



فصل نامه علمی ((دفاع هوافضایی))
دوره ۲، شماره ۴، اسفند ۱۴۰۲

عنوان مقالات

مقاله پژوهشی

طراحی و سنتز حسگر رنگ سنجی ساده، حساس و انتخابی برای تعیین متوالی آنالیت‌های دوگانه، مس دو ظرفیتی و آرژنین و کاربردهای آن برای اندازه‌گیری در نمونه های واقعی (آب آشامیدنی در پادگان نظامی، آب معدنی و سرم خون سربازان)

حسین توللی^{۱*}، مریم السادات سلامی^۲، ابوالفتح پرهامی^۳، محمدعلی کریمی^۴

۱. استاد، گروه شیمی، دانشگاه پیام نور، ۴۶۹۷-۱۹۳۹۵ تهران، جمهوری اسلامی ایران
۲. دانشجوی دکتری، دانشگاه پیام نور، ۴۶۹۷-۱۹۳۹۵ تهران، جمهوری اسلامی ایران
۳. استادیار، گروه شیمی، دانشگاه پیام نور، ۴۶۹۷-۱۹۳۹۵ تهران، جمهوری اسلامی ایران
۴. استاد، گروه شیمی، دانشگاه پیام نور، ۴۶۹۷-۱۹۳۹۵ تهران، جمهوری اسلامی ایران

اطلاعات مقاله

چکیده

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۰۳/۱۵

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۰۷/۰۸

کلمات کلیدی:

حسگر شیمیایی، آلیزارین رد، مس دو ظرفیتی، آرژنین.

در این پژوهش آلیزارین رد، برای اولین بار به عنوان یک حسگر شیمیایی رنگ‌سنجی متوالی معرفی گردیده است، که برای تشخیص و اندازه‌گیری متوالی مس دو ظرفیتی (Cu^{2+}) و آرژنین (Arg) در محیط آبی مورد استفاده قرار می‌گیرد. فرآیند تشخیص دو مرحله‌ای می‌باشد. واکنش آلیزارین رد (Aliz) و Cu^{2+} در مرحله اول تغییر رنگ محسوس از زرد به نارنجی، و در مرحله دوم واکنش بین (Aliz-Cu) و Arg تغییر رنگ محسوس از نارنجی به بنفش را نشان می‌دهد. تعاملات فوق با طیف سنجی فرابنفش-مرئی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که آلیزارین رد و Aliz-Cu به ترتیب میل پیوندی قوی و حد تشخیص و محدوده خطی خوبی برای گونه‌های Cu^{2+} و Arg را دارند. در نهایت با استفاده از این روش این دوگونه را با موفقیت در نمونه‌های واقعی اندازه‌گیری کردیم.



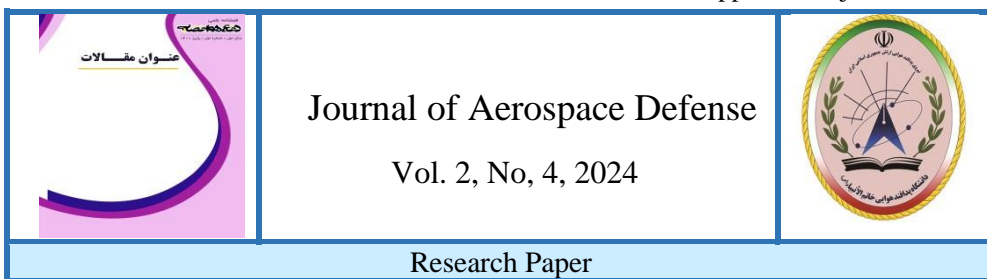
نویسنده مسئول: حسین توللی

ایمیل:

Tavallali@pnu.ac.ir
Tavallali@yahoo.com

استناد به مقاله: حسین توللی، مریم السادات سلامی، ابوالفتح پرهامی، محمدعلی کریمی، طراحی و سنتز حسگر

رنگ سنجی ساده، حساس و انتخابی برای تعیین متوالی آنالیت‌های دوگانه، مس دو ظرفیتی و آرژنین و کاربردهای آن برای اندازه‌گیری در آب آشامیدنی در پادگان نظامی، آب معدنی و سرم خون سربازان، مجله علمی پژوهشی دفاع هوافضایی دوره ۲، شماره ۴ اسفند ۱۴۰۲.



Design and synthesis of simple, sensitive and selective colorimetric sensor for sequential determination of dual analytes, Cu^{2+} and arginine and its applications for measurement in real samples (drinking water in military barrack, mineral water and in the blood serum of soldiers)

Hossein Tavallali¹, Maryam Sadat Salami², Abolfath Parhami³, and Mohamad Ali karimi⁴

¹Professor (responsible author), Department of Chemistry, Payame Noor University, 19395-4697 Tehran, Islamic Republic of Iran.

²Doctoral student, Department of Chemistry, Payame Noor University, 19395-4697 Tehran, Islamic Republic of Iran.

³Assistant Professor, Department of Chemistry, Payame Noor University, 19395-4697 Tehran, Islamic Republic of Iran.

