای شیمیایی تولید می‌کنند که خارج از استانداردهای شیمی سبز می‌باشد. اخیراً، استفاده از روش طیف‌سنجی فلورسانس برای اندازه‌گیری فرمالدهید توسط برخی از گروه‌های تحقیقاتی معرفی شده است [۱۱].

نقاط کوانتومی^۲ (QDs) نانوکریستال‌های نیمه هادی هستند که دارای ویژگی‌های نوری و الکترونیکی منحصر به فردی هستند که به نسبت سطح به حجم و پدیده محدودیت کوانتومی وابسته است. یکی از مهمترین ویژگی‌های نقاط کوانتومی، انتشار نور آن‌ها است. علاوه بر این، مزایای نقاط کوانتومی شامل پایداری و تنظیم‌پذیری لومینسانس، بازده کوانتومی بالا، نسبت سیگنال به نویز بالا، حساسیت و دقت بالا، طیف جذب گسترده، طیف انتشار باریک و متقارن، طول عمر لومینسانس طولانی، درخشندگی قابل توجه و پایداری فیزیکی خوب است [۱۲]. نقاط کوانتومی گرافن (GQDs) یک نوع خاص از نقاط کوانتومی می‌باشد که از اتم‌های کربن با اندازه صفحات کوچک تشکیل شده است. امروزه از GQDs به طور گسترده‌ای در شیمی تجزیه و به ویژه روش‌های فلورسانس تجزیه‌ای استفاده می‌شود [۱۳]. همچنین، برای محافظت سطوح فلزی در مقابل اشعه‌ی فرابنفش از پلیمری مانند پلی یورتان آکریلات استفاده می‌شود که دارای مقاومت کمی در برابر اشعه‌ی فرابنفش می‌باشد به منظور تقویت کارایی این پوشش پلیمری از نقاط کوانتومی کربن که منجر به بهبود کارایی پوشش‌های پلیمری می‌شود استفاده شده است [۱۴]. علاوه بر این، از نقاط کوانتومی کربن به منظور بهبود پایداری رنگ‌ها و همچنین از کامپوزیت نقاط کوانتومی کربن با کیتوسان به عنوان عامل ضد میکروب استفاده شده است [۱۵]. برای افزایش کارایی GQDs، می‌توان سطح آنها را با گروه‌های عاملی مختلف عامل‌دار و یا با اتم‌های فعال آلائیده نمود. نقاط کوانتومی آلائیده شده با گوگرد و نیتروژن (S, N-GQDs) از حلقه‌های شش‌ضلعی آروماتیک کربنی تشکیل شده و سطح آن سرشار از الکترون‌های π می‌باشد. زمانی که S, N-GQDs تحت تابش امواج فرابنفش-مرئی قرار می‌گیرد، الکترون‌های π برانگیخته و حفره و الکترون ایجاد می‌شود.

1) World Health Organization
2) Quantum Dots

الکترون‌های تولیدشده در تراز بالا می‌توانند نشر یافته و باعث ایجاد فلورسانس گردند که منشأ فلورسانس آنها به خاطر این موضوع می‌باشد. هر عاملی که از ترکیب شدن حفره و الکترون و آزادسازی انرژی آن به صورت تابشی جلوگیری کند، باعث خاموش‌سازی فلورسانس می‌گردد که نتیجه آن خاموش شدن فرایند نشر S, N-GQDs و کاهش شدت فلورسانس آن خواهد بود [۱۶].

با توجه به مقدمه بیان شده، در این کار پژوهشی اندرکنش فرمالدهید با S, N-GQDs را بررسی و بر اساس اندرکنش بین آنها، اقدام به اندازه‌گیری فرمالدهید در غلظت‌های پایین با استفاده از روش فلوریمتری خواهیم نمود. عوامل موثر بر حساسیت روش فلورسانس بهینه شده و در نهایت کارایی حسگر تهیه شده برای اندازه‌گیری فرمالدهید در انواع شوینده‌ها مورد بررسی قرار می‌گیرد.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد شیمیایی

مواد شیمیایی مورد استفاده در این کار شامل فرمالدهید (CH_2O) ۳۷٪، سدیم هیدروکسید (NaOH)، تیواوره (NH_2CSNH_2) و اسید سیتریک ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$)، بتائین، کوکونات (روغن نارگیل که به منظور تقویت و تغذیه‌ی ریشه‌ی مو به عنوان افزودنی به شامپو اضافه می‌شود)، تگزاپون، اوره، گلیسرین و سدیم کلرید بودند که همگی از شرکت مرک و سیگما-آلدریج خریداری شده‌اند. برای محلول‌سازی از آب دو بار تقطیر استفاده شده است.

۲-۲- دستگاه‌ها و تجهیزات

دستگاه فراصوت (اولتراسونیک) ساخت شرکت SONICA LAB کشور ایتالیا برای پخش نمودن مواد شیمیایی مورد استفاده شد. به منظور اندازه‌گیری pH از دستگاه pH متر شرکت Metrohm سوئیس مدل ۷۴۴ استفاده شد. به‌علاوه از یک دستگاه سانتریفیوژ Ependorf مدل 5810R برای جداسازی فاز ته‌نشین شده استفاده شد. همچنین برای برداشتن حجم خاصی از محلول و مایعات از میکرو سمپلر شرکت Heidolf استفاده شد. به منظور اندازه‌گیری وزن مواد شیمیایی از ترازوی آزمایشگاهی تجزیه‌ای شرکت مدل Sartorius LA 120 S ساخت Germany استفاده شد. دستگاه طیف‌سنج فلورسانس ساخت آمریکا، شرکت Agilent، مدل Cary Eclipse به‌منظور ارائه طیف جذب و نشر فلورسانس استفاده شد. همچنین مطالعات ریخت‌شناسی با استفاده از دستگاه TEM مدل CM-30 ساخت کارخانه فیلیپس صورت گرفته است. طیف بینی زیر قرمز تبدیل فوریه (FTIR) با استفاده از اسپکترومتر FTIR بروکر مدل وکتور ۲۲ (اتلینگن^a، آلمان) با استفاده از قرص‌های پتاسیم بروماید ثبت گردید.

a) Ettlingen

۲-۳- سنتز نقاط کوانتومی گرافن آلائیده شده با نیتروژن و گوگرد (S, N-GQDs)

برای سنتز S, N-GQDs، از تیواوره به عنوان منبع کربن، نیتروژن و گوگرد و از سیتریک اسید به عنوان منبع کربن و همچنین محیط واکنش استفاده شد. برای این منظور مقدار ۰/۵ گرم از تیواوره توزین شده و ۱ گرم از سیتریک اسید به آن اضافه و تا دمای ۱۹۰ درجه سانتیگراد در اوتوکلاو حرارت داده شد. طی این فرآیند، کربونیزاسیون (اتصال اتم‌های کربن به همدیگر) رخ داده و ساختار ورق مانند نقاط کوانتومی ایجاد می‌گردد. در حین فرآیند کربونیزاسیون سیتریک اسید، مولکول‌های تیواوره نیز کربونیزه شده و در یک ساختار همگن، اتم‌های گوگرد و نیتروژن در ساختار محصول قرار می‌گیرند. پس از اتمام فرآیند سنتز، سوسپانسیون بدست آمده در ۱۰ میلی‌لیتر آب دیونیزه رقیق شده و با استفاده از افزودن سدیم هیدروکسید ۰/۱ مولار، pH محصول به ۷ رسانده شد. در نهایت، برای یکنواخت نمودن اندازه ذرات سنتز شده و حذف ورقه‌های بزرگ از محیط، محصول S, N-GQDs در داخل کیسه‌ی دیالیز (۳۵۰۰ Da) قرار داده شده و به مدت ۲۴ ساعت و در دمای محیط تحت دیالیز قرار گرفت. محصول نهایی یک سوسپانسیون قهوه‌ای رنگ است که بعد از سرد شدن در دمای محیط نگهداری شد [۱۶ و ۱۷].

۲-۴- آماده‌سازی نمونه‌ها برای اندازه‌گیری فلورسانس

اندازه‌گیری فرمالدهید (HCHO) با استفاده از طیف‌سنجی فلورسانس و در حضور S, N-GQDs به عنوان حسگر و در حضور و عدم حضور فرمالدهید انجام شد. به بیان ساده، غلظت‌های مختلفی از فرمالدهید به S, N-GQDs با غلظت ۵۰ میلی‌گرم در لیتر اضافه شدند. محلول به مدت ۸ ساعت در دمای ۳۰ درجه سانتی‌گراد برهم کنش داشته باشد. همچنین غلظت فرمالدهید از طریق رابطه خطی (نمودار کالیبراسیون) بین کاهش شدت فلورسانس S, N-GQDs و غلظت فرمالدهید محاسبه گردید.

۲-۵- نمونه‌های واقعی

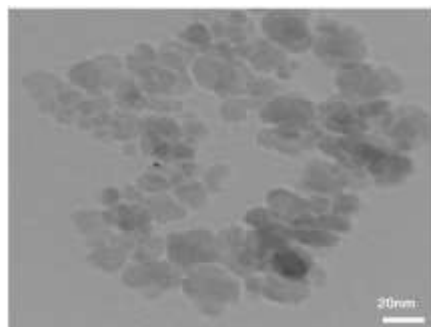
برای ارزیابی قابلیت روش تجزیه‌ای معرفی شده، کارایی آن در اندازه‌گیری نمونه‌های مختلفی از شوینده‌ها بررسی شد. این نمونه‌ها از شرکت تارا صنعت واقع در شهرک صنعتی سلیمی، تبریز خریداری شدند. حجم ۳۳ میلی‌لیتر از هر شوینده با ۲۵۰ میلی‌لیتر آب دوبار تقطیر رقیق‌سازی شد تا غلظت‌های حاصل در محدوده خطی حسگر قرار گیرند.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- مشخصه‌یابی S, N-GQDs سنتز شده

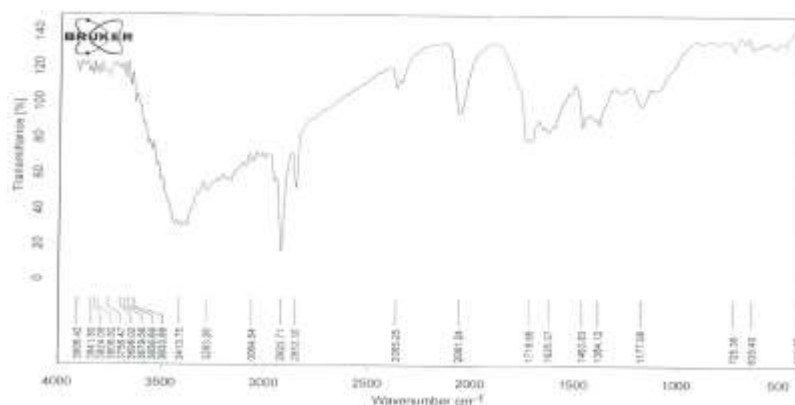
برای ارزیابی ریخت‌شناسی S, N-GQDs از تصویر TEM بهره گرفته شد. همانطور که در شکل (۱) نشان داده شده است، S, N-GQDs نانوذراتی با شکل کروی و اندازه یکنواخت هستند. علاوه بر این، در این تصویر نانورق‌هایی با پراکندگی یکنواخت و اندازه تقریبی ۲۰ نانومتر قابل مشاهده هستند.

جهت بررسی گروه‌های عاملی موجود در سطح S, N-GQDs از روش طیف‌بینی زیر قرمز تبدیل فوریه (FTIR) استفاده شد.



شکل ۱. تصویر TEM نقاط کوانتومی گرافن آلائیده شده با گوگرد و نیتروژن (S, N-GQDs)

شکل ۲ طیف FTIR مربوط به S, N-GQDs را نشان می‌دهد. باند جذبی در طول موج 3283 cm^{-1} به ارتعاشات کششی OH و NH مربوط است. باندهای مشاهده شده در طول موج‌های 2853 cm^{-1} و 1384 cm^{-1} به ترتیب به ارتعاشات کششی CH و C=C در ساختار آروماتیک S, N-GQDs مربوط می‌شوند. باندهای جذبی در 1177 cm^{-1} و 1019 cm^{-1} به ترتیب به ارتعاشات خمشی و کششی C=O اشاره دارند که حضور گروه‌های عاملی حاوی اکسیژن متعدد روی سطح حلقه آروماتیک S, N-GQDs را نشان می‌دهند. علاوه بر این، باندهای جذبی در 2365 cm^{-1} و 1384 cm^{-1} به ارتعاشات کششی SH و CN مربوط می‌شوند که سنتز موفق نقاط کوانتومی گرافن آلائیده شده با نیتروژن و گوگرد را تأیید می‌کند [۱۸].



شکل ۲. طیف FTIR مربوط به S, N-GQDs

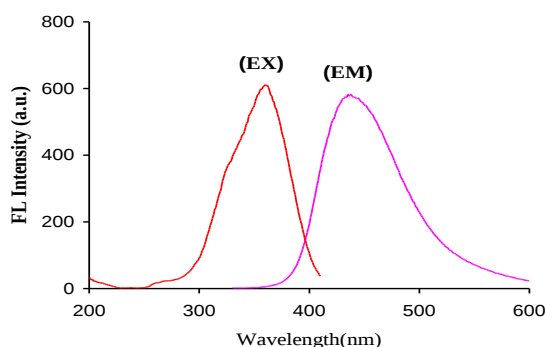
۳-۲- بررسی طیف‌های جذب و فلورسانس نقاط کوانتومی گرافن آلائیده شده با گوگرد و نیتروژن

طیف‌سنجی مرئی-فرابنفش^a و طیف‌سنجی فوتولومینسانس^b دو تکنیک مناسب برای بررسی نقاط کوانتومی S, N-GQDs سنتز شده هستند. شکل (۳) طیف‌های جذبی (Excitation) و نشری (Emission) نقاط کوانتومی S, N-GQDs را نشان می‌دهد که به صورت اختصار با EX و EM نشان داده شده است. وجود نوار پهن در طیف جذبی می‌تواند مربوط به انتقال الکترونی $\pi \rightarrow \pi^*$ پیوندهای C=C و $n \rightarrow \pi^*$ پیوندهای C=O و C-OH در نقاط کوانتومی گرافن باشد. همچنین حضور یک

a) UV-Vis Spectroscopy

b) Photoluminescence Spectroscopy

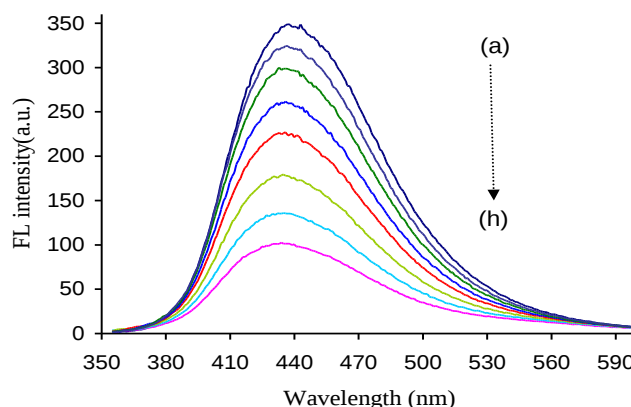
طیف فوتولومینسانس قوی و مشخص در طول موج ۴۴۰ نانومتر، تطابق خوبی با نقاط کوانتومی S,N-GQDs سنتز شده گزارش شده در مطالعات قبلی نشان می‌دهد [۱۹ تا ۲۴].



شکل ۳. طیف‌های جذبی (EX) و نشری (EM) نقاط کوانتومی S, N-GQDs در غلظت ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر، دما ۲۵ درجه سانتیگراد

۳-۳- بررسی طیف‌های فلورسانس نقاط کوانتومی S, N-GQDs در طول موج‌های تحریک مختلف

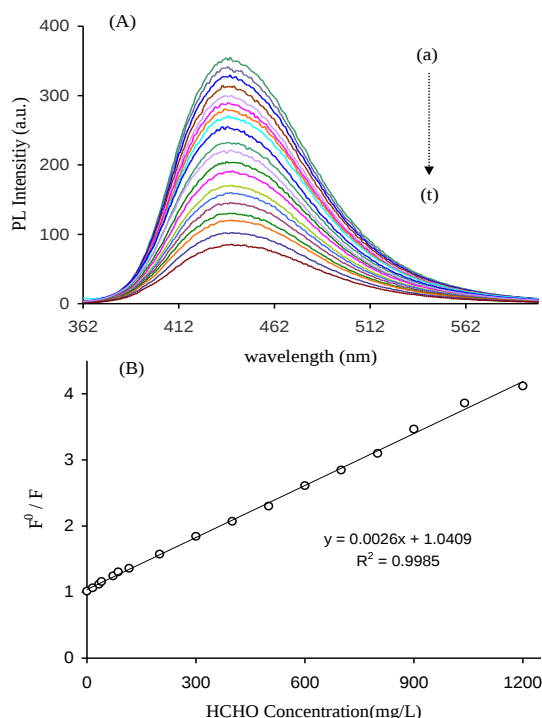
طیف فلورسانس S, N-GQDs در طول موج‌های تحریک مختلف در شکل ۴ نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود، طیف فلورسانس S, N-GQDs یک وابستگی جزئی با طول موج تحریک را نشان می‌دهد. مشابه بیشتر نانوموادشیمیایی مبتنی بر کربن، با افزایش طول موج تحریک، ماکزیمم نوار نشری فلورسانس S, N-GQDs به تدریج به سمت طول موج‌های بلندتر منتقل می‌شود. این ممکن است به دلیل حالت‌های نقص سطحی نزدیک به سطح فرمی نانوموادشیمیایی فلورسانس مبتنی بر کربن باشد [۲۰]. با این حال، همانطور که از شکل (۴) مشاهده می‌شود، ماکزیمم نوار انتشار S, N-GQDs به سختی تحت تأثیر تغییرات در طول موج تحریک قرار می‌گیرد. بر اساس این شکل، وقتی طول موج تحریک از ۳۱۰ نانومتر (طیف نشری a) تا ۳۶۰ نانومتر (طیف نشری b) تغییر می‌کند، طول موج بیشینه نشر S, N-GQDs از ۴۳۷ به ۴۴۰ نانومتر منتقل می‌شود. علاوه بر این، این ویژگی نشان می‌دهد که حتی اگر یک لامپ UV معمولی به عنوان منبع تحریک نور استفاده شود، داده‌های تشخیص دقیقی می‌توان به دست آورد.



شکل ۴. طیف‌های نشری S, N- در غلظت ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر با طول موج‌های تحریک مختلف از (a) ۳۱۰ تا (b) ۳۶۰ نانومتر در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد

۳-۴- بررسی طیف‌های فلورسانس نقاط کوانتومی S,N-GQDs در حضور غلظت‌های مختلف فرمالدهید

به منظور بررسی اندرکنش فرمالدهید با نقاط کوانتومی S,N-GQDs، اقدام به مطالعه طیف‌های فلورسانس S,N-GQDs در حضور غلظت‌های مختلف از فرمالدهید نمودیم. همان‌طور که در شکل ۵ نشان داده شده است، در حضور مقادیر مشخصی از فرمالدهید، شدت فلورسانس S,N-GQDs شروع به کاهش می‌نماید. هر چقدر که غلظت فرمالدهید بیشتر باشد، میزان خاموشی فلورسانس S,N-GQDs نیز بیشتر می‌شود. بنابراین، S,N-GQDs می‌تواند به عنوان حسگر فلورسانس جهت تشخیص فرمالدهید مورد استفاده قرار بگیرد. شکل شماره ۵A طیف‌های فلورسانس S,N-GQDs (۰/۵ میلی‌گرم در میلی‌لیتر) را در حضور غلظت‌های مختلف فرمالدهید از ۰/۵ میکروگرم بر میلی‌لیتر (طیف نشری a) تا ۱۲۰۰ میکروگرم بر میلی‌لیتر (طیف نشری t) را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل ۵B نیز نشان داده شده است، یک وابستگی خطی خوب میان شدت فلورسانس و غلظت فرمالدهید وجود دارد که می‌تواند مبنای تجزیه‌ای برای تشخیص فرمالدهید باشد. بر این اساس، پاسخ حسگر فلورسانس توسعه داده شده، از معادله خط $Y=0.0026x+1.0409$ پیروی نموده و ضریب همبستگی R^2 برابر با ۰/۹۹۸۵ بدست آمد. علاوه بر این، حد تشخیص (LOD) حسگر پیشنهادی ۰/۳ میکروگرم بر میلی‌لیتر (در نسبت سیگنال به نویز ۳) محاسبه گردید. بر اساس تکرار نتایج حاصل از اندازه‌گیری فرمالدئید ($n=3$)، انحراف استاندارد نسبی (%RSD) روش پیشنهادی ۳/۷۱ درصد بدست آمد که مقدار قابل قبولی برای دقت روش پیشنهادی می‌باشد.

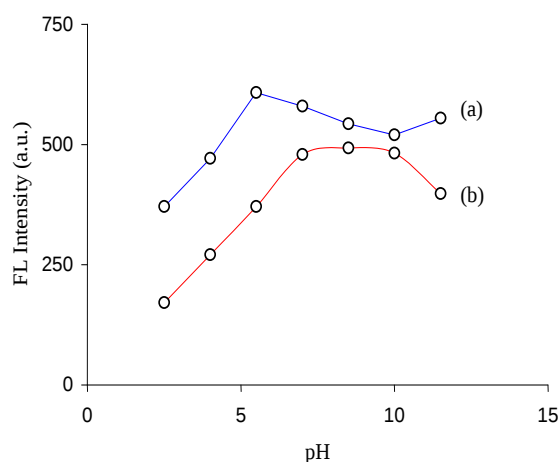


شکل ۵. (A) طیف نشر فلورسانس S,N-GQDs (۵۰ میلی‌گرم در لیتر) در حضور غلظت‌های مختلف فرمالدهید از ۰/۵ میکروگرم بر میلی‌لیتر (طیف نشری a) تا ۱۲۰۰ میکروگرم بر میلی‌لیتر (طیف نشری t) و (B) رابطه خطی بین شدت فلورسانس S,N-GQDs و غلظت فرمالدهید (طول موج تحریک ۳۶۰ نانومتر و طول موج نشری اندازه‌گیری شده در ۴۴۰ نانومتر) در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد

۳-۵- بررسی شرایط بهینه در اندازه‌گیری فرمالدهید به روش فلوریمتری

۳-۵-۱- بررسی اثر pH

به منظور مطالعه تاثیر pH بر روی پاسخ حسگر پیشنهادی جهت تشخیص فرمالدهید، اقدام به رسم طیف‌های فلورسانس S,N-GQDs (۵/۰ میلی گرم در میلی لیتر) در حضور غلظت ثابتی از فرمالدهید (۲۰ میکروگرم بر میلی لیتر) و در pHهای مختلف نمودیم. برای این منظور ابتدا pH نقاط کوانتومی را با افزودن اسیدکلریدریک و سود ۰/۰۱ مولار در مقدار مورد نظر تنظیم نموده و پس از افزودن فرمالدهید و اعمال زمان اندرکنش، ۳ میلی لیتر از مخلوط را به سل فلورسانس انتقال داده و طیف فلورسانس را در طول موج تحریک ۳۶۰ نانومتر رسم نمودیم. شکل ۶ نمودار تغییر شدت فلورسانس S,N-GQDs (طول موج تحریک ۳۶۰ نانومتر) در غیاب (a) و در حضور (b) فرمالدهید و بر حسب pH را برای این مطالعه نشان می‌دهد. در pHهای خیلی اسیدی، به خاطر رقابت پروتون با فرمالدهید، میزان کاهش فلورسانس به طور محسوسی کاهش می‌یابد. به طور کلی، شدت فلورسانس S,N-GQDs در محدوده pHهای ۱۱-۶ پایدار بوده و می‌توان در این محدوده نسبتاً وسیع و بر اساس کاهش شدت فلورسانس اقدام به اندازه‌گیری فرمالدهید نمود. ولی با توجه به اینکه بیشترین میزان خاموش‌سازی در pH=۵ مشاهده می‌شود، لذا در تمامی مطالعات بعدی، این pH به عنوان مقدار بهینه مورد استفاده قرار گرفت.

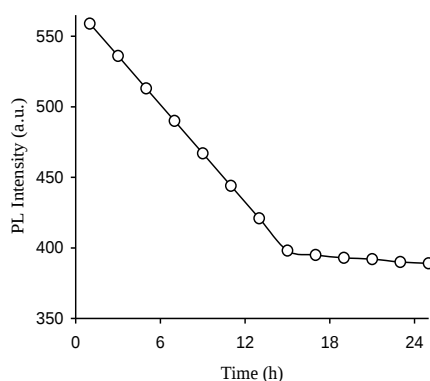


شکل ۶ شدت فلورسانس محلول آبی ۵۰ میلی گرم بر لیتر S,N-GQDs در غیاب (a) و در حضور (b) ۲۰ میکروگرم بر میلی لیتر از فرمالدهید در pHهای مختلف

۳-۵-۲- بررسی اثر زمان اندرکنش میان فرمالدهید و S,N-GQDs

برای ارزیابی تاثیر زمان اندرکنش میان فرمالدهید و S,N-GQDs، اقدام به تغییر شدت فلورسانس S,N-GQDs (۱۰۰ میلی گرم بر لیتر) در حضور فرمالدهید (۲۰ میکروگرم بر میلی لیتر) و در زمان مختلف (۱ تا ۲۵ ساعت) هم زدن و در pH=۵ نمودیم. همان‌طور که از شکل ۷ مشاهده می‌شود، شدت فلورسانس (طول موج تحریک ۳۶۰ نانومتر) با گذشت زمان کاهش یافته و پس از ۱۵ ساعت به حالت ثابت سیده است. به عبارتی دیگر، میزان خاموش‌سازی فلورسانس S,N-GQDs به حداکثر

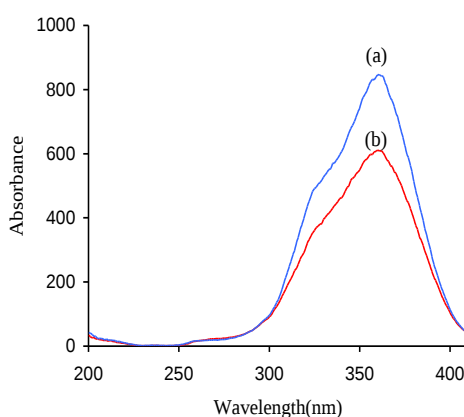
مقدار خود پس از ۱۵ ساعت نموده است. بنابراین، در تمامی آنالیزها، پس از افزودن فرمالدهید به S,N-GQDs، مدت زمان ۱۵ ساعت به عنوان زمان اندرکنش در نظر گرفته شد.



شکل ۷. نمودار پاسخ فلورسانس وابسته به زمان ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر S,N-GQDs نسبت به ۲۰ میکروگرم بر میلی لیتر HCHO در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد و در pH=۵

۳-۶- مطالعات جذب

برای بررسی مکانیسم خاموشی فلورسانس در حضور فرمالدهید [۲۱]، مطالعات طیف‌سنجی UV-Vis برای S,N-GQDs در حضور و عدم حضور فرمالدهید انجام شد. شکل ۸ طیف جذب UV-Vis محلول آبی S,N-GQDs را در عدم حضور (a) و در حضور (b) ۲۰ میکروگرم بر میلی لیتر از فرمالدهید را نشان می‌دهد. بر اساس این مطالعه، شدت نوار جذبی با افزایش غلظت فرمالدهید کاهش می‌یابد. بنابراین می‌توان به این نتیجه رسید که به خاطر کاهش جذب در حضور فرمالدهید، میزان الکترون-های برانگیخته نیز کاهش یافته و در نتیجه شدت فلورسانس کاهش می‌یابد [۲۲-۲۴].

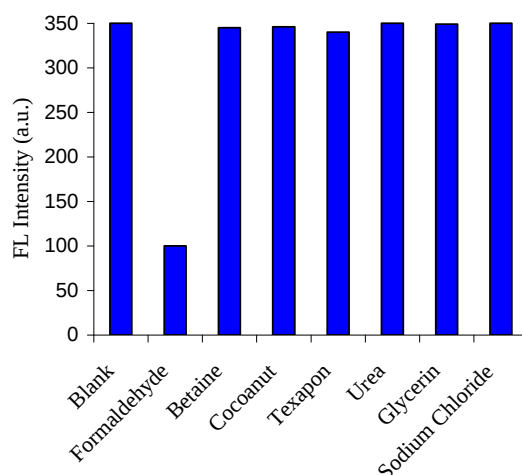


شکل ۸. طیف‌های UV-Vis محلول S,N-GQDs (۵۰ میلی گرم بر لیتر) در حضور (a) و غیاب (b) فرمالدهید با غلظت ۲۰ میکروگرم بر میلی لیتر در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد (طول موج تحریک ۳۶۰ نانومتر)

۳-۷- بررسی اثر گونه‌های تداخلی بر پاسخ نقاط کوانتومی S,N-GQDs و تحلیل یک نمونه واقعی

تاثیر حضور برخی از گونه‌های تداخلی مهم موجود در شوینده‌ها که می‌توانند به عنوان عوامل مزاحم احتمالی در اندازه‌گیری‌ها فرمالدهید تلقی شوند، مورد مطالعه قرار گرفت. مطالعه اثرات مزاحمت با استفاده از تکنیک فلورسانس و در حضور ۲۰۰

میکروگرم بر میلی‌لیتر از فرمالدهید و با حضور گونه‌هایی مانند بتائین، کوکونات، تگزاپون، اوره، گلیسرین و سدیم کلرید، هر کدام با غلظت ۳۰۰ میکروگرم بر میلی‌لیتر انجام شد. همانگونه که در شکل ۹ نشان داده شده است، گونه‌های مزاحم تاثیر معنی‌داری بر روی شدت فلورسانس S,N-GQDs نشان نداده‌اند. بنابراین با اطمینان خوبی می‌توان فرمالدهید را در حضور گونه‌های مزاحم و در انواع شوینده‌ها با استفاده از روش پیشنهادی آنالیز و تعیین غلظت نمود. این مطالعه گزینش‌پذیری مناسب روش پیشنهادی برای اندازه‌گیری فرمالدهید را تایید می‌کند.



شکل ۹. شدت فلورسانس S,N-GQDs در حضور فرمالدهید ($200 \mu\text{g mL}^{-1}$) و برخی مزاحم‌ها با غلظت $300 \mu\text{g mL}^{-1}$ در $\text{pH}=5$

۳-۸- استفاده از روش پیشنهادی در آنالیز فرمالدهید در نمونه‌های مایع ظرف شویی و مایع دستشویی

به منظور اندازه‌گیری فرمالدهید در نمونه‌های شوینده (صد برابر رقیق شده) از روش افزایش استاندارد استفاده گردید. همچنین، صحت روش پیشنهادی با استفاده از روش آلوده کردن (Spike) و از طریق روش افزایش استاندارد مورد مطالعه قرار گرفت. جدول ۱ نشان می‌دهد که روش پیشنهادی قادر به اندازه‌گیری فرمالدهید در نمونه‌های شوینده می‌باشد. همچنین، مقادیر بازیابی نشان می‌دهد که حسگر پیشنهادی دارای صحت بالا و عاری از خطاهای سیستماتیک در تعیین فرمالدهید است.

جدول (۱) اندازه‌گیری فرمالدهید در انواع شوینده‌ها با استفاده از روش خاموش‌سازی شدت فلورسانس S,N-GQDs			
نمونه	افزوده شده ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	محاسبه شده ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	بازیابی (%)
مایع ظرف‌شویی	۰	۴۷۲	-
	۵۰	۵۲۰/۵	۹۷
	۱۰۰	۵۷۴/۵	۱۰۲/۵
مایع دستشویی	۰	۲۷۴	-
	۵۰	۳۲۳/۵	۹۹
	۱۰۰	۳۷۵/۵	۱۰۱/۵

به منظور ارزیابی کارایی روش پیشنهادی با روش‌های تجزیه‌ای قبلی، اقدام به مقایسه‌ی، محدوده خطی و حد تشخیص روش پیشنهادی با برخی از روش‌های دیگر نمودیم. خلاصه این مطالعه در جدول شماره ۲ خلاصه شده است. همانگونه که مشاهده می‌شود، ارقام شایستگی روش پیشنهادی، قابل مقایسه و یا بهتر از روش‌های دیگر می‌باشد که نشان دهنده‌ی کارایی مناسب روش پیشنهادی می‌باشد.

جدول (۲) مقایسه ارقام شایستگی روش پیشنهادی با برخی از روش‌های تجزیه‌ای دیگر

روش	محدوده خطی (mM)	حد تشخیص (mM)	مرجع
ولتامتری چرخه‌ای	۰ - ۱۷/۷	۰/۰۱۵	[۲۵]
ولتامتری چرخه‌ای	۰/۰۰۷۵ - ۰/۰۶۲	۰/۰۰۳۱۵	[۲۶]
کرونوآمپرومتری	۰/۰۶ - ۲۰	۰/۰۲۲	[۲۷]
کرونوآمپرومتری	۰/۰۲ - ۱۱/۵	۰/۰۰۵۸	[۲۸]
فلورسانس	۰ - ۰/۰۸	۰/۰۰۹۳	[۲۹]
فلورسانس	۰/۵ - ۱۲۰۰ $\mu\text{g mL}^{-1}$	۰/۳ $\mu\text{g mL}^{-1}$	کار حاضر

۴- نتیجه‌گیری

در این تحقیق، نقاط کوانتومی گرافن آلائیده شده با نیتروژن و گوگرد سنتز شدند و یک روش اندازه‌گیری حساس برای اندازه‌گیری فرمالدهید بر اساس خاموش‌سازی فلورسانس نقاط کوانتومی سنتز شده طراحی شد. خواص نوری و ساختاری S,N-GQDs سنتز شده با استفاده از جذب UV-Vis، طیف‌سنجی فلورسانس، طیف‌بینی زیر قرمز تبدیل فوری و میکروسکوپ الکترونی عبوری بررسی شد. روش پیشنهادی برای اندازه‌گیری فرمالدهید دارای مزایایی همچون سادگی، انتخاب‌پذیری خوب، محدوده خطی وسیع، حد تشخیص پایین و قابلیت تعیین مقادیر کمی فرمالدهید در شوینده‌های مایع است.

۵- تقدیر و تشکر

نویسندگان مقاله از حمایت‌های دانشگاه شهید مدنی آذربایجان صمیمانه تشکر می‌نمایند. همچنین از شرکت تارا صنعت ایرانیان و دکتر داود مقنی به خاطر حمایت‌های علمی و مساعدت‌های بعمل آمده کمال تشکر را می‌نمایند. مؤلفان هیچ وابستگی یا مشارکت مالی دیگری با هر سازمان یا نهاد با منافع مالی یا درگیری مالی با موضوع یا مطالب مورد بحث در دست نوشته جدا از موارد فاش شده، ندارند.

۶- مراجع

[1] Gopakumar, D. A., Baby, A., Mathew, A., Pai, A. R., Basheer, J., Seantier, B., & George, J. J. (2024). Functional Melamine-Formaldehyde Cross-linked Cellulose Nanofiber Based Aerogels with Excellent Flame Retardancy for Thermal-Acoustic Insulation Applications. *Journal of Polymers and the Environment*, 1-15.

- [2] Wang, H., Wang, H., Xiong, J., Huang, S., & Koutrakis, P. (2022). A rapid and robust method to determine the key parameters of formaldehyde emissions from building and vehicle cabin materials: principle, multi-source application and exposure assessment. *Journal of Hazardous Materials*, 430, 128422.
- [3] Tian, M., Xia, P., Yan, L., Gou, X., Giesy, J. P., Dai, J., & Zhang, X. (2022). Toxicological mechanism of individual susceptibility to formaldehyde-induced respiratory effects. *Environmental Science & Technology*, 56(10), 6511-6524.
- [4] Bernardini, L., Barbosa, E., Charão, M. F., & Brucker, N. (2022). Formaldehyde toxicity reports from in vitro and in vivo studies: a review and updated data. *Drug and chemical toxicology*, 45(3), 972-984.
- [5] Kangarlou, M. B., Fatemi, F., Dehdashti, A., Iravani, H., & Saleh, E. (2023). Occupational health risk assessment of airborne formaldehyde in medical laboratories. *Environmental Science and Pollution Research*, 30(17), 50392-50401.
- [6] Barek, J., Fogg, A. G., Muck, A., and Zima, J. (2001). Polarography and voltammetry at mercury electrodes. *Critical reviews in analytical chemistry*, 31, 291-309.
- [7] Jiang, Y., Liu, Y., Chen, M., and Li, M. (2017). Assessment of formaldehyde pollution based on Weber exponent and perception of people's smell. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 14, 1469-1472.
- [8] Kalanjati, V. P., Prasetiowati, L., and Alimsardjono, H. (2012). The use of lower formalincontaining embalming solution for anatomy cadaver preparation. *Medical Journal of Indonesia*, 21, 203-208.
- [9] Kamyabi, M., and Niazi, S. (2014). Electrochemical detection of trace insulin at polyCo (Phen) 3/CarbonNanotubemodified Electrodes. *Analytica Chimica Acta*, 12, 205-2010.
- [10] Du, H., Zhang, H., Fan, Y., Zheng, Y., Yuan, S., Jia, T. T., ... & Ye, Y. (2023). A novel fluorescent probe for the detection of formaldehyde in real food samples, animal serum samples and gaseous formaldehyde. *Food Chemistry*, 411, 135483.
- [11] Zheng, J. J., Liu, W. C., Lu, F. N., Tang, Y., & Yuan, Z. Q. (2022). Recent progress in fluorescent formaldehyde detection using small molecule probes. *Journal of Analysis and Testing*, 6(2), 204-215.
- [12] Kansara, V., Shukla, R., Flora, S. J. S., Bahadur, P., & Tiwari, S. (2022). Graphene quantum dots: Synthesis, optical properties and navigational applications against cancer. *Materials Today Communications*, 31, 103359.
- [13] Li, G., Liu, Z., Gao, W., & Tang, B. (2023). Recent advancement in graphene quantum dots based fluorescent sensor: Design, construction and bio-medical applications. *Coordination Chemistry Reviews*, 478, 214966.

- [14] Madhi, A., Shirkavand Hadavand, B., Madhi, M. H., & Rahmani, Z. (2024). Fluorescent UV-curable Polyurethane Acrylate Nanocomposite Coatings Strengthened with Carbon Quantum Dots: Preparation and Investigation of UV-blocking and Anti-Corrosive Properties. *Applied Chemistry Today*, 19, 73, 41-54.
- [15] Madhi, A., & Shirkavand Hadavand, B. (2022). Chemical treatment of cotton fabric by eco-friendly carbon quantum dots-chitosan nanocomposites. *Applied Chemistry Today*, 17, 63, 55-66.
- [16] Chaghaghazardi, M., Kashanian, S., Nazari, M., Omidfar, K., Joseph, Y., & Rahimi, P. (2023). Nitrogen and sulfur co-doped carbon quantum dots fluorescence quenching assay for detection of mercury (II). *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 293, 122448.
- [17] Dan, Qu, et al. (2013). Highly luminescent S, N co-doped graphene quantum dots with broad visible absorption bands for visible light photocatalysts. *Nanoscale*, 5, 24, 12272-12277.
- [18] Xie, H., Hou, C., Wang, H., Zhang, Q., & Li, Y. (2017). S, N co-doped graphene quantum dot/TiO₂ composites for efficient photocatalytic hydrogen generation. *Nanoscale research letters*, 12, 1-8.
- [19] Pham, T. N., Trinh, T. H., Nguyen, T. M. H., Phan, X. T., & Le Xuan, H. (2024). Optical Properties of S-doped and S, N Co-doped Graphene Quantum Dots and Application. *VNU Journal of Science: Natural Sciences and Technology*, 40(4).
- [20] Zhang, H., Wang, J., Ji, X., Bao, Y., Han, C., & Sun, G. (2024). Nitrogen and Sulfur Co-Doped Graphene-Quantum-Dot-Based Fluorescent Sensor for Rapid Visual Detection of Water Content in Organic Solvents. *Molecules*, 29(21), 5178.
- [21] Mohammad-Rezaei, R., Razmi, H., & Abdolmohammad-Zadeh, H. (2013). d-penicillamine capped cadmium telluride quantum dots as a novel fluorometric sensor of copper (II). *Luminescence*, 28(4), 503-509.
- [22] Madhi, A. H., & Madhi, A. (2023). Strengthening Effect of Graphene Quantum Dots as UV Blocker for Wood-polyester Nanocomposite Coating. *Organic Chemistry Research*, 9(1), 44-49.
- [23] Madhi, A., & Shirkavand Hadavand, B. (2025). Yellow fluorescent UV-curable epoxy acrylate/VTMS-modified GQDs coatings: study of UV-blocking and viscoelastic properties. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 1-11.
- [24] Madhi, A., Shirkavand Hadavand, B., & Madhi, A. H. (2024). Bio-friendly fluorescent polyvinyl alcohol/gelatin/chitosan hydrogel membranes strengthened by g-C₃N₄/CQDs nanocomposite: Preparation, investigation of UV-absorption, mechanical and rheological properties. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 32(6), 611-620.
- [25] Yi, Q., Niu, F., & Yu, W. (2011). Pd modified TiO₂ electrode for electrochemical oxidation of hydrazine, formaldehyde and glucose. *Thin Solid Films*, 519, 3155-3161.

- [26] Qiaoet, J. and et al. (2013). Synthesis of a palladiumgraphene material and its application for formaldehyde determination. *Analytical Letters*, 46, 1454-1465.
- [27] Wang, Q., Zheng, J., & Zhang, H. (2012). A novel formaldehyde sensor containing AgPd alloy nanoparticles electrodeposited on an ionic liquidchitosan composite film. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 674, 1-6.
- [28] Azizi, S. N., Ghasemi, S., & Amiripour, F. (2016). Nickel/P nanozeolite modified electrode: a new sensor for the detection of formaldehyde. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 227, 1-10.
- [29] Jingzhou, Hou, et al. (2023). Efficient detection of formaldehyde by fluorescence switching sensor based on GSH-CdTe. *Microchemical Journal*, 190, 108647.

