

حسگرهای تشخیص یون‌های فلزی سمی در محیط‌های آبی: وضعیت فعلی و چشم‌اندازهای آینده

حمید شایوسی زاده^۱، آرش باباخانیان^۲

۱ گروه شیمی، واحد کرمانشاه، دانشگاه آزاد اسلامی کرمانشاه، کرمانشاه، ایران

۲ گروه شیمی، واحد کرمانشاه، دانشگاه آزاد اسلامی کرمانشاه، کرمانشاه، ایران

arash.babakhanian@iaau.ac.ir, arash.babakhanian@gmail.com

چکیده

فلزات سمی مانند سرب، کادمیوم، آرسنیک، جیوه و کروم از طریق آلودگی آب، خطرات جدی زیست محیطی و بهداشتی ایجاد می‌کنند. در حالی که تکنیک‌های آزمایشگاهی مرسوم دقت بالایی دارند، اغلب پرهزینه، زمان‌بر و برای نظارت در زمان واقعی مناسب نیستند. پیشرفت‌های اخیر در فناوری‌های حسگر، جایگزین‌های قابل حمل، سریع و مقرون به صرفه‌ای را ارائه می‌دهند. کار حاضر، پیشرفت در حسگرهای الکتروشیمیایی، دستگاه‌های نیمه‌هادی مانند ISFET ها و HEMTs و AlGaIn/GaN و نانومواد را برای نظارت در زمان واقعی و در محل یون‌های فلزی سمی برجسته می‌کند. با این حال، چالش‌ها در دستیابی به پایداری طولانی‌مدت، تکرارپذیری و گزینش پذیری در تجزیه و تحلیل مداوم آب همچنان باقی است. فرصت‌های آینده در ادغام این حسگرها با میکروفلوئیدیک، اتصال اینترنت اشیا و هوش مصنوعی برای تجزیه و تحلیل خودکار داده‌ها، تشخیص‌های پیش‌بینی‌کننده و پلتفرم‌های قابل استقرار میدانی. این بررسی، مروری انتقادی بر فناوری‌ها، چالش‌ها و فرصت‌های فعلی ارائه می‌دهد و مسیرهایی را به سوی سیستم‌های حسگر نسل بعدی برای نظارت مؤثر بر کیفیت آب ترسیم می‌کند.

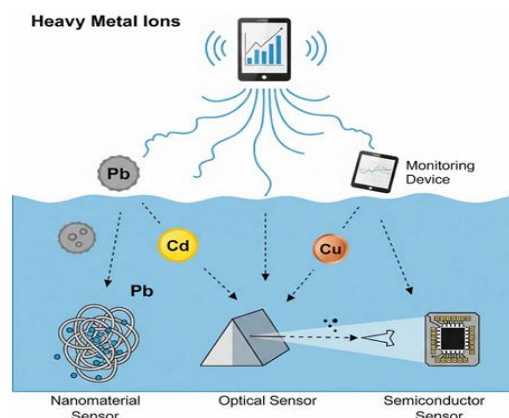
کلمات کلیدی: حسگرهای FET، تشخیص یون فلزی، نیمه‌رساناهای مرکب، حسگرهای بلادرنگ، آب پاک و بهداشت

۱. مقدمه

رشد اقتصادی، امنیت غذایی و سلامت انسان به دسترسی به آب پاک و مطمئن بستگی دارد. با این حال، آلودگی آب به دلیل عملیات معدنی، شیوه‌های کشاورزی سختگیرانه، شهرنشینی و افزایش صنعتی شدن به یک نگرانی جهانی تبدیل شده است. یون‌های فلزات سنگین (HMI)^۱ به دلیل سمیت بالا، پایداری محیطی، مقاومت در برابر تجزیه بیولوژیکی و تمایل شدید به تجمع زیستی در موجودات زنده، یکی از مهمترین آلاینده‌ها در سیستم‌های آبی محسوب می‌شوند. HMI‌هایی مانند سرب (Pb^{+2})، جیوه (Hg^{+2})، کادمیوم (Cd^{+2})، آرسنیک (As^{+3}/As^{+5})، کروم (Cr^{+6}) و نیکل (Ni^{+2}) حتی در غلظت‌های بسیار پایین نیز خطرات جدی برای سلامت انسان ایجاد می‌کنند [۱،۲]. همچنین، آنها در "فهرست اولویت مواد خطرناک" ثبت مواد سمی و بیماری‌ها [۳-۵]، در بین ده ماده خطرناک برتر قرار گرفتند. مصرف طولانی مدت HMI‌ها با چندین مشکل سلامتی، مانند نارسایی کلیه، اختلال عصبی، سرطان و مشکلات رشدی در کودکان مرتبط است. به طور سنتی، تشخیص یون فلزات سنگین به فرآیندهای تحلیلی مبتنی بر آزمایشگاه متکی بوده است. فرآیندهایی مانند طیف‌سنجی جذب اتمی، روش‌های مبتنی بر پلاسمای جفت شده القایی (مانند طیف‌سنجی جرمی و طیف‌سنجی انتشار نوری) و همچنین آنالیز فلورسانس اشعه ایکس. اگرچه این روش‌ها حساسیت، گزینش‌پذیری و دقت بسیار خوبی را ارائه می‌دهند، اما نیاز به ابزار دقیق پیشرفته، کارکنان آموزش دیده، هزینه‌های عملیاتی بالا و مراحل پیچیده آماده‌سازی نمونه، کاربردهای آنها را محدود می‌کند [۲، ۴]. علاوه بر این، ماهیت متمرکز آنها، آنها را برای تجزیه و تحلیل آب فوری، در محل یا غیرمتمرکز، به ویژه در مناطق روستایی یا با منابع محدود، غیرعملی می‌کند. برای پاسخ به این محدودیت‌ها، توجه فزاینده‌ای به سمت توسعه فناوری‌های مبتنی بر حسگرهای کوچک برای تشخیص HMI معطوف شده است. این نوع سیستم‌ها قابلیت حمل، مقرون به صرفه بودن، کاربرپسند بودن و پتانسیل تجزیه و تحلیل پایدار آب را ارائه می‌دهند. در چند دهه اخیر، پیشرفت‌های سریعی در عملکرد حسگرها با پیشرفت در فناوری نانو، علم مواد و تکنیک‌های میکروساخت مشاهده شده است که در شکل ۱ نشان داده شده است. ترکیب مواد نانوساختار مانند گرافن، نانولوله‌های کربنی، نقاط کوانتومی و مواد دوبعدی (D_2) عملکرد حسگر را به طرز چشمگیری افزایش داده است [۶-۹]. این مواد مساحت سطح بزرگ، عملکردهای شیمیایی قابل تنظیم، خواص الکتریکی و

¹ heavy metal ions

نوری عالی و میل ترکیبی بالا به یون‌های فلزی خاص را نشان می‌دهند که آنها را برای کاربردهای حسگر ایده‌آل می‌کند [۷].
 ۱۱، ۸۰.



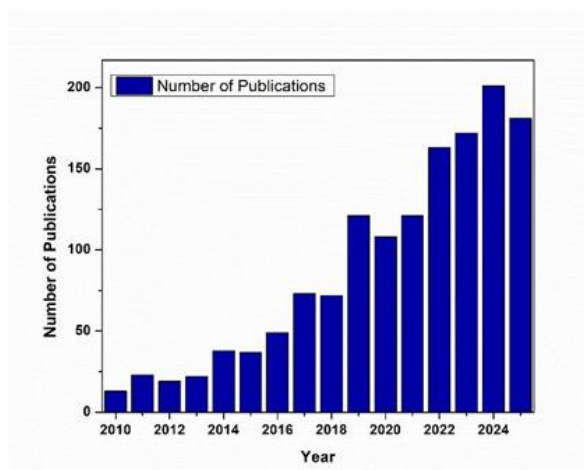
شکل ۱. حسگرهای HMI مینیاتوری برای تشخیص یون‌های فلزی سمی در آب

علاوه بر این، استراتژی‌های عامل‌دارسازی با استفاده از عوامل کیلیت‌ساز، آپتامرها، پلیمرهای قالب‌گیری شده یونی و گیرنده‌های زیستی، گزینش‌پذیری حسگرها را نسبت به یون‌های فلزی هدف بهبود بخشیده‌اند [۱۱]. یکی دیگر از روندهای اصلی در این زمینه، ادغام حسگرها با پلتفرم‌های دیجیتال و فناوری‌های ارتباط بی‌سیم است که منجر به ظهور سیستم‌های حسگر هوشمند و اینترنت اشیا (IoT)^۱ می‌شود [۱۲]. این حسگرهای نسل بعدی می‌توانند داده‌ها را به صورت بلادرنگ به سرورهای ابری یا دستگاه‌های تلفن همراه منتقل کنند و امکان نظارت از راه دور، ثبت داده‌ها و سیستم‌های هشدار اولیه را فراهم کنند. توسعه لوازم الکترونیکی کم‌مصرف، بسترهای انعطاف‌پذیر و سیستم‌های کوچک‌شده، استقرار حسگرهای پوشیدنی و قابل حمل را برای نظارت بر مواجهه محیطی و شخصی نیز تسهیل کرده است [۱۳-۱۶]. این پیشرفت‌ها از طریق انتشارات متعدد در مورد حسگری یون‌های فلزات سنگین، همانطور که در شکل ۲ نشان داده شده است، مستند شده‌اند. با وجود این پیشرفت‌های دلگرم‌کننده، چالش‌های متعددی هنوز باید مورد توجه قرار گیرند. تضمین پایداری بلندمدت، به حداقل رساندن تداخل یون‌های همزیست، بهبود حد تشخیص (DL)^۲ برای سطوح بسیار کم، و توسعه پروتکل‌های استاندارد برای کالیبراسیون و اعتبارسنجی حسگر، مسائل مهمی هستند که باید قبل از پذیرش گسترده این حسگرها حل شوند. علاوه بر این، نیاز به انجام نوآوری‌های در مقیاس آزمایشگاهی به محصولات تجاری از طریق فرآیندهای ساخت مقیاس‌پذیر، بسته‌بندی

¹ Internet of Things

² detection limit

قوی و تجزیه و تحلیل میدانی تحت شرایط مختلف اکولوژیکی وجود دارد. در سال‌های اخیر، چندین مقاله مروری، پیشرفت در تشخیص یون‌های فلزی سمی را با تمرکز بر رویکردهای خاص مانند حسگری الکتروشیمیایی، بیولوژیکی یا نوری مورد بحث قرار داده‌اند [۱۷-۱۹]. با این حال، این بررسی‌ها معمولاً به مکانیسم‌های حسگری یا پلتفرم‌های مواد منحصر به فرد محدود می‌شوند. نوآوری این کار در دیدگاه جامع و چند رشته‌ای آن نهفته است. در اینجا، مقایسه رویکردهای حسگری اصلی، مانند الکتروشیمیایی، مبتنی بر نیمه‌هادی و خازنی، علاوه بر ادغام تجزیه و تحلیل گسترده‌تر در سطح سیستم انجام می‌شود. این شامل نقش چارچوب‌های اینترنت اشیا (IoT)، پردازش داده‌های مبتنی بر یادگیری ماشین و معماری‌های قابل استقرار در میدان می‌شود.



شکل ۲ تعداد مقالات پژوهشی منتشر شده در پانزده سال گذشته

با ترکیب بینش‌های سطح مواد با استراتژی‌های نوظهور ادغام در سطح سیستم، این بررسی با هدف پر کردن شکاف بین توسعه حسگر در مقیاس آزمایشگاهی و کاربردهای دنیای واقعی در مدیریت کیفیت آب انجام شده است. هدف از این بررسی، ارائه یک بررسی کامل و ارزیابی انتقادی از روندها و پیشرفت‌های فعلی در حسگرهای HMI برای نظارت بر کیفیت آب است. در اینجا، انواع فلزات سنگین که معمولاً در منابع آب آلوده یافت می‌شوند و خطرات بهداشتی مرتبط با آنها به طور خلاصه توضیح داده شد. علاوه بر این، بحث در مورد "مکانیسم‌های اساسی حسگری و اصول طراحی پلتفرم‌های مختلف حسگر" انجام شد و پیشرفت‌های اخیر در مواد و معماری دستگاه‌ها برجسته شد. علاوه بر این، تمرکز اصلی بر روی نانومواد، مواد کامپوزیتی و سطوح عامل‌دار برای افزایش عملکرد حسگر است. در ادامه، بررسی نقش نوظهور اینترنت اشیا، یادگیری

ماشین و تجزیه و تحلیل داده‌ها در چارچوب‌های حسگری هوشمند آب انجام خواهد شد. در نهایت، تعیین مشکلات فعلی، شکاف‌های تحقیقاتی و مسیرهای بالقوه پیش رو که می‌تواند منجر به توسعه فناوری‌های حسگری HMI در آینده شود.

۲ منابع و تأثیر آلودگی فلزات سنگین در آب

عناصری با وزن اتمی و چگالی بالا به عنوان فلزات سنگین شناخته می‌شوند. سرب، کادمیوم، جیوه و آرسنیک از جمله فلزاتی هستند که هیچ هدف مفید شناخته شده‌ای ندارند و حتی در مقادیر کم نیز بسیار خطرناک هستند. در مقابل، سایر فلزات، از جمله روی، مس و آهن، در سطوح ناچیز برای فرآیندهای بیولوژیکی ضروری هستند.

۲-۱ منشأ آلودگی فلزات سنگین

عوامل طبیعی و مصنوعی متعددی می‌توانند منجر به آلودگی سیستم‌های آبی با فلزات سنگین شوند. با این حال، فعالیت‌های انسانی در دهه‌های اخیر نقش اصلی را داشته‌اند. یکی از منابع اصلی انسانی، تخلیه پساب‌های صنعتی است. صنایعی مانند آبکاری، ذوب فلزات، باتری‌سازی، رنگریزی پارچه، دباغی چرم، تولید رنگ و الکترونیک اغلب مقادیر قابل توجهی از HMI را به سیستم‌های آبی مجاور، به ویژه در مناطقی با مقررات ضعیف و زیرساخت‌های ناکافی تصفیه فاضلاب، آزاد می‌کنند [۲۰، ۲۱]. فعالیت‌های معدنی، به ویژه معادن روباز و زیرزمینی، منجر به قرار گرفتن در معرض و هوازدگی سنگ‌های غنی از فلز می‌شود که منجر به زهکشی اسیدی معدن می‌شود که فلزات سنگین محلول را به رودخانه‌ها و آب‌های زیرزمینی منتقل می‌کند [۲۲، ۲۳]. مقدار قابل توجهی از آلودگی فلزات سنگین نیز ناشی از فعالیت‌های کشاورزی است. استفاده گسترده از کودهای فسفاته و برخی آفت‌کش‌ها، آرسنیک (As^{+3}/As^{+5})، کادمیوم و سایر بقایای فلزات را وارد خاک می‌کند که متعاقباً از طریق رواناب آبیاری و نفوذ باران به سیستم‌های آب سطحی و زیرسطحی نشت می‌کنند [۲۳، ۲۴]. بخش قابل توجهی از آلودگی فلزات سنگین نیز ناشی از فعالیت‌های کشاورزی است. استفاده گسترده از کودهای فسفاته و برخی آفت‌کش‌ها، آرسنیک (As^{+3}/As^{+5})، کادمیوم و سایر بقایای فلزی را وارد خاک می‌کند که متعاقباً از طریق رواناب آبیاری و نفوذ باران به سیستم‌های آب سطحی و زیرسطحی نشت می‌کنند [۲۳، ۲۴]. شهرنشینی و دفع نامناسب زباله‌های جامد شهری، این مشکل را تشدید می‌کند. فاضلاب تصفیه نشده اغلب حاوی ترکیبی از فلزات سنگین ناشی از مواد شیمیایی خانگی، گازهای خروجی از وسایل نقلیه، نخاله‌های ساختمانی و زباله‌های الکترونیکی دور ریخته شده است [۲۵]. علاوه بر این، فلزات سنگین ممکن است از منابع محیطی مانند رسوب رسوبات معدنی، فوران‌های آتشفشانی و فعالیت‌های زمین گرمایی ناشی شوند که به مرور

زمان فلزات کمیاب را به آب‌ها آزاد می‌کنند [۲۶، ۲۷]. با این حال، اگرچه این فرآیندهای طبیعی معمولاً تدریجی و موضعی هستند، شدت و گسترش جغرافیایی آلودگی ناشی از فعالیت‌های انسانی به سطوح نگران‌کننده‌ای رسیده است که مستلزم استراتژی‌های نظارت و کنترل مؤثر برای حفظ سلامت عمومی و یکپارچگی محیط زیست است.

۲-۲ پیامدهای زیست‌محیطی و بهداشت عمومی ناشی از قرار گرفتن در معرض فلزات سنگین

فلزات سنگین موجود در آب، تهدیدات قابل توجهی را هم برای رفاه پرسنل و هم برای اکوسیستم‌های محیطی ایجاد می‌کنند. به دلیل اثرات مضر، پایداری و تمایل آنها به رسوب و باقی ماندن در سیستم‌های بیولوژیکی [۲۸]. برخلاف بسیاری از آلاینده‌های آلی، فلزات سنگین غیرقابل تجزیه هستند و اغلب در طول زمان در اکوسیستم‌های آبی، رسوبات و موجودات زنده تجمع می‌یابند [۲۹]. این امر منجر به بزرگنمایی زیستی می‌شود، که در آن غلظت HMI با هر مرحله در سلسله مراتب غذایی افزایش می‌یابد و در نهایت به سطوح سمی در سطح بالای سلسله مراتب غذایی، از جمله انسان‌ها، می‌رسد. اکوسیستم‌های آبی به ویژه آسیب‌پذیر هستند. حتی غلظت‌های پایین فلزات سنگین می‌تواند عملکردهای متابولیکی، تولید مثلی و عصبی گونه‌های آبی را مختل کند [۳۰، ۳۱]. برای مثال، کادمیوم و جیوه می‌توانند رشد و موفقیت تولید مثلی ماهی‌ها را مختل کنند، در حالی که سرب بر سیستم عصبی بی‌مهرگان آبی تأثیر می‌گذارد [۳۰، ۳۲]. این اختلالات می‌توانند تنوع زیستی و بهره‌وری اکوسیستم‌های آب شیرین را تغییر دهند و منجر به عدم تعادل اکولوژیکی طولانی مدت شوند. از دیدگاه سلامت انسان، مصرف غذا و آب آشامیدنی آلوده به عنوان مسیر غالب برای قرار گرفتن در معرض فلزات سنگین عمل می‌کند. این امر با اختلالات حاد و مزمن سلامت جامع مرتبط است. به عنوان مثال، Pb^{+2} یک نوروٹوکسین قوی است که بر رشد شناختی در کودکان تأثیر می‌گذارد و می‌تواند منجر به مشکلات رفتاری، کم‌خونی و آسیب کلیوی در بزرگسالان شود [۳۳، ۳۲]. کادمیوم (Cd^{+2}) تمایل به تجمع در کلیه‌ها و سیستم اسکلتی دارد و منجر به اختلال در عملکرد کلیه و از بین رفتن مواد معدنی اسکلتی می‌شود، در حالی که به عنوان یک ماده سرطان‌زای شناخته شده برای انسان نیز طبقه‌بندی می‌شود [۳۴]. آرسنیک (As^{+3}/As^{+5}) یکی از خطرناک‌ترین آلاینده‌ها، به ویژه در آب‌های زیرزمینی است و با قرار گرفتن طولانی مدت در معرض آن با ضایعات پوستی، مشکلات تنفسی، بیماری‌های قلبی عروقی و چندین نوع سرطان مرتبط بوده است [۳۵]. جیوه (Hg^{+2})، به ویژه در شکل متیله شده آن، از سد خونی-مغزی عبور می‌کند و می‌تواند باعث اختلالات شدید عصبی و رشدی شود [۳۶، ۳۷]. کروم، به ویژه در شکل شش ظرفیتی آن (Cr^{+6})، بسیار سمی و سرطان‌زا است و بر کبد، کلیه‌ها و سیستم تنفسی تأثیر می‌گذارد [۴]. با توجه به پیامدهای شدید سلامتی آنها، آلودگی آب آشامیدنی توسط فلزات

سنگین یک مسئله جدی در سراسر جهان است. جدول ۱ منابع و تأثیرات بهداشتی یون‌های مختلف فلزات سنگین بر سلامت انسان را خلاصه می‌کند.

جدول ۱ منابع و تأثیر HMIها بر سلامت انسان

Heavy Metal ions	Sources	Health impact	Reference
Lead (Pb²⁺)	Industrial discharge, batteries, paints, mining, plumbing	Neurotoxicity, developmental delays in children, and kidney damage	[38-41]
Cadmium (Cd²⁺)	Fertilizers, mining, electroplating, and industrial waste	Kidney damage, bone demineralization, carcinogenic effects	[42-45]
Arsenic (As³⁺/As⁵⁺)	Pesticides, mining, groundwater contamination	Cancer, skin, and cardiovascular diseases	[46-49]
Mercury (Hg²⁺)	Coal combustion, gold mining, and industrial effluents	Neurotoxicity, kidney damage, and developmental disorders	[50-53]
Chromium (Cr⁶⁺)	Leather tanning, electroplating, dye manufacturing	Respiratory problems, skin irritation, carcinogenicity	[54, 55]
Copper (Cu²⁺)	Mining, agriculture, plumbing, and electrical wiring	Liver and kidney damage, gastrointestinal distress	[56, 57]
Zinc (Zn²⁺)	Galvanising, mining, and industrial effluents	Nausea, vomiting, stomach cramps (high exposure)	[58-60]

برای کاهش اثرات نامطلوب آلودگی HMIها در آب آشامیدنی، آژانس‌های مختلف بین‌المللی و ملی، استانداردهای نظارتی سختگیرانه‌ای را بر اساس شواهد علمی و ملاحظات بهداشت عمومی تدوین کرده‌اند. جدول ۲، محدودیت‌های غلظت استاندارد یون‌های فلزات سنگین در آب را که توسط سازمان‌های نظارتی مختلف مشخص شده است، خلاصه می‌کند [۴، ۶۲]. این دستورالعمل‌ها برای تضمین ایمنی آب حیاتی هستند و توسط دولت‌ها و مقامات آب برای ارزیابی و تصفیه منابع آلوده استفاده می‌شوند.

سازمان بهداشت جهانی (WHO) مقادیر راهنمای پذیرفته‌شده جهانی را ارائه می‌دهد که به عنوان معیاری برای بسیاری از کشورها، به ویژه در مناطقی با سیستم‌های نظارتی در حال توسعه، عمل می‌کند [۵]. طبق قانون آب آشامیدنی سالم، US-EPA حداکثر سطح آلاینده (MCL) را که از نظر قانونی الزام‌آور است، برای کنترل وجود فلزات خطرناک در منابع آب آشامیدنی، با در نظر گرفتن خطرات سلامتی و امکان‌سنجی تصفیه، تعریف کرده است [۵]. در هند، اداره استانداردهای هند (BIS) محدودیت‌های مجاز را از طریق IS 10500:2012 برای اطمینان از کیفیت آب آشامیدنی و محافظت از سلامت انسان تعیین می‌کند [۶۱]. علیرغم تغییرات جزئی به دلیل شرایط محیطی منطقه‌ای، سطوح مواجهه صنعتی و قابلیت‌های اجتماعی-اقتصادی، این چارچوب‌های نظارتی با هدف به حداقل رساندن مواجهه انسان با یون‌های فلزی سمی خطرناک تدوین شده‌اند. در نظر گرفتن این محدودیت‌ها برای مدیریت پایدار منابع آب، حفاظت از سلامت عمومی و اجرای فناوری‌های مؤثر نظارت بر کیفیت آب ضروری است.

۳. مکانیسم سمیت یون‌های فلزات سنگین

قرار گرفتن در معرض HMI های سمی می‌تواند از طریق مکانیسم‌های متعدد به هم پیوسته، آسیب‌های بیولوژیکی شدیدی ایجاد کند. یکی از ویژگی‌های اصلی سمیت آنها، القای گونه‌های فعال اکسیژن (^1ROS) است که بر آرایش آنتی‌اکسیدانی سلولی غلبه می‌کند و منجر به استرس اکسیداتیو می‌شود. ROS به مولکول‌های زیستی، از جمله لیپیدها، پروتئین‌ها و DNA آسیب می‌رساند و عملکردهای میتوکندری و شبکه آندوپلاسمی را مختل کرده و مسیرهای سیگنالینگ سلولی را مختل می‌کند [۶۳]. HMI ها همچنین با تقلید و جابجایی کوفاکتورهای حیاتی مانند Ca^{+2} ، Zn^{+2} یا Mg^{+2} ، هموستاز فلزات ضروری را مختل می‌کنند و منجر به مهار آنزیمی و فرآیندهای متابولیکی می‌شوند [۶۴]. به عنوان مثال، سرب، آنزیم‌هایی مانند δ -آمینولائولینیک اسید دهیدراتاز و فروکلاتاز را مهار می‌کند و باعث کم‌خونی و سمیت عصبی می‌شود [۶۳]. کادمیوم به عنوان یک مولد ROS و به عنوان یک مختل کننده پروتئین‌های غنی از سولفیدریل عمل می‌کند، عملکردهای آنزیمی را به خطر می‌اندازد و آپوپتوز را تحریک می‌کند [۶۵، ۶۶]. این اثرات به طور تجمعی منجر به آسیب اختصاصی اندام، سمیت عصبی Pb^{+2} ، سمیت کلیوی (Cd^{+2})، سمیت کبدی (As^{+3}) می‌شوند، در حالی که در خطرات طولانی مدت از جمله التهاب، سرطان‌زایی و مرگ سلولی نیز نقش دارند [۴۶، ۴۷، ۶۷]. از آنجایی که این مکانیسم‌ها اغلب برگشت‌ناپذیر هستند، تشخیص زودهنگام سطوح ناچیز HMI های سمی برای پیشگیری از آسیب به سلامت انسان حیاتی است.

جدول ۲ دستورالعمل‌های استاندارد برای غلظت‌های حد بالای یون‌های فلزات سنگین در آب [۴، ۶۲]

Heavy Metals	WHO Guidelines in ($\mu\text{g/L}$)	EPA (USA) Guidelines in ($\mu\text{g/L}$)	BIS (India) Limit in ($\mu\text{g/L}$)
Lead (Pb)	10	15	10
Arsenic (As)	10	10	10
Cadmium (Cd)	3	5	3
Mercury (Hg)	6	2	1
Chromium (Cr)	50	100	50

۴. روش مرسوم برای تشخیص یون فلزات سنگین

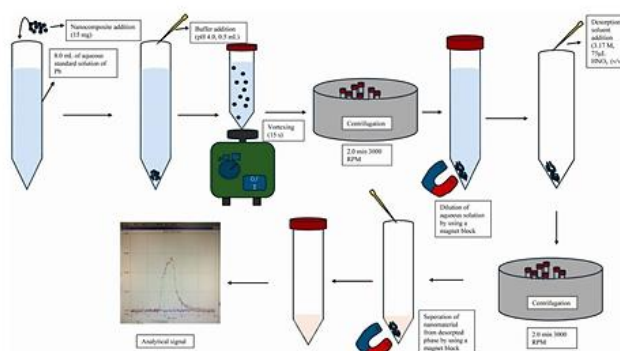
قبل از ظهور فناوری‌های قابل حمل و مبتنی بر حسگر، تشخیص و تعیین مقدار HMI ها در آب عمدتاً به تکنیک‌های تحلیلی جالافتاده متکی بود.

¹ reactive oxygen species

روش‌های سنتی برای تشخیص HMI ها عمدتاً وابسته به آزمایشگاه هستند و به ابزار دقیق پیچیده‌ای نیاز دارند. در حالی که آنها دقیق و درست هستند، هزینه، پیچیدگی و ماهیت زمان‌بر آنها، استفاده از آنها را در کاربردهای میدانی یا بلادرنگ محدود می‌کند. این روش‌های مرسوم معمولاً شامل طیف‌سنجی جذب اتمی (AAS)، طیف‌سنجی نشر نوری پلاسمای جفت‌شده القایی (ICP-OES)، طیف‌سنجی جرمی پلاسمای جفت‌شده القایی (ICP-MS) و طیف‌سنجی فلورسانس اشعه ایکس (XRF) برای تشخیص HMI ها هستند [۶۸-۷۱]. این تکنیک‌ها برای شناسایی و تعیین مقدار یون‌های فلزی با حساسیت و گزینش‌پذیری بالا، به اصول پیچیده‌ای مانند جذب اتمی، نشر یون و تشخیص جرم به بار متکی هستند. آنها می‌توانند ماتریس‌های پیچیده را مدیریت کنند و به طور خاص در تجزیه و تحلیل چند عنصری مؤثر هستند، که آنها را به ابزارهای ضروری برای رعایت مقررات، ملاحظات زیست‌محیطی و تحقیقات بهداشت عمومی تبدیل می‌کند.

۱-۴ طیف‌سنجی جذب اتمی (AAS)

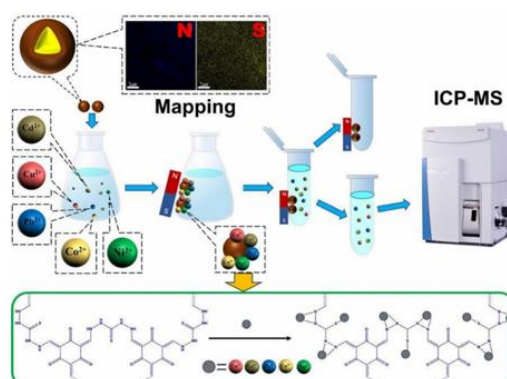
AAS به طور گسترده برای تعیین سطح ردیابی HMI ها مانند Cd, Pb و Hg، با تشخیص در محدوده ppb، استفاده می‌شود. این روش با تعیین کمی جذب طول موج‌های مشخصه نور توسط اتم‌های فلز آزاد در فاز بخار عمل می‌کند، جایی که شدت جذب با غلظت یون مرتبط است. به عنوان مثال، کورکماز و همکارانش از نانوذرات ZnO@Fe₃O₄ برای استخراج فاز جامد مغناطیسی استفاده کردند و امکان تشخیص Pb⁺² و Cd⁺² را در ۲.۳۶ میکروگرم در لیتر فراهم کردند [۷۳]. به طور مشابه، زیتینسی و همکارانش نانوکامپوزیت‌های NiMn₂O₄@Fe₃O₄ را در استخراج فاز جامد پراکنده برای تجزیه و تحلیل سرب در چای نعنای به کار بردند و به DLهای پایین‌تر با دقت بالا دست یافتند [۷۲]. این فرآیند در شکل ۳ نشان داده شده است. این مثال‌ها، هم‌افزایی رو به رشد بین نانومواد و AAS را برای تجزیه و تحلیل حساس و سازگار با محیط زیست برجسته می‌کنند. با وجود ویژگی بالا و هزینه نسبتاً کمتر در مقایسه با روش‌های پیشرفته، AAS نیاز به پیش‌تیمار نمونه، عملیات ماهرانه دارد و عموماً محدود به تجزیه و تحلیل تک عنصری است که مناسب بودن آن را برای کاربردهای با توان عملیاتی بالا یا از راه دور کاهش می‌دهد.



شکل ۳. فرآیند طیف‌سنجی جذب اتمی برای تشخیص یون‌های سرب [۷۲].

۲.۴ طیف‌سنجی نشر نوری پلاسمای جفت‌شده القایی (ICP-OES) و طیف‌سنجی جرمی پلاسمای جفت‌شده القایی (ICP-MS)

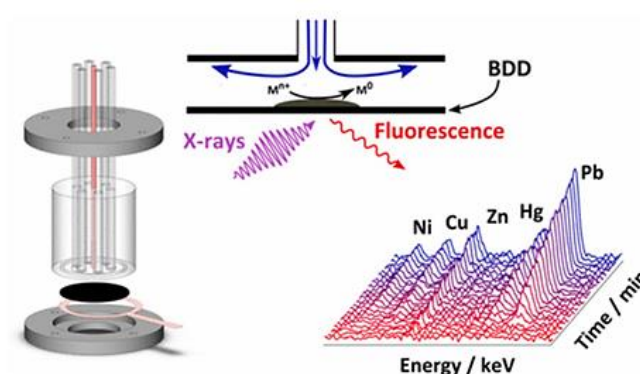
ICP-OES و ICP-MS روش‌های استاندارد برای تشخیص چند عنصری هستند. در ICP-OES، اتم‌ها و یون‌های برانگیخته شده در پلازما، تابش را در طول موج‌های خاص منتشر می‌کنند و امکان تعیین همزمان چند فلز را فراهم می‌کنند. به عنوان مثال، Saba و همکارانش از ICP-OES برای ارزیابی سطح آرسنیک و کادمیوم ادرار استفاده کردند و میزان مواجهه با دیابت و اختلال نشانگر زیستی را مرتبط دانستند [۷۴]. Smirnova و همکارانش در یک سیستم استخراج دو فاز آبی یکپارچه با ICP-OES به حساسیت بهبود یافته‌ای دست یافتند و به DL برابر با ۰.۰۱۲ میکروگرم در لیتر و ضریب پیش تغلیظ ۱۵۰ برابر دست یافتند [۷۵]. ICP-MS با اندازه‌گیری نسبت جرم به بار، این قابلیت‌ها را گسترش می‌دهد و تشخیص فوق ردیابی و تجزیه و تحلیل ایزوتوپی را ارائه می‌دهد. گائو و همکارانش یک چارچوب آلی کووالانسی مغناطیسی هسته-پوسته اصلاح‌شده با گروه‌های تیون و آمین را برای استخراج انتخابی فلزات سمی قبل از تجزیه و تحلیل ICP-MS توسعه دادند. این چارچوب ظرفیت جذب بالا و تحمل قوی در ماتریس‌های پیچیده مانند داروهای گیاهی را فراهم می‌کند. رویکرد حسگری در شکل ۴ [۷۶] نشان داده شده است. این مطالعات دقت بسیار خوبی را نشان دادند و تغییرات منطقه‌ای در غلظت یون‌های فلزی مربوط به سازندهای زمین‌شناسی را آشکار کردند. با این حال، هزینه بالای ابزار دقیق، پیچیدگی عملیاتی، نیاز به شرایط آزمایشگاهی تمیز و وابستگی به پرسنل آموزش‌دیده، دسترسی و قابلیت استفاده میدانی آنها را به طور قابل توجهی محدود می‌کند.



شکل ۴. رویکرد حسگری برای تشخیص HMI های چندگانه در سطح ردیابی با استفاده از ICP-MS [۷۶].

۳-۴ فلورسانس اشعه ایکس (XRF)

XRF یک روش غیر مخرب برای تشخیص HMI در ماتریس‌های جامد و مایع ارائه می‌دهد. هنگامی که نمونه‌ها با اشعه ایکس تابش داده می‌شوند، تابش ثانویه مشخصه را منتشر می‌کنند که امکان شناسایی فلز را فراهم می‌کند. اونیل و همکارانش XRF الکتروشیمیایی درجا (EC-XRF) را توسعه دادند که امکان تشخیص مستقیم چندین HMI با DL تا ۹۹ نانومتر برای Pb^{+2} را فراهم می‌کند، همانطور که در شکل ۵ نشان داده شده است [۷۷].



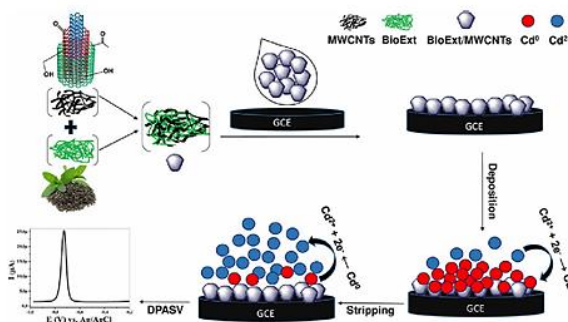
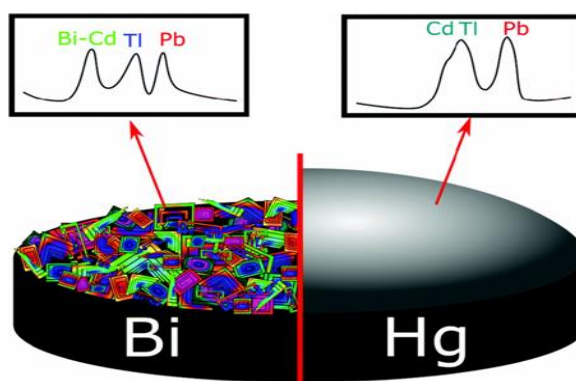
شکل ۵. چیدمان آزمایش و اصول کار EC-XRF درجا: شماتیک سلول الکتروشیمیایی جت دیواری، حالت عملیاتی و تشخیص بلادرنگ رسوب الکتریکی ۱۰ میکرومولار Pb^{+2} روی یک الکترود BDD با استفاده از EC-XRF [۷۷].

به طور مشابه، هاتون و همکارانش حساسیت XRF را از طریق پیش تغلیظ الکتروشیمیایی روی الکترودهای الماس آلائیده شده با بور بهبود بخشیدند و به تشخیص زیر ppb برای Pb^{+2} و Cu^{+2} رسیدند [۷۸]. لیو و همکارانش همچنین گزارش

دادند که XRF با پراکندگی انرژی بهبود یافته با نانوکامپوزیت‌های سپیولیت آبی پروس برای تشخیص $Tl(I)$ به DL 0.057 میکروگرم در لیتر و گزینش‌پذیری عالی در نمونه‌های آب واقعی دست یافته است [۷۹]. در حالی که سیستم‌های XRF قابل حمل وجود دارند، حساسیت آنها برای نمونه‌های آبی هنوز به طور کلی کمتر از AAS یا ICP-MS است و نتایج می‌توانند تحت تأثیر تداخل‌ها قرار گیرند.

۴-۴ تکنیک‌های الکتروشیمیایی

فرآیندهای الکتروشیمیایی فرآیندهای بسیار حساس، اقتصادی و قابل حمل برای سنجش HMI هستند. این روش‌ها بر رفتار اکسایش-کاهش یون‌های فلزی در سطوح الکتروکاتدی هستند و شامل انواع استراتژی‌های تحلیلی مانند ولتامتری آنودی عاری‌سازی (ASV)، ولتامتری چرخه‌ای (CV)، ولتامتری موج مربعی (SWV)، ولتامتری پالس تفاضلی (DPV) و طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) [۷۰] می‌باشند. ASV به دلیل قابلیت حمل و هزینه نسبتاً پایین آن، اهمیت ویژه‌ای دارد [۸۰]. ASV شامل دو مرحله متوالی است: رسوب الکتروکاتدی و انحلال الکتروکاتدی [۸۱]. در طول رسوب الکتروکاتدی، یک بایاس منفی، یون‌های فلزات سنگین را کاهش می‌دهد و آنها را به عنوان فلز روی سطح الکتروکاتدی رسوب می‌دهد و پیش تغلیظ را ممکن می‌سازد [۸۲] و در مرحله انحلال الکتروکاتدی، فلزات انباشته شده را اکسید می‌کند و آنها را به عنوان یون آزاد می‌کند. پیک‌های آنودی حاصل، هم شناسایی کیفی (پتانسیل اکسیداسیون) و هم تعیین کمی (شدت جریان) HMI را فراهم می‌کنند. یک مکانیسم معمول از تعامل یونی برای تشخیص HMI توسط Y. Yang و همکارانش در مراحل برای برهمکنش یونی در سطوح نشان داده شده است [۸۳]. تشخیص همزمان چندین یون امکان‌پذیر است، اگرچه عملکرد به جنس الکتروکاتدی، غلظت فلز و میزان رسوب بستگی دارد. شکل ۶ نشان می‌دهد که چگونه بیسموت (Bi) می‌تواند برای فلزات خاص رفتاری مشابه جیوه (Hg) داشته باشد، در حالی که با سایر فلزات نیز ترکیبات بین فلزی تشکیل می‌دهد. یک مثال خوب، برهمکنش آن با کادمیوم (Cd) است. بیسموت با کادمیوم برهمکنش می‌کند تا یک ترکیب بین فلزی تولید کند و باعث شود پیک حذف کادمیوم به سمت پتانسیل منفی‌تری تغییر کند و در نتیجه جداسازی آن از تالیم امکان‌پذیر شود.



شکل ۶. مقایسه ولتاموگرام‌های لایه‌نشانی برای مخلوطی از یون‌های سرب، کادمیوم و تلوریم با استفاده از الکترودهای لایه نازک بیسموت و جیوه. اندازه‌گیری‌ها در بافر استات (pH 4.5) انجام شد.

با لایه‌های الکترودی که در محلول‌های حاوی Bi یا Hg تشکیل شده‌اند. از [۸۰] با اجازه از سیگنال (Tl) انجمن سلطنتی شیمی [۸۰] بازتولید شده است. تداخل ناشی از سایر فلزات را می‌توان با استفاده از رزین‌های تبادل یونی یا افزودنی‌ها به حداقل رساند. این امر هنگام تشخیص فلزاتی مانند As [۸۴] مفید است. در برخی موارد، افزودنی‌های شیمیایی مانند فروسیانید برای اتصال فلزات مزاحم معرفی می‌شوند. به عنوان مثال، فروسیانید می‌تواند یک کمپلکس پایدار با Cu تشکیل دهد و از تداخل آن با پیک‌های Cd و Pb جلوگیری کند، اگرچه این بدان معناست که Cu را نمی‌توان کمی کرد [۸۵، ۸۰]. تکنیک‌های پالسی مانند DPV و SWV در مقایسه با ولتامتری روبشی خطی، وضوح را بهبود بخشیده و محدودیت‌های تشخیص را کاهش می‌دهند. H. Jin و همکارانش تشخیص جیوه فوق حساس را با استفاده از یک الکتروود اصلاح‌شده با

نانوصفحات PdNPs/g-C₃N₄ با DL 0.009 میکروگرم در لیتر نشان دادند. حساسیت و گزینش‌پذیری بهبود یافته به دلیل نسبت سطح به حجم بالا و ویژگی‌های انتقال الکترون برتر ارائه شده توسط PdNPs مشاهده می‌شود [۸۶]. T. Xu و همکارانش توسعه یک دستگاه الکتروشیمیایی برای سنجش یون‌های با استفاده از نانوذرات پلی پیرول (PPy NPs) پراکنده شده با کیتوزان و لیگنوسولفونات اصلاح‌شده با آمونیوم چهارتایی را گزارش کردند [۸۷]. در اینجا، گزینش‌پذیری استثنایی با عملکرد پایدار حفظ شده در طول یک ماه حاصل شد که برای پایش Pb^{+2} در نمونه‌های فاضلاب مؤثر است [۸۷]. Incebay و همکارانش یک حسگر الکتروشیمیایی سبز با استفاده از عصاره چای سبز و MWCNT‌ها برای حسگری یون کادمیوم از طریق DPASV توسعه دادند. GCE اصلاح‌شده با Bio Ext/MWCNT‌ها با موفقیت در نمونه‌های آب واقعی با نتایج قابل مقایسه با ICP-MS [۸۸] اعمال شده است.

5. نتیجه‌گیری

آلودگی فلزات سنگین در آب همچنان یک چالش مداوم در حوزه سلامت عمومی و محیط زیست است و تقاضای فوری برای فناوری‌های تشخیص سریع، حساس و قابل حمل را برجسته می‌کند. این بررسی بر پیشرفت قابل توجه حاصل شده در طول دهه گذشته در گذار از روش‌های آزمایشگاهی مرسوم به سمت پلتفرم‌های حسگر هوشمند و کوچک‌شده که از نانوساختارها، ترکیبات نیمه‌هادی و مواد هیبریدی استفاده می‌کنند، تأکید دارد. یافته‌های کلیدی نشان می‌دهد که در حالی که ISFET‌ها، HEMT‌های AlGaIn/GaN و FET‌های مبتنی بر نانومواد دوبعدی به محدودیت‌های تشخیص بسیار پایینی دست می‌یابند، سرعت تشخیص، قابلیت حمل و حساسیت را به طور قابل توجهی بهبود بخشیده و راه را برای نظارت در محل هموار می‌کنند. با این حال، چالش‌های مربوط به پایداری بلندمدت، گزینش‌پذیری در ماتریس‌های پیچیده و ساخت مقیاس‌پذیر همچنان حل نشده باقی مانده است. حسگرهای انعطاف‌پذیر و پوشیدنی پتانسیل بالایی برای استقرار میدانی نشان می‌دهند، اما نیاز به بهبود در استحکام و اعتبارسنجی نظارتی دارند. پرداختن به این شکاف‌ها نیازمند تحقیقات متمرکز بر روی مواد حسگر چندمنظوره، معماری‌های قوی دستگاه برای استقرار طولانی‌مدت و پروتکل‌های کالیبراسیون استاندارد است. پیش‌بینی می‌شود که پیشرفت‌های آینده از طریق ادغام با اینترنت اشیا برای انتقال داده‌های بلادرنگ، تجزیه و تحلیل مبتنی بر هوش مصنوعی برای نظارت پیش‌بینی‌کننده و پیاده‌سازی بسترهای پایدار و انعطاف‌پذیر و نانومواد سبز برای افزایش عملکرد و سازگاری با محیط زیست، محقق شود. با غلبه بر موانع موجود و بهره‌گیری از این مسیرهای نوظهور، پلتفرم‌های حسگر نسل

بعدی می‌توانند با تسریع پیشرفت به سمت هدف توسعه پایدار و تضمین دسترسی جهانی به آب سالم و تمیز، نظارت بر کیفیت آب را متحول کنند.

References

1. Ding Q, Li C, Wang H, Xu C, Kuang H. Electrochemical detection of heavy metal ions in water. *Chem Commun.* 2021;57(59):7215–31.
2. Nigam A, Bhat TN, Bhati VS, Dolmanan SB, Tripathy S, Kumar M. MPA-GSH functionalized AlGaIn/GaN high-electron mobility transistor-based sensor for cadmium ion detection. *IEEE Sens J.* 2019;19(8):2863–70.
3. Lu L, et al. Nanochannel-confined graphene quantum dots for ultrasensitive electrochemical analysis of complex samples. *ACS Nano.* 2018;12(12):12673–81.
4. Nigam A, Sharma N, Tripathy S, Kumar M. Development of semiconductor based heavy metal ion sensors for water analysis: a review. *Sens Actuators A Phys.* 2021;330:112879.
5. Gumpu MB, Sethuraman S, Krishnan UM, Rayappan JBB. A review on detection of heavy metal ions in water – an electrochemical approach. *Sens Actuators B.* 2015;213:515–33.
6. Zhou G, et al. Ultrasensitive mercury ion detection using DNA-functionalized molybdenum disulfide nanosheet/gold nanoparticle hybrid field-effect transistor device. *ACS Sens.* 2016;1(3):295–302.
7. Zhou G, Chang J, Cui S, Pu H, Wen Z, Chen J. Real-time, selective detection of Pb²⁺ in water using a reduced graphene oxide/gold nanoparticle field-effect transistor device. *ACS Appl Mater Interfaces.* 2014;6(21):19235–41.
8. Jose J, et al. Principle, design, strategies, and future perspectives of heavy metal ion detection using carbon nanomaterial-based electrochemical sensors: a review. *J Iran Chem Soc.* 2023;20(4):775–91.
9. Alayeto I, et al. Ion-mediated photoluminescence enhancement in CuInS₂ quantum dots and its use as heavy metal ion sensor. *ACS Appl Nano Mater.* 2025;8(28).

10. Chang J, Zhou G, Christensen ER, Heideman R, Chen J. Graphene-based sensors for detection of heavy metals in water: a review. *Anal Bioanal Chem.* 2014;406(16):3957–75.
11. Xuan X, Hossain MF, Park JY. A fully integrated and miniaturized heavy-metal-detection sensor based on micro-patterned reduced graphene oxide. *Sci Rep.* 2016;6(1):33125.
12. Huang YT, et al. Real-time wireless detection of heavy metal ions using a self-powered triboelectric nanosensor integrated with an autonomous thermoelectric generator-powered robotic system. *Adv Sci.* 2025;12(24):2410424.
13. Liu X, Yao Y, Ying Y, Ping J. Recent advances in nanomaterial-enabled screen-printed electrochemical sensors for heavy metal detection. *TRAC Trends Anal Chem.* 2019;115:187–202.
14. Ding R, Cheong YH, Ahamed A, Lisak G. Heavy metals detection with paper-based electrochemical sensors. *Anal Chem.* 2021;93(4):1880–8.
15. Leburu E, et al. Flexible electronics for heavy metal ion detection in water: a comprehensive review. *Biomed Microdevices.* 2024;26(3):30.
16. Lin Y, Gritsenko D, Feng S, Teh YC, Lu X, Xu J. Detection of heavy metal by paper-based microfluidics. *Biosens Bioelectron.* 2016;83:256–66.
17. Wang Y, et al. A review of fluorescent covalent organic frameworks for heavy metal ion sensors. *Chem Eng J.* 2025.
18. Tian Y, Liu J, Qiao J, Ge F, Yang Y, Zhang Q. Advancements in electrochemical sensing technology for heavy metal ions detection. *Food Chemistry: X.* 2025.
19. Sahu P et al. Rhodamine Based Chemosensors for Metal ions Detection: An Overview, *Journal of Fluorescence*, 2025/03/10 2025.
20. Oladimeji TE, Oyedemi M, Emeteri ME, Agboola O, Adeoye JB, Odunlami OA. Review on the impact of heavy metals from industrial wastewater effluent and removal technologies. *Heliyon.* 2024;10(23):e40370.
21. El-Gendy MMAA, El-Bondkly AAM, Mohamed SIA, El-Bondkly AMA. Enhancement of heavy metals removal from real electroplating effluent by protoplast fusion technology between different indigenous fungi, *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2025/05/27 2025.
22. Otunola BO, Mhangara P. Global advancements in the management and treatment of acid mine drainage. *Appl Water Sci.* 2024;14(9):204.

23. Chen G, Ye Y, Yao N, Hu N, Zhang J, Huang Y. A critical review of prevention, treatment, reuse, and resource recovery from acid mine drainage. *J Clean Prod.* 2021;329:129666.
24. Suciú NA, De Vivo R, Rizzati N, Capri E. Cd content in phosphate fertilizer: which potential risk for the environment and human health *Curr Opin Environ Sci Health.* 2022;30:100392.
25. Vardhan KH, Kumar PS, Panda RC. A review on heavy metal pollution, toxicity and remedial measures: current trends and future perspectives. *J Mol Liq.* 2019;290:111197.
26. Saravanan P, et al. Comprehensive review on toxic heavy metals in the aquatic system: sources, identification, treatment strategies, and health risk assessment. *Environ Res.* 2024;258:119440.
27. Al-Faiyz YS, El-Garawany MM, Assubaie FN, Al-Eed MA. Impact of phosphate fertilizer on cadmium accumulation in soil and vegetable crops. *Bull Environ Contam Toxicol.* 2007;78(5):358–62.
28. Wu X, Cobbina SJ, Mao G, Xu H, Zhang Z, Yang L. A review of toxicity and mechanisms of individual and mixtures of heavy metals in the environment. *Environ Sci Pollut Res.* 2016;23(9):8244–59.
29. Saidon NB, Szabó R, Budai P, Lehel J. Trophic transfer and biomagnification potential of environmental contaminants (heavy metals) in aquatic ecosystems. *Environ Pollut.* 2024;340:122815.
30. Afolabi OO. *Ecotoxicology and Pre-Remedial risk assessment of heavy metals in aquatic environment.* Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg; 2024. pp. 1–15.
31. Sharma M, Kant R, Sharma AK, Sharma AK. Exploring the impact of heavy metals toxicity in the aquatic ecosystem. *Int J Energy Water Resour*, 9, 1, pp. 267–80, 2025/03/01 2025.
32. Abarikwu SO. Lead, Arsenic, Cadmium, mercury: Occurrence, toxicity and diseases. In: Lichtfouse E, Schwarzbauer J, and D. Robert, editors. *Pollutant Diseases, remediation and recycling.* Cham: Springer International Publishing; 2013. pp. 351–86.
33. Udom GJ, et al. Public health concerns of multifaceted exposures to metal and metalloid mixtures: a systematic review. *Environ Monit Assess.* 2025;197(5):502.

34. Sharma AK, et al. A systematic review on assessment of heavy metals toxicity in freshwater fish species: current scenario and remedial approaches. *J Geochem Explor.* 2024;262:107472.
35. Sharma N, et al. CVD-grown SnS₂ active layers on AlGaIn/GaN HEMT for arsenic (III) ions detection. *Nanotechnology.* 2025;36(20):205501.
36. Mishra J, et al. MoS₂@MWCNT modified glassy carbon electrode for electrochemical mercury ion sensors. *J Mater Chem C.* 2024;12(46):18746–56.
37. Nigam A, Sharma N, Lobanov D, Novikov A, Kumar M. Ultrasensitive detection of mercury ions under UV illumination of MoS₂ functionalized AlGaIn/GaN transistor. *IEEE Trans Electron Devices.* 2020;67(12):5693–700.
38. Singh C, Shekhar A, Singh R. Neurotoxic effect of lead: A review. In: Kumar N, Jha AK, editors. *Lead toxicity: challenges and solution.* Cham: Springer Nature Switzerland; 2023. pp. 33–50.
39. Levallois P, Barn P, Valcke M, Gauvin D, Kosatsky T. Public health consequences of lead in drinking water. *Curr Environ Health Rep.* 2018;5(2):255–62.
40. Ouyang L, et al. Cognitive outcomes caused by low-level lead, cadmium, and mercury mixture exposure at distinct phases of brain development. *Food Chem Toxicol.* 2023;175:113707.
41. Jarvis P, Fawell J. Lead in drinking water – an ongoing public health concern? *Curr Opin Environ Sci Health.* 2021;20:100239.
42. Kuna G, Gullipalli S, Chintada V. Health Risks Associated with Cadmium Toxicity. In: Jha AK, Kumar N, editors. *Cadmium Toxicity in Water: Challenges and Solutions.* Cham: Springer Nature Switzerland; 2024. p. 47–60.
43. Johri N, Jacquillet G, Unwin R. Heavy metal poisoning: the effects of cadmium on the kidney. *BioMetals.* 2010;23(5):783–92.
44. Zuhra N. Human Health Effects of Chronic Cadmium Exposure. In: Jha AK, Kumar N, editors. *Cadmium Toxicity Mitigation.* Cham: Springer Nature Switzerland; 2024. p. 65–102.
45. Järup L, Alfvén T. Low level cadmium exposure, renal and bone effects - the OSCAR study. *Biometals.* 2004;17(5):505–9.

46. Renu K, et al. Molecular mechanism of heavy metals (Lead, Chromium, Arsenic, Mercury, Nickel and Cadmium) - induced hepatotoxicity – a review. *Chemosphere*. 2021;271:129735.
47. Wróblewski M, Miłek J, Godlewski A, Wróblewska J. The Impact of Arsenic, Cadmium, Lead, Mercury, and Thallium Exposure on the Cardiovascular System and Oxidative Mechanisms in Children, *Current Issues in Molecular Biology*, vol. 47, no. 7, p. 483, 2025.
48. Majumdar KK. Arsenic Contamination of Groundwater and Its Impacts on Health. In: Sen Gupta B, Martínez-Villegas N, editors. *Arsenic Remediation of Food and Water: Technological Interventions and Perspectives from Developing Countries*. Singapore: Springer Nature Singapore; 2024. p. 437–52.
49. Shaji E, Santosh M, Sarath KV, Prakash P, Deepchand V, Divya BV. Arsenic contamination of groundwater: a global synopsis with focus on the Indian Peninsula. *Geosci Front*. 2021;12(3):101079.
50. Nigam A, et al. Real time detection of Hg^{2+} ions using MoS_2 functionalized AlGaIn/GaN high electron mobility transistor for water quality monitoring. *Sens Actuators B Chem*. 2020;309:127832.
51. Pant R, Mathpal N, Chauhan R, Singh A, Gupta A. A review of mercury contamination in water and its impact on public health. In: Kumar N, editor. *Mercury toxicity mitigation: sustainable nexus Approach*. Cham: Springer Nature Switzerland; 2024. p. 93–115.
52. Mao L, et al. Mercury contamination in the water and sediments of a typical inland river – Lake basin in China: occurrence, sources, migration and risk assessment. *J Hazard Mater*. 2023;446:130724. 2 4.
53. Al-Sulaiti MM, Soubra L, Al-Ghouti MA. The causes and effects of mercury and methylmercury contamination in the marine environment: a review. *Curr Pollution Rep*. 2022;8(3):249–72.
54. Prasad S, et al. Chromium contamination and effect on environmental health and its remediation: a sustainable approaches. *J Environ Manage*. 2021;285:112174.
55. Liang J, et al. A review of the formation of Cr(VI) via Cr(III) oxidation in soils and groundwater. *Sci Total Environ*. 2021;774:145762.

56. Albadri A, et al. Efficient and rapid removal of toxic Cu^{2+} ions from wastewater using $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3@\text{TiO}_2$ nanosorbent: experimental and quantum chemical investigations. *J Mol Liq.* 2025;426:127285.
57. Lucci TJ, Neufarth A, Gaillard J-F, Lucks JB. A sensor for detecting aqueous Cu^{2+} that functions in a just-add-water format. *ACS Omega.* 2025;10(1):1188–97.
58. Abbar B, et al. Experimental investigation on removal of heavy metals (Cu^{2+} , Pb^{2+} , and Zn^{2+}) from aqueous solution by flax fibres. *Process Saf Environ Prot.* 2017;109:639–47.
59. Mekewi MA, Darwish AS, Amin ME, Bourazan HA. Sustainable removal of Cu^{2+} , Ni^{2+} and Zn^{2+} ions from severe contaminated water using kaolin/poly(glycine) composites, characterization and uptake studies. *Desalination Water Treat.* 2013;51:7746–63.
60. Li Y, Bai P, Yan Y, Yan W, Shi W, Xu R. Removal of Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , and Cu^{2+} from aqueous solution by synthetic clinoptilolite. *Microporous Mesoporous Mater.* 2019;273:203–11.
61. Singh S, Jain B, Upadhyay M. Unveiling groundwater quality in Bilaspur City. *Statistical Insights and Physicochemical Analysis*,; 2024.
62. Wong C, Roberts SM, Saab IN. Review of regulatory reference values and background levels for heavy metals in the human diet. *Regul Toxicol Pharmacol.* 2022;130:105122.
63. Khalid M, Hassani S, Abdollahi M. Metal-induced oxidative stress: an evidence-based update of advantages and disadvantages. *Curr Opin Toxicol*, vol. 20–1, pp. 55–68, 2020/04/01/ 2020,
64. Maleki M, Ghorbanpour M, Kariman K. Physiological and antioxidative responses of medicinal plants exposed to heavy metals stress. *Plant Gene.* 2017;11:247–54.
65. Berni R, et al. Reactive oxygen species and heavy metal stress in plants: impact on the cell wall and secondary metabolism. *Environ Exp Bot.* 2019;161:98–106.
66. Birben E, Sahiner UM, Sackesen C, Erzurum S, Kalayci O. Oxidative stress and antioxidant defense. *World Allergy Organ J.* 2012;5(1):9–19.
67. Rana MN, Tangpong J, Rahman MM. Toxicodynamics of lead, cadmium, mercury and arsenic- induced kidney toxicity and treatment strategy: a mini review. *Toxicol Rep.* 2018;5:704–13.
68. Surucu O. Trace determination of heavy metals and electrochemical removal of lead from drinking water. *Chem Pap.* 2021;75(8):4227–38.

69. da Cruz RS et al. Determination of Heavy Metals by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry in Water Samples from Lake Iripixi, Oriximina, PA, Brazil, *Water, Air, & Soil Pollution*, vol. 233, no. 7, p. 247, 2022/06/24 2022.
70. Jin M, Yuan H, Liu B, Peng J, Xu L, Yang D. Review of the distribution and detection methods of heavy metals in the environment. *Anal Methods*. 2020;12(48):5747–66.
71. Malik LA, Bashir A, Qureashi A, Pandith AH. Detection and removal of heavy metal ions: a review. *Environ Chem Lett*. 2019;17(4):1495–521.
72. Zeytinci NK, Zaman BT, Bozyiğit GD, Bakırdere S. Development of a $\text{NiMn}_2\text{O}_4@\text{Fe}_3\text{O}_4$ nanocomposite-based dispersive solid phase extraction for the accurate and sensitive determination of lead in mint tea samples prior to flame atomic absorption spectrometer measurement. *J Food Compos Anal*. 2025;140:107271. 2025/04/01/.
73. Korkmaz S, Hasanoglu Ozkan E, Uzun D, Kurnaz Yetim N, Ozcan C. Magnetic solid phase extraction of lead (II) and cadmium (II) from water samples using $\text{ZnO}@\text{Fe}_3\text{O}_4$ nanoparticles combined with flame atomic absorption spectrometry determination. *J Sep Sci*. 2025;48(3):e70115.
74. Saba S, Akash MSH, Rehman K, Saleem U, Fiayyaz F, Ahmad T. Assessment of heavy metals by ICP-OES and their impact on insulin stimulating hormone and carbohydrate metabolizing enzymes. *Clin Exp Pharmacol Physiol*. 2020;47(10):1682–91.
75. Smirnova SV, Ilin DV, Pletnev IV. Extraction and ICP-OES determination of heavy metals using tetrabutylammonium bromide aqueous biphasic system and oleophilic collector. *Talanta*. 2021;221:121485.
76. Gao Y, et al. Selective extraction and determination of trace metals by magnetic covalent organic frameworks with abundant thione and secondary amine groups coupled with ICP-MS. *Spectrochim Acta B At Spectrosc*. 2025;224:107115.
77. O'Neil GD, Newton ME, Macpherson JV. Direct identification and analysis of heavy metals in solution (Hg, Cu, Pb, Zn, Ni) by use of in situ electrochemical X-ray fluorescence. *Anal Chem*. 2015;87(9):4933–40.
78. Hutton LA, O'Neil GD, Read TL, Ayres ZJ, Newton ME, Macpherson JV. Electrochemical X-ray fluorescence spectroscopy for trace heavy metal analysis:

- enhancing X-ray fluorescence detection capabilities by four orders of magnitude. *Anal Chem.* 2014;86(9):4566–72.
79. Liu W, et al. Determination of trace heavy metal ion Tl(I) in water by energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry using prussian blue dispersed on solid sepiolite. *Talanta.* 2025;284:127295.
 80. Borrill AJ, Reily NE, Macpherson JV. Addressing the practicalities of anodic stripping voltammetry for heavy metal detection: a tutorial review. *Analyst.* 2019;144(23):6834–49.
 81. Economou A, Kokkinos C. Advances in stripping analysis of metals. *Electrochemical strategies in detection science.* D. W. M. Arrigan Ed.: The Royal Society of Chemistry; 2015. p. 0.
 82. Pattadar DK, Sharma JN, Mainali BP, Zamborini FP. Anodic stripping electrochemical analysis of metal nanoparticles. *Curr Opin Electrochem.* 2019;13:147–56.
 83. Yang Y, Huang Y, Luo H, Zhao J, Bi J, Wu G. Review—Ion Interference and Elimination in Electrochemical Detection of Heavy Metals Using Anodic Stripping Voltammetry, *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 170, no. 5, p. 057507, 2023/05/16 2023.
 84. Skvortsova L, Tyo A, Zakharova E, Shelkovnikov V. Isolation of Mn (II), Fe (III), Cu (II) and Ni (II) ions on strongly acidic cation-exchange resins followed by determination of inorganic arsenic by anodic stripping voltammetry, in *AIP Conference Proceedings*, 2016, vol. 1772, no. 1: AIP Publishing LLC, p. 020014.
 85. Zhao G, Liu G. A portable electrochemical system for the on-site detection of heavy metals in farmland soil based on electrochemical sensors. *IEEE Sens J.* 2018;18(14):5645–55.
 86. Han J, et al. Highly sensitive detection of trace Hg^{2+} via PdNPs/g- C_3N_4 nanosheet-modified electrodes using DPV. *Microchem J.* 2020;152:104356.
 87. Xu T, Dai H, Jin Y. Electrochemical sensing of lead (II) by differential pulse voltammetry using conductive polypyrrole nanoparticles. *Microchim Acta.* 2020;187(1):23.
 88. Incebay H, Aktepe L, Leblebici Z. An electrochemical sensor based on green tea extract for detection of cd (II) ions by differential pulse anodic stripping voltammetry. *Surf Interface Anal.* 2020;21:100726.