⁴Professor, Department of Chemistry, Payame Noor University, 19395-4697 Tehran, Islamic Republic of Iran.

Article Information

Accepted: 2024/05/20

Received: 2023/09/30

Keywords:

Chemosensor, Alizarin Red, Cu^{2+} , Arginine.



Corresponding author:

:Hossein Tavallali

Email:

Tavallali@pnu.ac.ir
Tavallali@yahoo.com

Abstract

In this research, Alizarin Red has been introduced for the first time as a sequential chemosensor to detect and measure Cu^{2+} and arginine (Arg) in an aqueous medium. The reaction of Alizarin Red (Aliz) and Cu^{2+} in the first step shows a noticeable change from yellow to orange, in addition, in the second step the reaction between (Aliz-Cu) and Arg shows a noticeable color change from orange to purple. The above interactions were investigated by Uv-visible spectroscopy. The results showed that Alizarin Red and Aliz-Cu have strong binding affinity, good detection limit, and linear range for Cu^{2+} and arginine. Finally, by using this method, we successfully measured these two species in real samples.

HOW TO CITE: Hossein Tavallali, Maryam Sadat Salami, Abolfath Parhami, and Mohamad Ali karimi, Design and synthesis of simple, sensitive and selective colorimetric sensor for sequential determination of dual analytes, Cu^{2+} and arginine and its applications for measurement in drinking water in military barrack, mineral water and in the blood serum of soldiers, Journal of Aerospace Defense, Vol. 2, No4. 2024,.

۱- مقدمه

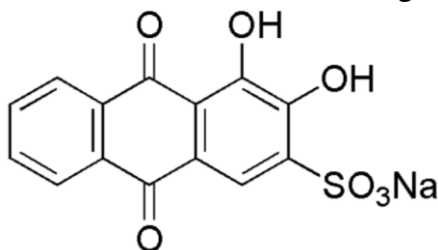
مس یک فلز قرمز رنگ و سنگین می باشد، که با ترکیب شدن با عناصر دیگر و تشکیل ترکیبات مختلف رنگ و خواص آن تغییر می کند. این عنصر مکمل اساسی برای گیاهان و سایر گونه‌های زنده است. مس دارای رسانایی الکتریکی، هدایت حرارتی، اکسیداتیو است و می تواند تحت هیدرولیز قرار گیرد. مس که یکی از عناصر کمیاب ضروری برای موجودات زنده می باشد، نقش مهمی در واکنش‌های بیوشیمیایی مختلف از جمله مشارکت در متابولیسم پروتئین‌ها، لیپیدها و کربوهیدرات‌ها و در سنتز و تجزیه اسیدهای نوکلئیک دارد. کمبود مس باعث ایجاد برخی بیماری‌ها مانند اختلالات زیست‌شیمیایی و عملکردی فیزیولوژیکی می شود. با این حال، مصرف بیش از حد می تواند مضر باشد و منجر به استفراغ، اسهال، تحریک بینی و گلو، اختلالات کبدی و حتی تولید رادیکال‌های مضر هیدروکسیل آزاد شود که می تواند با از بین بردن DNA باعث سرطان شود [۱-۵]. روش‌های مختلفی برای شناسایی و اندازه‌گیری مس ارائه شده است، مانند حسگر الکتروشیمیایی اصلاح شده [۶]، استخراج میکرو-مایع-مایع به همراه طیف سنجی جذبی اتمی (کوره گرافیتی) [۴]، استخراج فاز جامد همراه شده با طیف سنجی نوری [۷]، طیف‌سنجی نوری به وسیله حسگر سنتزی [۸] و غیره.

آرژنین یک آمینو اسید نیمه یا مشروط ضروری برای انسان در نظر گرفته می شود. اصطلاح نیمه ضروری معمولاً به اسیدهای آمینه ای اطلاق می شود که از سایر اسیدهای آمینه ضروری تولید می شوند و این آمینو اسیدها ممکن است از رژیم غذایی به دست آیند. اگر مقدار کافی پیش ساز وجود نداشته باشد یا اگر سیستم سنتز زیستی معیوب باشد، آرژنین در مسیرهای سنتز زیستی متعدد از جمله سنتز پروتئین، چرخه اوره/اورنیتین، سنتز پلی آمین و تولید اکسید نیتریک موقعیت مرکزی را اشغال می کند. آرژنین یک آمینو اسید پایه است که به وفور در موجودات زنده وجود دارد. در انسان، ال آرژنین نقش حیاتی در عملکرد سیستم قلبی عروقی، غدد درون ریز و ایمنی دارد. بنابراین تشخیص دقیق ال-آرژنین در نمونه‌های زیستی به عنوان یک حوزه مهم تحقیقاتی برای تشخیص بیماری و درمان‌های مرتبط با آرژنین در نظر گرفته می شود [۹-۱۲]. روش‌های مختلفی برای شناسایی و اندازه‌گیری آرژنین ارائه شده است، که شامل اندازه‌گیری الکتروفورز مویرگی (تشخیص رسانایی بدون تماس جفت شده به صورت خازنی) [۱۳]، الکتروفورز ناحیه مویرگی فوق سریع [۱۴]، حسگر زیستی با استفاده از نانو ذرات [۱۵]، تعیین الکتروشیمیایی [۱۶]، حسگر مرئی و فلورسانس [۱۷] و غیره می باشد. با توجه به مطالب ذکر شده اندازه‌گیری هر دو آنالیت مس و آرژنین در موجودات زنده ضروری می باشد.

حساسیت بالا و استفاده آسان از تکنیک‌های تجزیه‌ای مبتنی بر طیف سنجی ماوراءبنفش-مرئی و فلورسانس باعث شده است که در سال‌های اخیر مورد توجه قرار گیرد. بسیاری از شیمی حسگرهای رنگ سنجی و فلورسانس که برای یک آنالیت خاص انتخابی هستند در این سال‌ها ارائه شده اند. در سال‌های اخیر توجه زیادی به طراحی و توسعه حسگرهای شیمیایی حساس برای کشف آنالیت‌های مختلف مانند کاتیون‌ها، آنیون‌ها، اسیدهای آمینه، پپتیدها و نوکلئوتیدها صورت

گرفته است [۱۸-۲۰]. حسگرهای چند منظوره برای تشخیص متوالی کاتیون‌ها و آنیون‌ها توجه زیادی را برای تجزیه و تحلیل متوالی به خود جلب کرده‌اند، زیرا آنها یک سری مزایای از جمله هزینه کمتر، پاسخ سریع‌تر و عملکرد ساده را نشان می‌دهند. ساخت بسیاری از گیرنده‌های جدید ذکر شده در بالا نسبتاً پیچیده و زمان‌بر است و به ابزارهای گران قیمت برای تشخیص نیاز دارد [۲۱]. در سال‌های اخیر، کاتیون‌ها، آنیون‌ها و سایر آنالیت‌ها توسط گروه ما با استفاده از رنگ‌های تجاری و با استفاده از روش‌های طیف سنجی و فلورسانس مورد شناسایی و اندازه‌گیری قرار گرفت، شیمی حسگرهای شیمیایی ساده‌ای طراحی و معرفی شدند، که نیازی به تجهیزات پیچیده و عملیات آماده‌سازی ندارند و زمان‌بزن نیز نمی‌باشند [۲۲-۳۴].

آلیزارین رد اس که همچنین به عنوان آلیزارین کارمید و موردنت رد ۳ شناخته می‌شود، یک نمک سدیم محلول در آب از اسید سولفونیک آلیزارین با فرمول شیمیایی $C_{14}H_7NaO_7S$ می‌باشد، که ساختار آن در شکل ۱ نشان داده شده است.



شکل ۱- ساختار آلیزارین رد

آلیزارین یکی از ترکیبات پر کاربرد و جدا شده گسترده با نام شیمیایی ۱ و ۲-دی هیدروکسی-۹ و ۱۰-آنتراکینون می‌باشد که از خانواده آنتراکینون‌ها است، که شامل سه حلقه مزدوج آروماتیک و در حلقه‌های مرکزی شامل دو گروه کتونی است. توجه زیادی بر روی بررسی تئوری و تجربی آلیزارین و آنتراکینون‌ها متمرکز شده است. یکی از کاربردهایی که آلیزارین مانند سایر ترکیبات آنتراکینون دارد، استفاده از رنگدانه به عنوان یک کروموفور است که هنوز به طور قابل توجهی گسترش می‌یابد. کاربردهای آلیزارین: ۱- برای بازیابی آثار هنری، ۲- برداشت انرژی خورشیدی، ۳- شیمی تجزیه‌ای و همچنین استفاده از آنها به عنوان معرف تجزیه‌ای به دلیل توانایی کمپلکس شدن مانند دی هیدروکسی آنتراکینون‌ها است. دو گروه OH که در موقعیت‌های ۱ و ۲ از اکسیژن کینوئید قرار دارند، آلیزارین را برای تشکیل کیلاسیون با یون‌های فلزی مناسب می‌سازد. بسیاری از محققان استفاده از آلیزارین را به عنوان یک عامل تشخیص برای تعیین تعداد فلزات انتقالی و همچنین تعیین ثبات پایداری لیگاند و کمپلکس‌های آنها را بررسی کردند [۳۵-۳۸].

در این تحقیق، برای اولین بار یک حسگر شیمیایی چند منظوره برای آنالیز متوالی مس و آرژنین معرفی شده است. ما استفاده از آلیزارین رد به عنوان یک حسگر شیمیایی رنگ سنجی مس را گزارش کرده‌ایم. در ادامه، کمپلکس ایجاد شده در برهمکنش بین آلیزارین رد و مس ($Aliz-Cu$) تغییرات رنگ سنجی را با افزودن آرژنین در میان سایر آمینو اسیدها نشان داد. ما همچنین

تعاملات فوق را با تیتراسیون فرابنفش-مرئی بررسی کردیم. این روش بسیار انتخابی است. هرگونه اصلاح شیمیایی، فرآیندهای جداسازی، حلال‌های سمی و دستگاه‌های پیچیده نیز غیرضروری هستند و از این روش می‌توان برای تجزیه و تحلیل رضایت‌بخش نمونه‌های واقعی استفاده کرد.

۱-۱. پیشینه تحقیق

در سال ۲۰۱۹ سمهات کوکولباسی^۱ و همکارانش با استفاده از یک حسگر اصلاح شده جدید سنتزی توانستند به طور همزمان مس و سرب را اندازه‌گیری کنند [۶].

در سال ۲۰۱۹ برندا ام اس کاستا^۲ و همکارانش توانستند به طور همزمان آرژنین، اسکوربیک اسید و آسپارتیک اسید را به وسیله الکتروفورز مویینه اندازه‌گیری کنند [۱۳].

در سال ۲۰۲۰ اسرافید^۳ و همکارانش توانستند مس را در نمونه‌های تجزیه‌ای بوسیله طیف سنجی نوری سنتزی تشخیص دهند [۸].

در سال ۲۰۲۰ اشیش کومار سین^۴ و همکارانش توانستند آل آرژنین را بوسیله روش الکتروشیمی اندازه‌گیری کنند [۱۶].

در سال ۲۰۲۰ زاین چینگ بو^۵ و همکارانش توانستند آرژنین و استامینوفن را بوسیله حسگر مرئی و فلورسانس اندازه‌گیری کنند [۱۷].

در سال ۲۰۲۱ آلینسا آلمدیا دو پرادو^۶ و همکارانش توانستند با استفاده از روش الکتروفورز موئینه فوق سریع آرژنین و ایبوپروفن را اندازه‌گیری کنند [۱۴].

در سال ۲۰۲۳ آلا اس امین^۷ و همکارانش با استفاده از روش استخراج فاز جامد همراه شده با طیف سنجی نوری توانستند مس را اندازه‌گیری کنند [۷].

در سال ۲۰۲۳ کوان هان^۸ و همکارانش مقادیر بسیار کم مس را در نمونه‌های آب بوسیله استخراج میکرو مایع-مایع به همراه طیف سنجی جذبی اتمی (کوره گرافیتی) اندازه‌گیری کردند [۴].

در سال ۲۰۲۳ هانا ماتار^۹ و همکارانش توانستند آل آرژنین را توسط حسگر زیستی با استفاده از نانو ذرات تشخیص دهند [۱۵].

۲-۱. هدف از پژوهش

در این تحقیق، برای اولین بار یک حسگر شیمیایی چند منظوره برای آنالیز متوالی مس و آرژنین معرفی شده است. ما استفاده از آلیزارین رد را به عنوان یک حسگر شیمیایی رنگ سنجی مس را

¹ Semahat Kucukkolbasi

² Brenda MC Costa

³ Esraa Raafid

⁴ Ashish Kumar Singh

⁵ Xiangning Bu

⁶ Aliceana Almeida do Prado

⁷ Alaa S. Amin

⁸ Quan Han

⁹ Hanan A Matar

گزارش کرده‌ایم. در ادامه، کمپلکس ایجاد شده در برهمکنش بین آلزارین رد و مس (Aliz-Cu) تغییرات رنگ سنجی را با افزودن آرژنین در میان سایر آمینو اسیدها نشان داد. همچنین تعاملات فوق با تیتراسیون فرابنفش-مرئی مورد بررسی قرار گرفت. این روش بسیار انتخابی است. هرگونه اصلاح شیمیایی، فرآیندهای جداسازی، حلال‌های سمی و دستگاه‌های پیچیده نیز غیرضروری هستند و از این روش می‌توان برای تجزیه و تحلیل رضایت‌بخش نمونه‌های واقعی استفاده کرد. با توجه به مطالب ذکر شده در قسمت مقدمه اندازه‌گیری هر دو آنالیت مس و آرژنین در موجودات زنده ضروری می‌باشد.

۲. روش پژوهش

۲-۱. واکنشگرهای مورد استفاده

مواد شیمیایی مورد استفاده در این تحقیق، دارای خلوص تجزیه‌ای می‌باشد، که نیازی به خالص سازی بیشتر ندارد. از آب بدون یون و واکنشگرها با درجه‌ی خلوص بالا جهت آماده سازی محلول‌های نمونه و استاندارد استفاده شده است.

آمینواسیدهای آلانین، لئوسین، ایزولئوسین، سرین، پرولین، والین، فنیل آلانین، تیروزین، هیستیدین، لیزین، آرژنین، ترئونین، متیونین، سیستئین، تریپتوفان، آسپارتیک اسید، گلوتامیک اسید، سیکلودکسترین، گلوتامین، گلایسین ساخت شرکت سیگما آلدریج می‌باشند. جهت تهیه محلول‌های استوک آمینو اسیدهای فوق ($10^{-2} \times 10^{-1}$ مولار)، پس از حل شدن مقدار معین از آمینواسیدها بر اساس جرم مولکولی در آب بدون یون، در یک بالن حجمی ۱۰ میلی لیتری به حجم رسانده شدند. سپس جهت تهیه محلول‌های استاندارد $10^{-3} \times 10^{-1}$ مولار، محلول‌های فوق به صورت تازه با یکبار رقیق سازی به صورت روزانه تهیه گردید.

تمام نمک‌هایی که در تهیه محلول‌های کاتیون‌ها مورد استفاده در این کار استفاده می‌شود، از شرکت مرک تهیه شده است. محلولهای ذخیره کاتیون‌ها ($1 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$) که شامل Cu^{2+} ، Se^{2+} ، Ag^{+} ، Sr^{2+} ، Na^{+} ، Bi^{3+} ، Ca^{2+} ، Cd^{2+} ، K^{+} ، Zn^{2+} ، Mg^{2+} ، Mn^{2+} و Pb^{2+} می‌باشد، با حل کردن مقدار معینی از نمکهای نیترات آنها در آب بدون یون ساخته می‌شوند. محلولهای استاندارد کاری به صورت تازه با رقت‌های متوالی از محلول استوک ساخته شدند. محلول استاندارد آلزارین رد ($1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) به طور روزانه و با رقیق سازی‌های پی در پی از محلول ذخیره $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ با استفاده از آب مقطر یون زدایی شده آماده می‌شود.

۲-۲. دستگاه‌ها و وسایل مورد استفاده

-دستگاه اسپکتروفوتومتر ماوراء بنفش - مرئی ساخت شرکت شیمادزو مدل ۱۶۰۱ جذب طیف‌ها را در محدوده طول موج ۲۰۰-۸۰۰ نانومتر اندازه‌گیری و ثبت گردید.
۲-ترازوی دیجیتال سارتوریوس^۲ مدل ED2245 با دقت ۰/۰۰۰۱ گرم.

^۱ UV-vis Shimadzu 1601 PC

^۲ Sartorius

۳-دستگاه pH متر ساخت شرکت متروم مدل ۸۲۷^۱ برای اندازه‌گیری pH محلول‌ها مورد استفاده گرفت که قبل از هر بار استفاده با محلول‌های بافر استاندارد مرک کالیبره گردید.

۴-سرنگ ۲۵ و ۵۰ میکرولیتره‌میلتون^۲ با دقت $\pm 0.1\%$ میکرولیتر، برای تزریق حجم کمی از معرف‌ها به داخل سلول.

۵-سل کوارتز مکعبی یک سانتی متری.

۶-دماسنج برای اندازه‌گیری دما

۷-ظروف شیشه‌ای شامل لوله آزمایش، بشر، پیپت (۰/۵، ۱ و ۲ و ۱۰ میلی لیتری) بالن ژوژه (۵ و ۱۰ و ۲۵ و ۵۰ و ۱۰۰ میلی لیتری).

۳-۲ روش کار

تمام آزمایشات در دمای 25 ± 1 درجه سانتیگراد انجام شد. محلول ذخیره آلیزارین رد در یک محیط بافر آبی (بافر HEPES، ۱۰ میلی مول بر لیتر، pH ۷) آماده گردید. محلول استاندارد کاری آلیزارین رد به صورت تازه توسط رقت‌های متوالی از محلول استوک ساخته شد. ابتدا ۲/۵ میلی لیتر محلول استاندارد کاری ($10^{-4} \times 1/10$ مولار) آلیزارین رد در یک سل کوارتز با طول مسیر برابر ۱ سانتی‌متر ریخته شد و سپس محلول استاندارد کاری. کاتیون مس ($10^{-3} \times 1/10$ مولار) با استفاده از میکرو سرنگ به تدریج به محلول آلیزارین رد در این سلول اضافه شد. در طی این فرآیند، طیف‌های جذبی ثبت شد. ما تغییر رنگ محلول آلیزارین رد را از زرد به نارنجی پس از افزودن مس دو ظرفیتی ($9/90 \times 10^{-5} - 1/20 \times 10^{-6}$ مولار) مشاهده کردیم. سپس محلول کاری آرژنین ($10^{-3} \times 1/10$ مولار) به تدریج به کمپلکس ایجاد شده در مرحله قبل (Aliz-Cu) اضافه شد. در طی این فرآیند، طیف‌های جذبی ثبت شد. تغییر رنگ محلول (Aliz-Cu) از نارنجی به بنفش پس از افزودن آرژنین ($1/64 \times 10^{-4} - 1/20 \times 10^{-6}$ مولار) مشاهده گردید. در نتیجه، آلیزارین رد به عنوان حسگر شیمیایی برای مس دو ظرفیتی و کمپلکس (Aliz-Cu) به عنوان یک حسگر شیمیایی برای تشخیص آرژنین در یک محیط بافر آبی (بافر HEPES، ۱۰ میلی مول بر لیتر، pH ۷) استفاده قرار گرفت.

۳. نتایج و بحث

۳-۱ بررسی طیف فرابنفش مرئی آلیزارین رد برای تعیین مس دو ظرفیتی (Cu^{2+})

برای بررسی خواص طیفی آلیزارین رد در حضور کاتیون‌های مختلف، تغییرات در طیف فرابنفش مرئی آلیزارین رد با افزودن محلول‌های کاتیون‌های مختلف (نمک‌های نیترات)، Se^{2+} ، Cu^{2+} ، Ag^+ ، Sr^{2+} ، Na^+ ، Bi^{3+} ، Ca^{2+} ، K^+ ، Zn^{2+} ، Mg^{2+} ، Mn^{2+} و Pb^{2+} بررسی شدند. تنها مس دو ظرفیتی (Cu^{2+}) در میان تمام کاتیون‌های مورد بررسی می‌تواند تغییرات طیفی قابل توجهی ایجاد کند. طیف فرابنفش مرئی آلیزارین رد پیک جذب ماکزیمم را در ۴۲۳ نانومتر در یک محیط بافر آبی در (بافر HEPES، ۱۰ میلی مول بر لیتر، pH ۷) را نشان می‌دهد. (شکل ۲ -

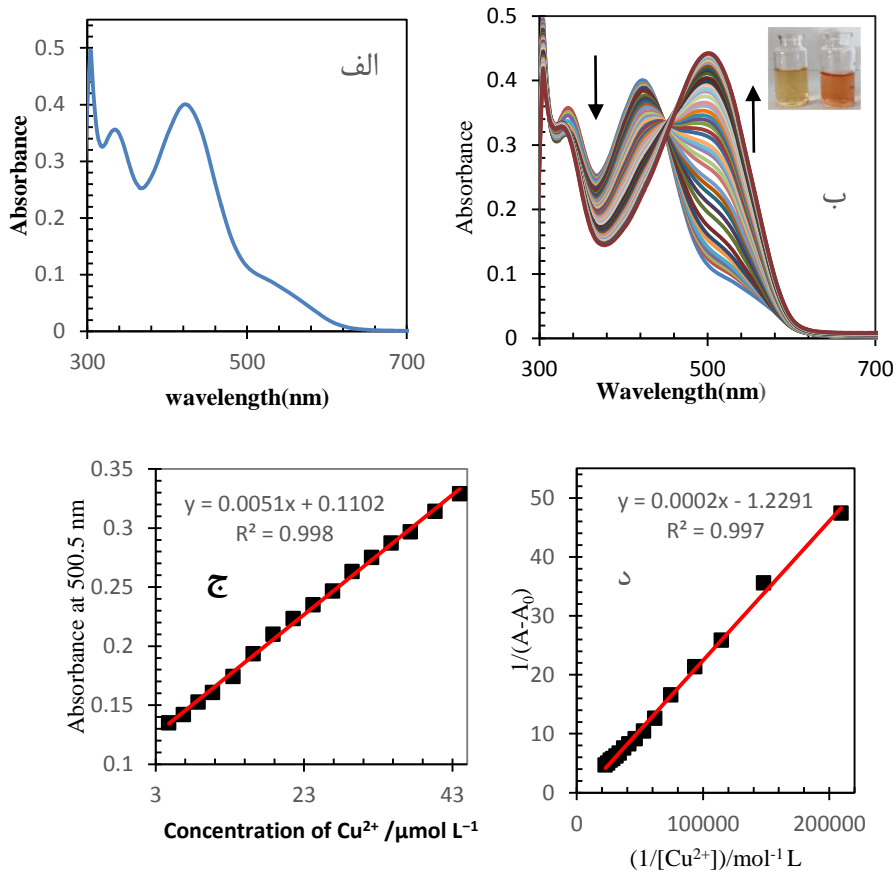
¹ Metrohom

² Hamilton

الف). آزمایش تیتراسیون جذب برای تعیین میل اتصال آلیزارین رد با یون مس دو ظرفیتی (Cu^{2+}) انجام شد. در طی فرآیند افزایش پی در پی یون های مس دو ظرفیتی ($9/90 \times 10^{-5}$ - $1/20 \times 10^{-6}$ مولار) به آلیزارین رد، شدت پیک جذب در ۴۲۳ نانومتر به طور قابل توجهی کاهش یافت و یک پیک جذب جدید در طول موج ۵۰۰/۵ نانومتر تشکیل شد (شکل ۲-ب) که منجر به تغییر رنگ محلول از زرد به نارنجی شد. نقطه ایزوبستیک در ۴۵۳ نانومتر ظاهر شد، که نشان دهنده اتصال آلیزارین رد با مس دو ظرفیتی (Cu^{2+}) می باشد، که یک جزء واحد را از طریق یک تبدیل شیمیایی واضح ایجاد می کند. شکل ۲-ج رابطه تناسب خطی بین جذب محلول آلیزارین رد در ۵۰۰/۵ نانومتر و غلظت Cu^{2+} در محیط بافر آبی (بافر HEPES، ۱۰ میلی مول بر لیتر، pH ۷) را نشان می دهد. نسبت استوکیومتری ۱ به ۱ برای کمپلکس آلیزارین رد -مس با تیتراسیون فرابنفش مرئی تعیین شد که توسط روش بنسی هیلد براند [۳۹-۴۰] تایید شد (شکل ۱-د). ثابت تشکیل کمپلکس فوق با معادله بنسی هیلد براند $10^3 \times 6/15$ لیتر بر مول محاسبه شد.

$$\text{معادله ۱- بنسی هیلد براند} \left[\frac{1}{K_{ass} [\text{Cu}^{2+}]^n} + 1 \right] = \frac{1}{(A-A_0)} = \frac{1}{(A_{max}-A_0)}$$

که در آن A_0 ، A و A_{max} به ترتیب برابر با جذب آلیزارین رد در ۵۰۰/۵ نانومتر بدون Cu^{2+} ، جذب آلیزارین رد پس از افزودن متوالی از Cu^{2+} ، جذب اشباع آلیزارین رد در حضور مقدار اضافی Cu^{2+} می باشد و $[\text{Cu}^{2+}]$ برابر با غلظت یون Cu^{2+} اضافه شده است.



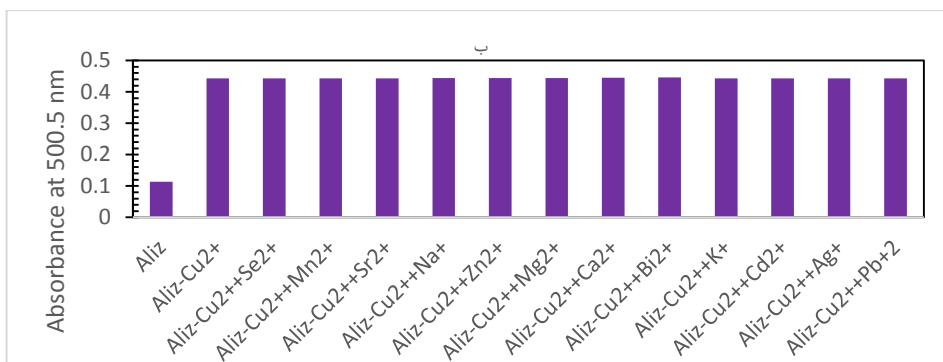
شکل ۲-الف-طیف فرابنفش-مرئی آلیزارین رد ب- تیتراسیون جذب آلیزارین رد با مس دو ظرفیتی ج- نمودار کالیبراسیون بین جذب محلول آلیزارین رد در ۵۰۰/۵ نانومتر و غلظت مس دو ظرفیتی در محیط بافر آبی (بافر HEPES، ۱۰ میلی مول بر لیتر، pH ۷) د- نمودار بنسی هیلد براند $1/A-A_0$ برحسب $1/[Cu^{2+}]$ در ۵۰۰/۵ نانومتر را نشان می‌دهد.

۲-۳ انتخاب پذیری حسگر شیمیایی جهت تشخیص مس دو ظرفیتی (Cu^{2+})

پاسخ انتخابی آلیزارین رد در یک محیط بافر آبی (بافر HEPES، ۱۰ میلی مول بر لیتر، pH ۷) به ۱۳ کاتیون مورد بررسی قرار گرفت (Cu^{2+} ، Se^{2+} ، Ag^+ ، Sr^{2+} ، Na^+ ، Bi^{3+} ، Ca^{2+} ، K^+ ، Cd^{2+} ، Zn^{2+} ، Mg^{2+} و Pb^{2+}) همانطور که در شکل ۳ نشان داده شده است، به جز Cu^{2+} ، هیچ کاتیونی نمی‌تواند تغییرات طیفی و رنگی قابل توجهی را نشان دهد، که نشان دهنده گزینش پذیری این حسگر شیمیایی (Aliz) جهت Cu^{2+} در مقایسه با کاتیون‌های دیگر است. رنگ ایجاد شده توسط ۱۰۰ میکرومولار از Cu^{2+} با ۵۰۰ میکرومولار از تداخلگرها تغییر نمی‌کند. با توجه به نتایج، آلیزارین رد یک حسگر با گزینش پذیری بالا برای Cu^{2+} است.



Aliz+ Pb²⁺
Aliz+ Mn²⁺
Aliz+ Mg²⁺
Aliz+ Zn²⁺
Aliz+ K⁺
Aliz+ Cd²⁺
Aliz+ Ca²⁺
Aliz+ Bi³⁺
Aliz+ Na⁺
Aliz+ Sr²⁺
Aliz+ Ag⁺
Aliz+ Se²⁺
Aliz+ Cu²⁺
Aliz



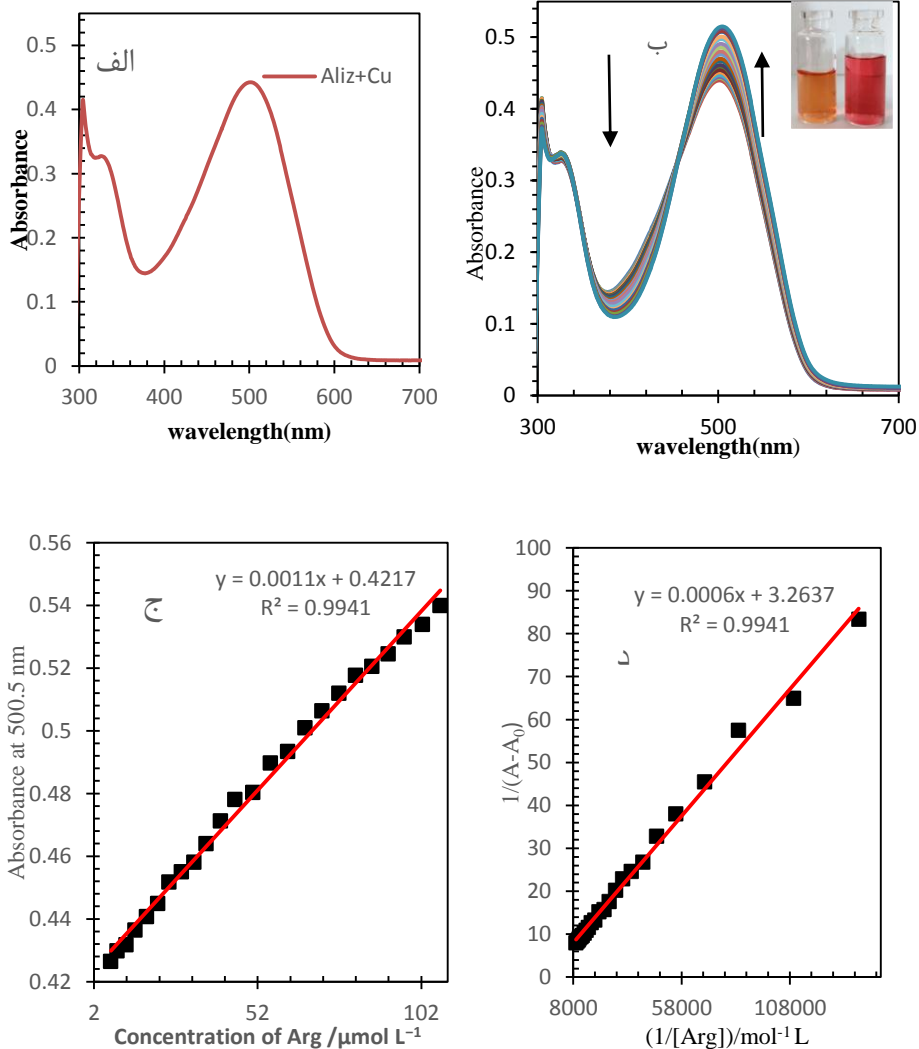
شکل ۳ الف- پاسخ انتخابی آلیزارین رد در یک محیط بافر آبی (بافر HEPES، ۱۰ میلی مول بر لیتر، pH ۷) به ۱۳ کاتیون مورد بررسی (Cu²⁺، Se²⁺، Ag⁺، Sr²⁺، Na⁺، Bi³⁺، Ca²⁺، Cd²⁺، K⁺، Zn²⁺، Mg²⁺، Mn²⁺ و Pb²⁺) ب-طیف فرابنفش مرئی آلیزارین رد (۱۰۰ میکرومولار)، آلیزارین رد (۱۰۰ میکرومولار) به علاوه مس (۱۰۰ میکرومولار)، آلیزارین رد (۱۰۰ میکرومولار) به علاوه مس (۱۰۰ میکرومولار) به علاوه ۵۰۰ میکرو مولر تداخلگرها در ۵/۵۰ نانومتر.

۳-۳ بررسی طیف فرابنفش مرئی کمپلکس آلیزارین رد-مس (Aliz-Cu) برای تعیین آرژنین

برای بررسی خواص طیفی کمپلکس آلیزارین رد-مس در حضور آمینو اسیدهای مختلف، تغییرات در طیف فرابنفش مرئی آلیزارین رد با افزودن محلول‌های آمینو اسیدهای مختلف (آلانین، لئوسین، ایزولئوسین، سرین، پرولین، والین، فنیل آلانین، تیروزین، هیستیدین، لیزین، آرژنین، ترئونین، متیونین، سیستئین، تریپتوفان، آسپارتیک اسید، گلوتامیک اسید، سیکلودکسترین، گلوتامین، گلیسین) بررسی شدند. تنها آرژنین (Arg) در میان تمام آمینو اسیدها مورد بررسی می‌تواند تغییرات طیفی قابل توجهی ایجاد کند.

طیف فرابنفش مرئی آلیزارین رد-مس پیک جذب ماکزیمم را در ۵۰۰/۵ نانومتر در یک محیط بافر آبی در (بافر HEPES، ۱۰ میلی مول بر لیتر، pH ۷) را نشان می‌دهد. (شکل ۴-الف). آزمایش تیتراسیون جذب برای تعیین میل اتصال آلیزارین رد-مس با آرژنین انجام شد. در طی فرآیند افزایش پی در پی آرژنین (۱۰^{-۴} تا ۱/۶۴×۱۰^{-۶} مولار) به آلیزارین رد-مس، شدت پیک جذب در ۵۰۰/۵ نانومتر افزایش می‌یابد. (شکل ۴-ب) که منجر به تغییر رنگ محلول از نارنجی به بنفش شد. نقطه ایزوبستیک در ۴۵۷ نانومتر ظاهر شد، که نشان دهنده اتصال آلیزارین رد-مس با آرژنین

می‌باشد، که یک جزء واحد را از طریق یک تبدیل شیمیایی واضح ایجاد می‌کند. شکل ۳-ج رابطه تناسب خطی بین جذب محلول آلزارین رد-مس در ۵۰۰/۵ نانومتر و غلظت Arg در محیط بافر آبی (بافر HEPES، ