



Semnan University



Research Article

Spectrophotometric Determination of Trace Amount of Fluoride by New Eco-friendly Colorimetric Chemosensor Based on Al-Bromopyrogallol Red Complex

Homa Shafiekhani^a, Fatemeh Mostaghni^a, Nosrat Madadi Mahani^a, Sara Ahmadi^{b,*}

^aDepartment of Chemistry, Payame Noor University, P. O. Box 19395-4697 Tehran, Iran

^bDepartments of Chemistry, Firoozabad Branch, Islamic Azad University, Firoozabad, Iran

PAPER INFO

Article history:

Received: 04/Jan/2024

Revised: 07/Apr/2024

Accepted: 06/May/2024

Keywords:

Spectrophotometry, Al^{3+} , Complexometric indicator, colorimetric chemosensor, Bromopyrogallol Red

ABSTRACT

In this research, a new and environmentally friendly chemical sensor was introduced using Bromopyrogallol red (BPR) to determine trace amounts of aluminum and fluoride ions in 10 mL dimethyl sulfoxide/water (1:1;v/v) solvent. The results showed that the color of BPR changes from red to violet under the influence of visible light in the presence of aluminum ions. This chemical sensor can selectively detect aluminum with a detection limit 2.21×10^{-7} and quantitation limit 7.37×10^{-7} mol L⁻¹. Upon addition of aluminum ion, the absorbance signal of [Al-BPR] increased linearly in the concentration range of 1.60×10^{-6} - 8.06×10^{-5} mol L⁻¹. In addition, [Al-BPR] complex can be used for the determination of F⁻. The signal of [Al-BPR] upon addition of F⁻ decreased linearly in the concentration range of 4.0×10^{-5} - 8.80×10^{-4} . The relative standard deviation (RSD) for 5 times of measurement (n=5) in two concentrations of 1.87×10^{-5} and 3.07×10^{-5} mol L⁻¹ of aluminum are 2.9% and 2.1% respectively. To determine the stoichiometry of the reaction between BPR receptor and aluminum ion, the molar ratio method was used. According to the experiments, this ratio was determined to be 1:1. BPR can also be used to detect aluminum ions in different water samples with high recovery percentage.

DOI: <https://doi.org/10.22075/chem.2024.32608.2233>

© 2024 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: Assistant Professor of Analytical Chemistry. E-mail address: saraahmadi1380@yahoo.com

How to cite this article: Shafiekhani, H., Mostaghni, F., Madadi Mahani, N., & Ahmadi, S. (2024). Spectrophotometric Determination of Trace Amount of Fluoride by New Eco-friendly Colorimetric Chemosensor Based on Al-Bromopyrogallol Red Complex. *Applied Chemistry Today*, 19(72), 37-54. (in Persian)

تعیین اسپکتروفوتومتری مقادیر ناچیز فلورید با استفاده از حسگر شیمیایی رنگ سنجی

جدید سازگار با محیط زیست بر اساس کمپلکس آلومینیوم-برموپروپیل گالال قرمز

هما شفیع خانی^۱، فاطمه مستغنی^۱، نصرت مددی ماهانی^۱، سارا احمدی^{۲*}^۱گروه شیمی، دانشگاه پیام نور، کدپستی ۴۶۹۷-۱۹۳۹۵، تهران، ایران^۲گروه شیمی، واحد فیروزآباد، دانشگاه آزاد اسلامی، فیروزآباد، ایران

اطلاعات مقاله	چکیده
دریافت مقاله: ۱۴۰۲/۱۰/۱۴	در این تحقیق یک حسگر شیمیایی جدید و سازگار با محیط زیست با استفاده از برموپروپیل گالال قرمز (BPR) برای تعیین مقادیر ناچیز یون‌های آلومینیوم و فلورید در ۱۰ میلی لیتر حلال دی متیل سولفوکسید/آب (I: I, v/v)، معرفی شده است. نتایج نشان داد که رنگ BPR در حضور یون آلومینیوم، تحت تاثیر نور مرئی از قرمز به بنفش تغییر می‌کند. این حسگر شیمیایی قادر به تشخیص انتخابی آلومینیوم با حد تشخیص $2,21 \times 10^{-7}$ و حد اندازه‌گیری $7,37 \times 10^{-7}$ مول بر لیتر می‌باشد. در اثر افزایش یون آلومینیوم پاسخ جذبی کمپلکس [Al-BPR] در دامنه غلظتی $8,06 \times 10^{-6}$ - $1,6 \times 10^{-6}$ مول بر لیتر به صورت خطی افزایش یافت. علاوه بر این، کمپلکس [Al-BPR] می‌تواند برای اندازه‌گیری یون F^- در محدوده غلظتی $8,8 \times 10^{-4}$ - $4,0 \times 10^{-5}$ مول بر لیتر استفاده شود.
بازنگری مقاله: ۱۴۰۳/۰۱/۱۹	انحراف استاندارد نسبی (RSD) برای ۵ بار اندازه‌گیری ($n=5$) آلومینیوم در دو غلظت $3,07 \times 10^{-5}$ و $1,87 \times 10^{-5}$ مول بر لیتر به ترتیب ۲,۹٪ و ۲,۱٪ تعیین شد. برای تعیین استوکیومتری واکنش بین گیرنده BPR و یون آلومینیوم از روش نسبت مولی استفاده شد. با توجه به آزمایش‌ها این نسبت ۱:۱ تعیین گردید. همچنین BPR می‌تواند برای تشخیص یون‌های Al^{3+} در نمونه‌های مختلف آب با درصد بازیابی بالا استفاده شود.
پذیرش مقاله: ۱۴۰۳/۰۲/۱۷	
کلمات کلیدی: اسپکتروفوتومتری؛ Al^{3+} ؛ شناساگر کمپلکس سنجی؛ حسگر شیمیایی رنگ سنجی؛ برموپروپیل گالال قرمز.	

DOI: <https://doi.org/10.22075/chem.2024.32608.2233>This is an open access article under the CC-BY-SA 4.0 license. (<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>)

۱- مقدمه

فلزات می‌توانند از طریق منابع مختلف طبیعی و انسانی وارد خاک و آب‌های زیرزمینی شده و با تجمع در زنجیره غذایی بر تنوع زیستی، اثرات زیانباری بجا گذارند. این فلزات سالها در محیط باقی مانده و اثرات نامطلوب آنها در طولانی مدت ظاهر می‌گردد [۱-۴]. از بین فلزات مختلف، آلومینیوم به دلیل کاربردهای گوناگون صنعتی و زیستی در زنجیره غذایی به طور گسترده توزیع شده است [۵، ۶]. آلومینیوم یک فلز بسیار مهم می‌باشد که در صنایع مختلف از جمله مخابرات، توسعه تجهیزات الکتریکی، وسایل خانگی، حمل و نقل، محصولات پزشکی - آرایشی، وسایل آشپزخانه و معماری کاربرد فراوانی دارد [۷، ۸]. سازمان بهداشت جهانی (WHO) میزان دریافت قابل تحمل هفتگی یون‌های آلومینیوم به ازای هر کیلوگرم وزن بدن را ۷ میلی‌گرم تعیین کرده است [۹]. مقادیر بیشتر آلومینیوم در بدن انسان رسوب کرده و باعث اختلالات بسیاری مانند بیماری آلزایمر،

پارکینسون، التهابات مغزی و سرطان می‌شود [۱۴-۱۰]. علاوه بر این، افزایش مقادیر آلومینیوم در رژیم غذایی با متابولیسم کلسیم و فسفات تداخل و باعث کاهش تراکم استخوان می‌گردد [۱۵]. آلومینیوم همچنین اثرات سمی زیادی بر سیستم عصبی انسان دارد. بر این اساس، تعیین دقیق مقدار Al^{+3} از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. امروزه از روش‌های متعددی نظیر طیف سنجی جذب اتمی، طیف سنجی جرمی-پلاسمای جفت شده القایی (ICP-MS)، رنگ سنجی و ولتامتری برای اندازه‌گیری آلومینیوم استفاده می‌شود [۱۹-۱۶].

علاوه بر این، آنیون هالیدها از دسته عناصر ضروری برای انسان محسوب می‌شوند که در غلظت‌های کم بر فعالیت‌های زیستی مختلف مانند فعالیت‌های عصب شنا سی، ترمیم پوکی استخوان‌ها و دندان‌پزشکی تاثیر دارند. کمبود این آنیونها بر سلامتی انسان اثر نامطلوب داشته و سبب بروز بیماری‌های متعدد می‌گردد [۲۰]. بر اساس نظریه آژانس حفاظت از محیط زیست (EPA, USA) غلظت مجاز آنیون فلورید در آب آشامیدنی، آب شیرین و آب دریا به ترتیب ۲، ۳، ۵، ۱-۲ میلی‌گرم در لیتر می‌باشد [۲۲، ۲۱]. اخیراً چندین حسگر شیمیایی نوری مختلف برای تعیین آنیون فلورید در محلول‌های آلی توسعه یافته است [۲۴، ۲۳]. تعیین مقادیر ناچیز فلورید با استفاده از روش‌های مختلفی مانند اسپکتروفتومتری [۲۵]، فوتولومینسانس [۲۶]، تیتراسیون پتانسیومتری، [۲۷] و رنگ سنجی [۲۸] انجام می‌شود. در بین روش‌های ذکر شده، روش اسپکتروفتومتری برای تعیین فلورید به دلیل مزایایی از جمله سادگی، راحتی، دقت و تکرارپذیری کاربرد فراوان تری دارد [۲۹].

به منظور تعیین آلومینیوم با استفاده از روش اسپکتروفتومتری، معرف‌های مختلفی مانند آلیزارین قرمز S [۱۶]، اریوکروم سیانین R [۳۰]، ۸-هیدروکسی کینولین [۳۱، ۳۲]، N (-۲- هیدروکسی - نفتالن -۱- ایل) متیلن استیل هیدرازید [۳۳]، کروم آزرول [۳۴، ۳۵]، بروموپروگالول قرمز [۳۶] و مورین [۳۷] مورد بررسی قرار گرفته‌است. اخیراً، توجه بسیاری از محققین بر توسعه حسگرهای شیمیایی جدید برای تعیین یون‌های فلزی که اهمیت صنعتی داشته و بر سلامت انسان تأثیر می‌گذارند، تمرکز یافته‌است. در این مطالعه از بروموپروگالول قرمز برای تعیین یون‌های آلومینیوم و فلورید در مقادیر ناچیز با روش تیتراسیون اسپکتروفتومتری استفاده شده‌است. از مزایای این روش می‌توان به سرعت عمل زیاد، سادگی، عدم نیاز به تجهیزات پیچیده و استفاده از یک حسگر گزینش پذیر با تغییر رنگ مشهود اشاره نمود.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد شیمیایی

کلیه مواد شیمیایی مورد استفاده در این مطالعه دارای خلوص تجزیه‌ای بسیار بالا بیشتر از ۹۹٫۵٪ می‌باشند. بروموپروگالول قرمز، (BPR) پتاسیم هیدروژن فتالات (KHP) و دی‌متیل سولفوکسید (DMSO) از شرکت سیگما تهیه شده‌است. تمامی یون‌های فلزی از جمله یون سدیم، پتاسیم، نقره، نیکل (II)، آهن (II)، منیزیم، کادمیم (II)، کلسیم، جیوه، باریم، روی، استرانسیم،

آلومینیوم و مس به صورت نمک نیترات مورد استفاده قرار گرفته‌اند. آنیون‌های مورد استفاده در این آزمایش شامل: برمید، کلرید، نیترو، نیترات، سولفات، سولفید، مولبیدات، بیکربنات، استات، فسفات و هیدروژن سولفید به صورت نمک سدیم می‌باشند. به جز یون فلورید که از نمک تترا بوتیل آمونیوم آن استفاده شد. محلول‌های بافر با استفاده از سدیم سیترات، پتاسیم هیدروژن فتالات، اسید کلریدریک، سدیم هیدروکسید، نمک پتاسیم دی‌هیدروژن فسفات، نمک دی‌سدیم هیدروژن فسفات، سدیم تترا بورات و بافر $N-(2\text{-هیدروکسی اتیل})$ پیپرازین- N' -(۲-اتان سولفونیک اسید) (HEPES) در دامنه pH ۱۰٫۰-۱٫۳ تهیه شدند. تمام محلول‌ها با آب بدون یون آماده شدند. برای ثبت طیف جذبی از اسپکتروفتومتر شیمادزو مدل ۱۶۰۱ استفاده شد.

۲-۲- آماده سازی محلول مادر برای اندازه گیری‌های طیفی

محلول مادر برموپروگالول قرمز با غلظت $5,0 \times 10^{-3}$ (مول بر لیتر) در ۱۰ میلی لیتر آب /دی متیل سولفوکسید به نسبت حجمی ۱:۱ تهیه شد. تمام کاتیون‌ها و آنیون‌ها در محلول‌های آبی با غلظت $1,0 \times 10^{-2}$ مول بر لیتر تهیه شدند. محلول‌های آلومینیوم نیترات ۹ آبه با غلظت $8,0 \times 10^{-4}$ و محلول تترا بوتیل آمونیم فلورید با غلظت $1,0 \times 10^{-2}$ مول بر لیتر با حل کردن مقادیر کافی از آنها در آب بدون یون نیز تهیه شد.

۲-۳- تیتراسیون اسپکتروفتومتری برموپروگالول قرمز با آلومینیوم

در این پژوهش از BPR به عنوان معرف رنگ‌سنجی برای تشخیص و تعیین آلومینیوم استفاده شد. به منظور مطالعات کمپلکسومتری، ۲٫۵ میلی لیتر محلول BPR به سل کوارتز یک سانتی‌متری منتقل شد و طیف UV-Vis آن ثبت گردید. پس از آن، محلول آلومینیوم با غلظت $8,0 \times 10^{-4}$ مول بر لیتر به محلول BPR در حجم‌های ۱۰ میکرولیتری اضافه و پس از هر افزایش، طیف آن ثبت شد.

۲-۴- تیتراسیون اسپکتروفتومتری کمپلکس [Al-BPR] با یون فلورید

برای بررسی توانایی کمپلکس [Al-BPR] در تعیین آنیون فلورید، آزمایشات تیتراسیون UV-Vis انجام شد. ۲٫۵ میلی لیتر از کمپلکس [Al-BPR] با غلظت $1,0 \times 10^{-2}$ مول بر لیتر توسط تترا بوتیل آمونیم فلورید با غلظت $1,0 \times 10^{-2}$ مول بر لیتر تیترا شده و پس از هر بار افزودن یون فلورید تغییرات طیفی آن بررسی شد.

۲-۵- اندازه گیری یون های Al^{+3} در نمونه‌های واقعی

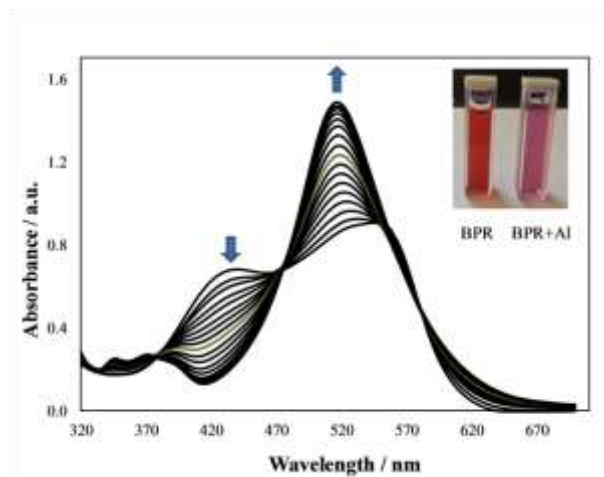
نمونه‌های آب از آب شرب شهر شیراز و آب معدنی انتخاب شد. قبل از آنالیز، مخلوطی از یک میلی لیتر اسید سولفوریک و ۵ میلی لیتر اسید نیتریک به (۱۰۰۰ میلی لیتر) نمونه‌های آب اضافه شد و محلول حاصل تقریباً تا مرحله خشک شدن تبخیر گردید. پس از تبخیر کامل، ۱۰ میلی لیتر آب بدون یون به آن اضافه و حرارت داده شد تا نمک‌های محلول حل شوند. سپس محلول تا دمای محیط خنک و با هیدروکسید آمونیم رقیق خنثی شد. محلول به دست آمده به یک بالن ژوژه ۲۵ میلی لیتری منتقل و با

آب بدون یون رقیق شد. در ادامه به محلول نمونه‌های واقعی غلظت‌های مختلفی از یون آلومینیوم تزریق شد تا صحت روش ارزیابی شود.

۳- بحث و نتیجه گیری

۳-۱- مطالعات رنگ سنجی

به منظور بررسی گزینش پذیری حسگر BPR با یون‌های فلزات مختلف، تیتراسیون رنگ سنجی انجام شد. رنگ محلول برموپیروگالول قرمز با غلظت 5.0×10^{-3} مول بر لیتر در محیط $\text{DMSO}/\text{H}_2\text{O}$ (5/5, v/v)، دو پیک جذبی را در طول موج‌های ۵۴۸ و ۴۴۲ نانومتر نشان می‌دهد (شکل ۱) که نشان دهنده وجود ساختار مزدوج گسترده‌ای در BPR است. در حسگر BPR با افزودن یون‌های آلومینیوم در دامنه غلظتی 8.06×10^{-5} - 1.60×10^{-6} مول بر لیتر به محلول BPR و تشکیل کمپلکس [Al-BPR]، نوار جذبی در ۴۴۲ نانومتر ناپدید و نوار جذبی در ۵۴۸ نانومتر با یک جابجایی آبی در ۵۱۸ نانومتر مشاهده گردید که این امر منجر به تغییر رنگ محلول از قرمز به بنفش شد. علاوه بر این، سه نقطه ایزوبستیک واضح در طول موج‌های ۵۵۵، ۴۷۵ و ۳۷۴ نانومتر مشاهده شد که نشان‌دهنده تشکیل کمپلکس پایدار بین BPR و Al^{+3} بود. همچنین انتخاب پذیری حسگر BPR نسبت به یون‌های فلزی مختلف نیز بررسی گردید و هیچ مزاحمتی از کاتیون‌های دیگر مشاهده نشد.

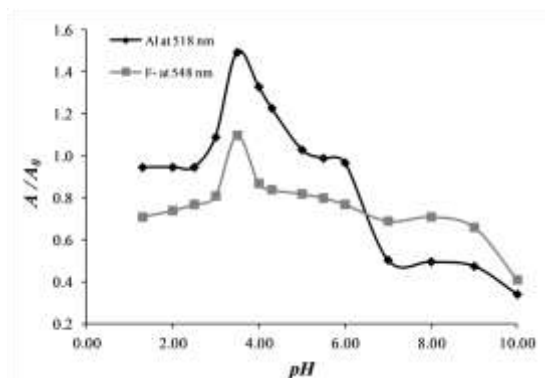


شکل ۱. طیف (UV-Vis) ۵۰ میکرومول بر لیتر از BPR پس از اضافه شدن 8.06×10^{-5} - 1.60×10^{-6} مول بر لیتر از Al^{+3} بخش درونی: تغییر رنگ مربوط به BPR و BPR با Al^{+3} در $\text{DMSO}/\text{H}_2\text{O}$ (5/5 v/v)

۳-۲- بهینه سازی pH

جهت ارزیابی pH بهینه، آزمایشات در pHهای مختلف انجام شد تا ماکزیمم گزینش پذیری و حساسیت برای کاتیون‌ها و آنیون‌های مختلف بدست آید. pH محلول BPR با استفاده از بافرهای HEPES، پتاسیم هیدروژن فتالات و اسید کلریدریک، پتاسیم هیدروژن فتالات و هیدروکسید سدیم، سدیم تترابورات و اسید کلریدریک، سدیم تترابورات و هیدروکسید سدیم در دامنه

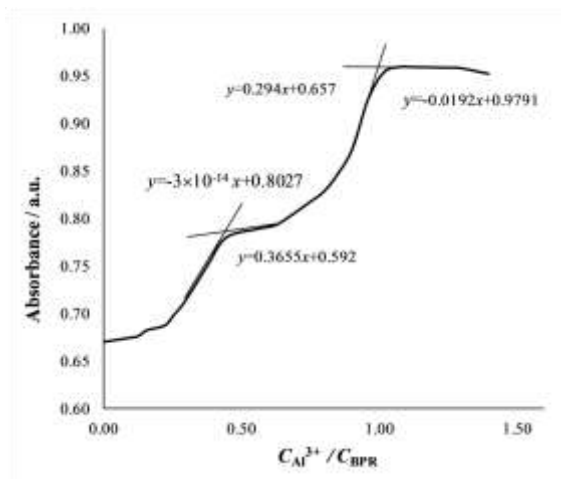
۱۰,۳-۱۰,۰ pH تنظیم شد. مقدار ۱۰ میکرولیتر از محلول آلومینیوم به ۲,۵ میلی لیتر محلول BPR اضافه شده و میزان جذب محلول اندازه‌گیری شد. غلظت نهایی آلومینیوم $8,06 \times 10^{-5}$ مول بر لیتر بود. مطابق شکل ۲ در شرایط بازی ۱۰-۰,۰ pH=۸,۰، یک کاهش جذب رخ می‌دهد که می‌تواند مربوط به هیدرولیز یون فلزی Al^{+3} باشد که در این pH گیرنده BPR قادر به تشکیل کمپلکس نمی‌باشد. مقدار pH بهینه برای آزمایش ۳,۵ تعیین شده و در تمام طول آزمایش از این pH استفاده گردید.



شکل ۲. اثر pH بر شدت جذب در ماکزیمم طول موج جذبی (۵۱۸ نانومتر) و $[Al-BPR]-F^{-}$ (۵۴۸ نانومتر)

۳-۳- تعیین استوکیومتری

تعیین استوکیومتری واکنش BPR با یون Al^{+3} بر اساس جذب محلول در طول موج ۵۱۸ نانومتر، از روش نسبت مولی استفاده شد و نمودار جذب در طول موج ۵۱۸ نانومتر نسبت به C_{Al}/C_{BPR} ترسیم شد. در ابتدای آزمایش، با افزودن یون Al^{+3} نمودار نسبت مولی، تشکیل دو کمپلکس ML و ML_2 را نشان می‌دهد. به عبارت دیگر، در غلظت‌های کم آلومینیوم، کمپلکس ناپایدار $Al:BPR$ با نسبت ۱:۲ به صورت $[Al(BPR)_2]$ تشکیل می‌گردد. در ادامه، با افزایش غلظت آلومینیوم، کمپلکس پایدار $Al:BPR$ با نسبت ۱:۱ $[Al-BPR]$ تشکیل گردید. شکل ۳ نمودار نسبت مولی را برای کمپلکس $[Al-BPR]$ در pH ۳,۵ = نشان می‌دهد.

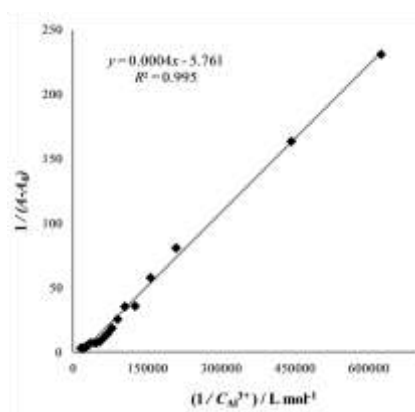


شکل ۳. نمودار نسبت مولی برای کمپلکس [Al-BPR] در pH = ۳,۵

استوکیومتری BPR با یون آلومینیوم با استفاده از معادله بنسی-هیلدبرند نیز محاسبه شد [۳۸].

$$\frac{1}{(A_0 - A)} = \frac{1}{(A_0 - A_{\max})} \left[\frac{1}{K_{\text{ass}} (C_{\text{Al}^{3+}})^n} + 1 \right] \quad (1)$$

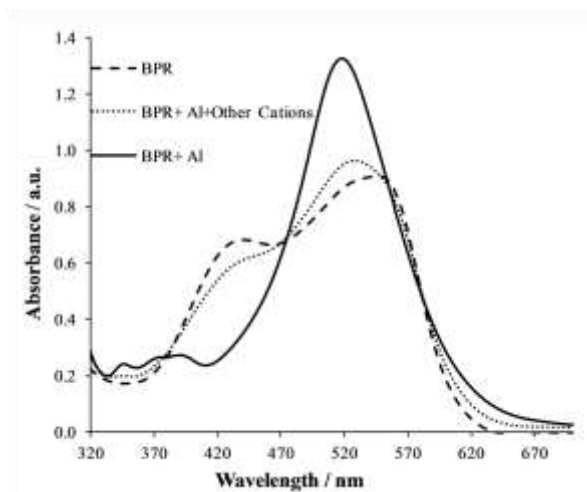
که در آن A_0 جذب BPR در غیاب Al^{3+} ، A جذب BPR با افزودن تدریجی Al^{3+} ، A_{\max} اشاره به جذب اشباع شده BPR در حضور مقادیر اضافی Al^{3+} و $C_{\text{Al}^{3+}}$ غلظت Al^{3+} افزوده شده، K_{ass} ثابت اتصال و n تعداد یون‌های فلزی Al^{3+} متصل شده به کمپلکس [Al-BPR] می‌باشد که در اینجا $n=1$ است. نمودار $I/(A_0 - A)$ در مقابل I/C_{Al} در طول موج ۵۱۸ نانومتر ترسیم شد. مطابق شکل ۳، همبستگی خطی بدست آمده از نمودار، استوکیومتری ۱:۱ را برای BPR:Al تایید می‌کند. همچنین K_{ass} از نسبت شیب به عرض از مبدا ($1,44 \times 10^4$) لیتر برمول تعیین گردید.



شکل ۴. نمودار بنسی-هیلدبرند مربوط به BPR با آلومینیوم، تغییرات $I/(A_0 - A)$ به عنوان تابعی از I/C_{Al} در ۵۱۸ نانومتر بر اساس استوکیومتری اتصال ۱:۱ در pH = ۳,۵

۳-۴- آزمایشات رقابتی اتصال فلزات دیگر به BPR

به منظور گزینش پذیری و حساسیت حسگر BPR نسبت به Al^{3+} ، انجام یک آزمایش رقابتی در حضور یون‌های فلزی مختلف می‌تواند مفید باشد. همانطور که در شکل ۵ نشان داده شده است، افزودن کاتیون‌های Na^+ ، K^+ ، Ag^+ ، Ni^{+2} ، Fe^{+2} نمی‌تواند مفید باشد. همانطور که در شکل ۵ نشان داده شده است، افزودن کاتیون‌های Na^+ ، K^+ ، Ag^+ ، Ni^{+2} ، Fe^{+2} نمی‌تواند مفید باشد. در شرایط یکسان هیچ تاثیری بر روی طیف جذبی نشان نمی‌دهد. در نتیجه حسگر BPR می‌تواند Al^{3+} را با گزینش پذیری بالا تشخیص دهد.



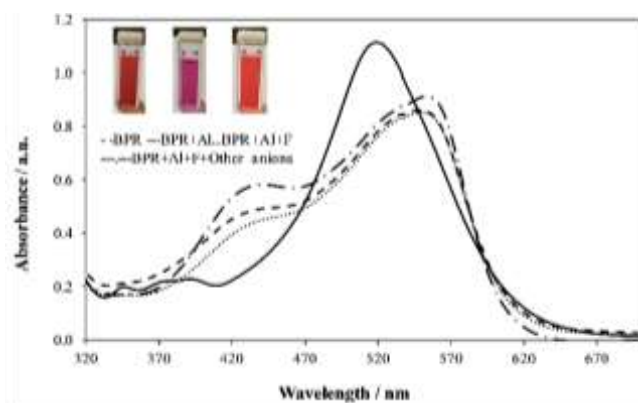
شکل ۵. طیف UV-Vis مربوط به BPR، [Al-BPR] و [Al-BPR] به همراه کاتیون‌های دیگر (۴۰۰ میکرومول بر لیتر از هر یون) در $pH = 3,5$ در $DMSO/H_2O$ (5/5 v/v)

۳-۵- پاسخ نوری کمپلکس [Al-BPR] به آنیون‌های مختلف

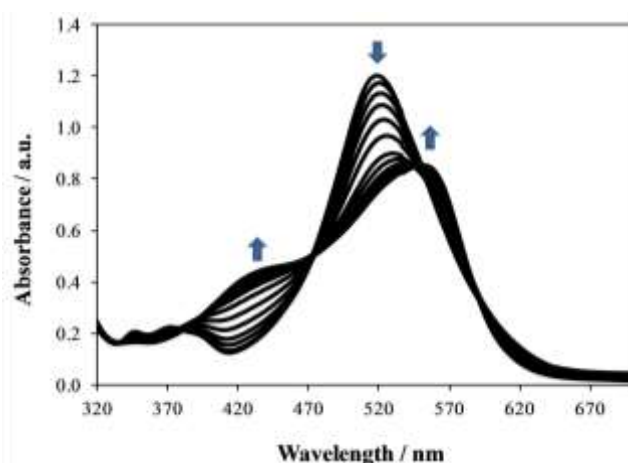
توانایی آنیون‌های مختلف برای اتصال به کمپلکس [Al-BPR] نیز مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که از بین تمام آنیون‌های مورد مطالعه، تنها F^- می‌تواند با کمپلکس [Al-BPR] برهمکنش داشته‌باشد که باعث تغییر رنگ کمپلکس از بنفش به قرمز می‌گردد، در حالی که سایر آنیون‌ها تغییرات طیفی قابل توجهی را نشان نمی‌دهند (شکل ۶). در ادامه تیتراسیون کمپلکس [Al-BPR] توسط تتراپتیل‌آمونیم‌فلورید (TBAF) با غلظت $1,0 \times 10^{-2}$ مول بر لیتر انجام شد. شکل ۷ تغییرات جذبی UV-Vis کمپلکس [Al-BPR] با افزودن یون F^- با غلظت $8,4 \times 10^{-4}$ مول بر لیتر در غیاب و در حضور سایر آنیون‌ها را نشان می‌دهد. کمپلکس [Al-BPR] دارای طول موج جذبی در ۵۱۸ نانومتر می‌باشد که با افزودن محلول یون فلورید، شدت از ۵۱۸ نانومتر کاهش یافته و نوار جذبی جدیدی در طول موج ۵۴۸ نانومتر ایجاد گردید. تمایل اتصال [Al-BPR] به یون فلورید (K_{ass}) بر اساس معادله بنسی-هیلدبرند، $1,68 \times 10^4$ (لیتر بر مول) برآورد شد (۲).

$$\frac{1}{(A_0 - A)} = \frac{1}{(A_{max} + A_0)} \left[\frac{1}{K_{ass}(C_{F^-})^n} + 1 \right] \quad (2)$$

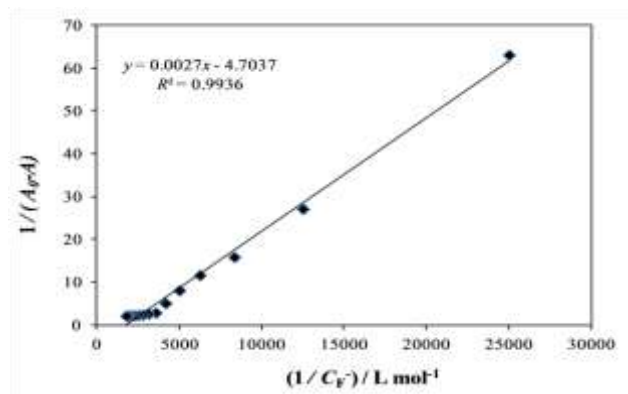
در این جا A_0 جذب [Al-BPR] در ۵۴۸ نانومتر بدون F^- ، A جذب [Al-BPR] در حضور مقدار اضافی F^- و C_{F^-} غلظت F^- اضافه شده است. نمودار $I/(A_0-A)$ در مقابل I/C_{F^-} در طول موج ۵۴۸ نانومتر رسم شد (شکل ۷). همانطور که در این شکل مشاهده می‌شود، همبستگی خطی به دست آمده استوکیومتری ۱:۱ را برای F^- : [Al-BPR] تایید می‌کند.



شکل ۶ طیف UV-Vis مربوط به BPR در (DMSO/H₂O)، [Al-BPR]، [Al-BPR]+F⁻ و [Al-BPR]+F⁻+ سایر آنیونها - (۲۰۰ میکرومول بر لیتر) از هر آنیون در pH = ۳,۵

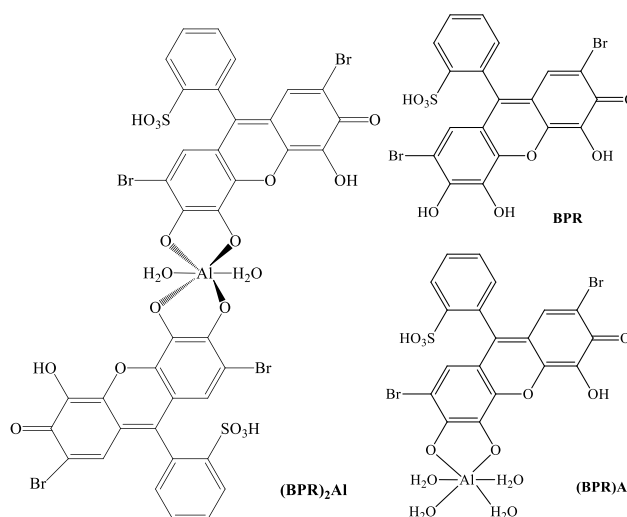


شکل ۷. طیف جذبی [Al-BPR] در محیط DMSO/H₂O (5/5, v/v)، تحت افزایش F^- در محدوده غلظتی $(4 \times 10^{-5} - 8,8 \times 10^{-6})$ مول بر لیتر در pH = ۳,۵



شکل ۸. نمودار بنسب-هیلدبرند از تغییرات مربوط به $I/(A_0-A)$ در ۵۴۸ نانومتر به عنوان تابعی از I/C_{F^-} براساس استوکیومتری اتصال ۱:۱ با فلوراید در pH = ۳,۵

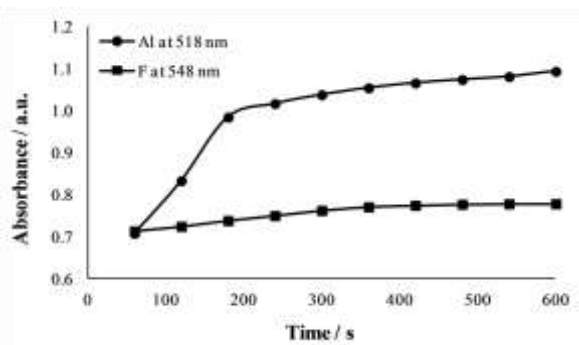
مکانیسم احتمالی تشخیص Al^{+3} توسط BPR با تیتراسیون رنگ سنجی مورد بررسی قرار گرفت. بر اساس تئوری اسید و باز سخت و نرم (HSAB)، Al^{+3} به عنوان یک یون فلزی سخت طبقه بندی می‌گردد که با لیگاندهای سخت پیوندهای بسیار پایداری را تشکیل می‌دهد [۳۹]. از نظر ساختاری، BPR دارای چندین اتم اکسیژن و گروه‌های هیدروکسیل است که به عنوان محل‌های سخت در نظر گرفته می‌شود و در اینجا گروه هیدروکسیل یک موقعیت مطلوب برای Al^{+3} است. مطالعات انجام شده توانایی یون فلزی Al^{+3} را برای اتصال به اتمهای اکسیژن در اکثر کمپلکس‌های هشت وجهی تایید می‌کند [۴۰]. زمانی که یون‌های فلزی و لیگاندها در نسبت‌های استوکیومتری ۱:۲ وجود داشته باشند یک ساختار چهاروجهی نیز مشاهده می‌شود. کمپلکس‌های هشت‌وجهی و چهاروجهی با ساختار $[M(H_2O)_4(BPR)]^+$ و $[M(H_2O)_2(BPR)_2]^-$ برای حالت اتصال میزبان-مهمان BPR با یون‌های Al^{+3} (طرح ۱) نیز پیشنهاد شده‌است [۴۱-۴۵].



طرح شماتیک ۱. ساختار اتصال میزبان-مهمان پیشنهادی کمپلکس‌های $[Al-BPR]$

۳-۶- مطالعه زمان پاسخ واقعی

تغییرات وابسته به زمان در طیف جذبی حسگر شیمیایی BPR مورد بررسی قرار گرفت. تعیین زمان واقعی، یک عامل مهم برای کاربردهای عملی است. زمان پاسخ حسگر شیمیایی ساخته شده در فواصل زمانی ۱۰-۰ دقیقه بررسی شد (شکل ۹). بیشترین زمان پاسخ برای تعیین آلومینیوم پس از ۳ دقیقه به دست آمد و به مدت ۱۰ دقیقه ثابت ماند. این زمان پاسخ دهی کوتاه (۳ دقیقه) می‌تواند یک روش سریع جدید را برای تعیین آلومینیوم ارائه دهد.

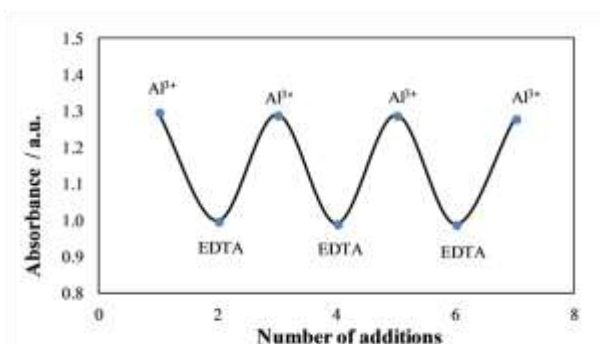


شکل ۹. زمان پاسخ برای تشخیص رنگ‌سنجی Al^{3+} (۲۰۰ میکرو مول بر لیتر) و F^{-} توسط BPR در ۵۱۸ نانومتر و [Al-BPR] در مدت زمان ۶۰۰ ثانیه در محیط $DMSO/H_2O$ (5/5, v/v) در $pH = 3.5$

۷-۳- برگشت پذیری برهمکنش کمپلکس [Al-BPR]

پاسخ برگشت‌پذیری یک حسگر شیمیایی، از ویژگی‌های ضروری برای کاربرد عملی آن است. برگشت‌پذیری BPR نسبت به Al^{3+} با استفاده از نمک دی‌سدیک اتیلن دی‌آمین تتراستیک اسید (Na_2EDTA) به عنوان عامل کی‌لیت‌کننده بررسی شد. آزمایشات نشان می‌دهد که Na_2EDTA در مقایسه با BPR دارای قابلیت اتصال قوی‌تری با Al^{3+} است و می‌تواند کمپلکس [EDTA-Al] پایدارتری را تشکیل دهد. پس از افزودن Na_2EDTA به محلول کمپلکس

[Al-BPR] پیک جذبی در طول موج ۵۱۸ نانومتر بلافاصله کاهش یافت. با افزودن مقادیر بیشتری از Al^{3+} ، جذب در ۵۱۸ نانومتر به شدت اولیه بازیابی شد. تغییرات جذب در ۵۱۸ نانومتر، حتی پس از چندین چرخه، بعد از افزودن متوالی Al^{3+} و Na_2EDTA تقریباً برگشت پذیر بود (شکل ۱۰). چنین برگشت‌پذیری می‌تواند برای ساخت دستگاه‌های حسگر برای تشخیص Al^{3+} قابل توجه باشد.



شکل ۱۰. چرخه برگشت‌پذیری آزمایش طیف سنجی UV-Vis گیرنده BPR پس از افزایش متوالی Al^{3+} و EDTA در $pH = 3.5$

۸-۳- آنالیز Al^{+3} در نمونه های واقعی

کاربرد عملی حسگر شیمیایی BPR با استفاده از روش تزریق و بازیابی ارزیابی شد. نتایج مربوط به آنالیز نمونه های آب در جدول ۱ نشان داده شده است. نتایج بازیابی محاسبه شده برای مقادیر مشخص Al^{+3} اضافه شده به نمونه آب بین ۹۷ تا ۱۰۵ درصد بود.

جدول ۱. تعیین یون Al^{+3} در نمونه های آب با روش پیشنهادی

نمونه	Al^{+3} ($\mu g L^{-1}$) اضافه شده	Al^{+3} ($\mu g L^{-1}$) یافت شده	بازیابی %
	-	ND	-
آب لوله کشی	۵۶,۰	۵۵,۴	۹۸,۹۲
□	۸۰,۰	۷۸,۰	۹۷,۵
	-	ND	-
آب معدنی	۵۶,۰	۵۷,۵	۱۰۲,۶۸
	۸۰,۰	۸۴,۰	۱۰۵,۰
ND ^a	-	-	-

ND^a = تشخیص داده نشد

۹-۳- ارقام شایستگی

در شرایط بهینه، منحنی کالیبراسیون شدت جذب، با افزودن تک مرحله ای غلظت های مختلفی از محلول های استاندارد Al^{+3} به محلول BPR رسم شد. یک رابطه خطی بین جذب و غلظت آلومینیوم در محدوده غلظتی 10^{-5} تا 10^{-6} (مول بر لیتر) Al^{+3} دارای ضریب همبستگی ۰,۹۹۸۲ است. حد تشخیص (LOD) و حد اندازه گیری (LOQ) با استفاده از معادلات ۳ و ۴ محاسبه شد. بر اساس منحنی کالیبراسیون، حد اندازه گیری و حد تشخیص تعیین رنگ سنجی Al^{+3} به ترتیب $7,37 \times 10^{-7}$ و $2,21 \times 10^{-7}$ مول بر لیتر بدست آمد. مقدار انحراف استاندارد اندازه گیری شده برای دو غلظت $1,87 \times 10^{-5}$ و 10^{-5} $3,07 \times 10^{-7}$ مول بر لیتر آلومینیوم به ترتیب ۲,۹ و ۲,۱ درصد تعیین شد.

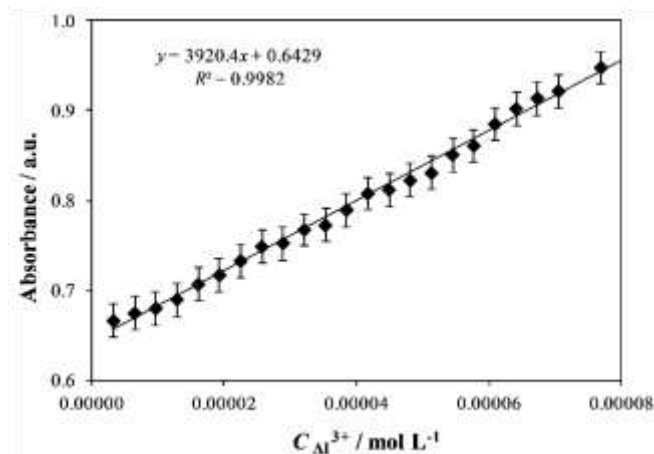
$$C_{LOD} = 3 \frac{S_b}{m} \quad (3)$$

$$C_{LOQ} = 10 \frac{S_b}{m} \quad (4)$$

در اینجا S_b انحراف استاندارد محلول شاهد و m شیب منحنی کالیبراسیون است.

^b limits of detection

^c limits of detection quantitation



شکل ۱۱. نمودار جذب [Al-BPR] در ۵۱۸ نانومتر به عنوان تابعی از غلظت Al^{3+} در محدوده غلظتی 1.0×10^{-7} - 1.0×10^{-5} مول بر لیتر در $pH = 3.5$

۴- نتیجه گیری

در این مطالعه، به معرفی یک حسگر شیمیایی بسیار حساس و انتخابی نسبت به Al^{3+} و F^- پرداخته شده است. این حسگر می‌تواند یون‌های Al^{3+} را با تغییر میزان جذب در طول موج ۵۱۸ نانومتر شناسایی کند. تغییر در جذب بر اساس طبیعت کی‌لیت شدن BPR با Al^{3+} از طریق بخش ۱ و ۲ دی‌هیدروکسیل می‌باشد. شناسایی و تشخیص را می‌توان با تغییرات رنگ قابل توجه از قرمز به بنفش در محیط DMSO/H₂O تحت تاثیر نورمتری اندازه‌گیری کرد. تشخیص Al^{3+} تحت تاثیر حضور اکثر یون‌های فلزی رقیب قرار نمی‌گیرد. همچنین مشخص شد که توانایی اتصال BPR با Al^{3+} از نظر شیمیایی با Na₂EDTA برگشت پذیر است. حد تشخیص برای Al^{3+} 2.21×10^{-7} و محدوده خطی 1.0×10^{-5} - 1.0×10^{-6} مول بر لیتر بود. علاوه بر این، کمپلکس [Al-BPR] به عنوان یک حسگر شیمیایی عالی برای تشخیص آنیون F⁻ عمل می‌کند. این کمپلکس [Al-BPR] دارای طول موج جذبی در ۵۱۸ نانومتر می‌باشد که با افزودن محلول یون فلورید، شدت از ۵۱۸ نانومتر کاهش یافته و نوار جذبی جدیدی در طول موج ۵۴۸ نانومتر ایجاد می‌گردد. محدوده خطی برای اندازه‌گیری یون فلورید در محدوده غلظتی 1.0×10^{-4} - 4.0×10^{-5} مول بر لیتر می‌باشد. آزمایش‌های این روش می‌تواند به سرعت عمل زیاد، سادگی، عدم نیاز به تجهیزات پیچیده و استفاده از یک حسگر گزینش پذیر با تغییر رنگ مشهود اشاره نمود.

۵- تقدیر و تشکر

نویسندگان این مقاله مراتب قدردانی و سپاس خود را از دانشگاه پیام نور به جهت حمایت‌های مادی و معنوی در این کار پژوهشی اعلام می‌دارند.

۶- فهرست منابع و مآخذ

- [1] Rai, P.K., Lee, S.S., Zhang, M., Tsang, Y.F., & Kim, K.H. (2019). Heavy metals in food crops: Health risks, fate, mechanisms, and management. *Environment international*, 125, 365-385.
- [2] Antoniadis, V., Golia, E. E., Liu, Y.-T., Wang, S.-L., Shaheen, S. M., & Rinklebe, J. (2019). Soil and maize contamination by trace elements and associated health risk assessment in the industrial area of Volos, Greece. *Environment international*, 124, 79-88.
- [3] Rai, P. K. (2018). *Phytoremediation of emerging contaminants in wetlands*. CRC Press.
- [4] Yang Yang, Y. Y., Chang, A., Wang Meie, W. M., Chen WeiPing, C. W., & Peng Chi, P. C. (2018). Assessing cadmium exposure risks of vegetables with plant uptake factor and soil property. *Environmental pollutant*, 238, 263-269.
- [5] Aghashahi, M., Momeni, H. R., & Darbandi, N. (2020). Impact of aluminium toxicity on vital human sperm parameters—protective effects of silymarin. *Andrologia*, 52(10), e13742.
- [6] Islam, M. A., Morton, D. W., Johnson, B. B., Pramanik, B. K., Mainali, B., & Angove, M. J. (2018). Metal ion and contaminant sorption onto aluminium oxide-based materials: A review and future research. *Journal of environmental chemical engineering*, 6(6), 6853-6869.
- [7] Walton, R. C., McCrohan, C. R., Livens, F., & White, K. N. (2010). Trophic transfer of aluminium through an aquatic grazer-omnivore food chain. *Aquatic toxicology*, 99(1), 93-99.
- [8] Kumar, R. S., & Kumar, S. A. (2019). Highly selective fluorescent chemosensor for the relay detection of Al³⁺ and picric acid. *Inorganic Chemistry Communications*, 106, 165-173.
- [9] Krewski, D., Yokel, R. A., Nieboer, E., Borchelt, D., Cohen, J., Harry, J., Kacew, S., Lindsay, J., Mahfouz, A. M., & Rondeau, V. (2007). Human health risk assessment for aluminium, aluminium oxide, and aluminium hydroxide. *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part B*, 10(S1), 1-269.
- [10] Liao, Z.-C., Yang, Z.-Y., Li, Y., Wang, B.-D., & Zhou, Q.-X. (2013). A simple structure fluorescent chemosensor for high selectivity and sensitivity of aluminum ions. *Dyes and Pigments*, 97(1), 124-128.
- [11] Meng, Q., Liu, H., Sen, C., Cao, C., & Ren, J. (2012). A novel molecular probe sensing polynuclear hydrolyzed aluminum by chelation-enhanced fluorescence. *Talanta*, 99, 464-470.
- [12] Kepp, K. P. (2012). Bioinorganic chemistry of Alzheimer's disease. *Chemical reviews*, 112(10), 5193-5239.
- [13] Kaur, K., Bhardwaj, V. K., Kaur, N., & Singh, N. (2012). Imine linked fluorescent chemosensor for Al³⁺ and resultant complex as a chemosensor for HSO₄⁻ anion. *Inorganic Chemistry Communications*, 18, 79-82.
- [14] Darbre, P. D. (2005). Aluminium, antiperspirants and breast cancer. *Journal of inorganic biochemistry*, 99(9), 1912-1919.

- [15] Gupta, V. K., Mergu, N., & Singh, A. K. (2014). Fluorescent chemosensors for Zn^{2+} ions based on flavonol derivatives. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 202, 674-682.
- [16] Santos, E. J., Fantin, E. B., Paixão, R. E., Herrmann, A. B., & Sturgeon, R. E. (2015). Spectrophotometric determination of aluminium in hemodialysis water. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 26, 2384-2388.
- [17] Huang, P., Li, J., Liu, X., & Wu, F. (2016). Colorimetric determination of aluminum (III) based on the aggregation of Schiff base-functionalized gold nanoparticles. *Microchimica Acta*, 183, 863-869.
- [18] Gupta, V. K., Shoorra, S. K., Kumawat, L. K., & Jain, A. K. (2015). A highly selective colorimetric and turn-on fluorescent chemosensor based on 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol for the detection of aluminium (III) ions. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 209, 15-24.
- [19] Jung, J. Y., Han, S. J., Chun, J., Lee, C., & Yoon, J. (2012). New thiazolothiazole derivatives as fluorescent chemosensors for Cr^{3+} and Al^{3+} . *Dyes and Pigments*, 94(3), 423-426.
- [20] Kumar, A., Bhatt, M., Vyas, G., Bhatt, S., & Paul, P. (2017). Sunlight induced preparation of functionalized gold nanoparticles as recyclable colorimetric dual sensor for aluminum and fluoride in water. *ACS applied materials & interfaces*, 9(20), 17359-17368.
- [21] Harwood, J., & Huysen, D. (1968). The automated analysis of fluoride in water using zirconium-xylene orange. *Water Research*, 2(9), 637-642.
- [22] Dhillon, A., Nair, M., & Kumar, D. (2016). Analytical methods for determination and sensing of fluoride in biotic and abiotic sources: a review. *Analytical Methods*, 8(27), 5338-5352.
- [23] Zhang, H., Yang, K., Chen, C., Wang, Y., Zhang, Z., Tang, L., Sun, Q., Xue, S., & Yang, W. (2018). 1, 4-Diketo-pyrrolo [3, 4-c] pyrroles (DPPs) based insoluble polymer films with lactam hydrogens as renewable fluoride anion chemosensor. *Polymer*, 149, 266-272.
- [24] Ward, C. J., Patel, P., & James, T. D. (2001). A Molecular Colour Sensor for Fluoride. *Chemistry Letters*(5), 406-407.
- [25] Zolgharnein, J., Shahrjerdi, A., Azimi, G., & Ghasemi, J. (2009). Spectrophotometric determination of trace amounts of fluoride using an Al-xylene orange complex as a colored reagent. *Analytical Sciences*, 25(10), 1249-1253.
- [26] Feng, Y., Li, X., Ma, H., Zhang, Z., Zhang, M., & Hao, S. (2018). A simple fluorescent film probe for the detection of fluoride anion in organic solution. *Dyes and Pigments*, 153, 200-205.
- [27] Egorov, V., Kachanovich, I., & Nazarov, V. (2008). Determination of fluoride ions by titration with aluminum chloride to a preset potential. *Journal of Analytical Chemistry*, 63, 902-906.
- [28] Yang, L., Liu, Y.-L., Liu, C.-G., Fu, Y., & Ye, F. (2021). A naked-eye visible colorimetric and ratiometric chemosensor based on Schiff base for fluoride anion detection. *Journal of Molecular Structure*, 1236, 130343.

- [29] Zhu, C.-Q., Chen, J.-L., Zheng, H., Wu, Y.-Q., & Xu, J.-G. (2005). A colorimetric method for fluoride determination in aqueous samples based on the hydroxyl deprotection reaction of a cyanine dye. *Analytica chimica acta*, 539(1-2), 311-316.
- [30] Azad, F. N., Ghaedi, M., Dashtian, K., Montazerzohori, M., Hajati, S., & Alipanahpour, E. (2015). Preparation and characterization of MWCNTs functionalized by N-(3-nitrobenzylidene)-N'-trimethoxysilylpropyl-ethane-1, 2-diamine for the removal of aluminum (iii) ions via complexation with eriochrome cyanine R: spectrophotometric detection and optimization. *RSC advances*, 5(75), 61060-61069.
- [31] Santarossa, D. G., Talio, M. C., & Fernández, L. P. (2016). Aluminium traces determination in biological and water samples using a novel extraction scheme combined with molecular fluorescence. *Microchemical Journal*, 129, 274-280.
- [32] Panhwar, A. H., Tuzen, M., & Kazi, T. G. (2018). Deep eutectic solvent based advance microextraction method for determination of aluminum in water and food samples: Multivariate study. *Talanta*, 178, 588-593.
- [33] Al-Kindy, S. M., Al-Hinai, A., Al-Rasbi, N. K., Suliman, F. E. O., & Al-Lawati, H. J. (2015). Spectrofluorimetric determination of aluminium in water samples using N-((2-hydroxynaphthalen-1-yl) methylene) acetylhydrazide. *Journal of Taibah University for Science*, 9(4), 601-609.
- [34] Ni, Y., Huang, C., & Kokot, S. (2007). Simultaneous determination of iron and aluminium by differential kinetic spectrophotometric method and chemometrics. *Analytica chimica acta*, 599(2), 209-218.
- [35] Shishov, A. Y., Bulatov, A., Moskvina, A., & Moskvina, L. (2014). Simultaneous cyclic-injection spectrophotometric determination of aluminum and iron in petroleum products. *Journal of Analytical Chemistry*, 69, 1159-1164.
- [36] Wyganowski, C., & Kolczynska, M. (1982). Spectrophotometric determination of aluminum with bromopyrogallol red in the presence of surfactants. *Microchemical Journal*, 27(1), 37-43.
- [37] O. D. Renedo, A. M. Navarro, E. V. Romey, M. A. Lomillo, "Determination of aluminum using different techniques based on the Al (III) morin- complex" *Talanta*, vol. 196, pp. 131-136, 2019.
- [38] Benesi, H. A., & Hildebrand, J. (1949). A spectrophotometric investigation of the interaction of iodine with aromatic hydrocarbons. *Journal of the American Chemical Society*, 71(8), 2703-2707.
- [39] Pearson, R. G. (1968). Hard and soft acids and bases, HSAB, part 1: Fundamental principles. *Journal of Chemical Education*, 45(9), 581.
- [40] Malacaria, L., Corrente, G. A., Beneduci, A., Furia, E., Marino, T., & Mazzone, G. (2021). A review on coordination properties of Al (III) and Fe (III) toward natural antioxidant molecules: Experimental and theoretical insights. *Molecules*, 26(9), 2603.

- [41] Karimi, M., Benvidi, A., Beidoki, M., Karimi Zarchi, M., Dalirnasab, S., & Dehghan Tezerjani, M. (2020). Designing a simple electrochemical method for ozone generation and using for removal of C.I. Reactive blue 203 (RB 203) from textile wastewater. *Journal of Applied Chemistry*, 15(57) 45-53.
- [42] Baladi, E., Nobakht, V., & Tarassoli, A. (2019). Synthesis and characterization of two new Zn(II) metal-organic networks with iodine capture capability in solution. *Journal of Applied Chemistry*, 14 (50) 291-302.
- [43] Beigi, F., & Manteghi, F. (2020). Investigation of cobalt-aluminum layered double hydroxide (Co-Al-LDH) performance in methyl orange adsorption. *Journal of Applied Chemistry*, 15 (55) 299-312.
- [44] Shrifzade, G., Asghari, A., & Rajabi, M. (2019). Simultaneous analysis of Al (III), Cu(II) and Fe(II) ions in aqueous solutions : using partial least square(PLS) method based UV-Vis spectrophotometry. *Journal of Applied Chemistry*, 14(50) 193-208.
- [45] Azadbakht, R., Almasi, T., & Khanabadi, J. (2016). A new fluorescent chemosensor for detection of aluminium ions. *Journal of Applied Chemistry*, 11(38) 75-84.

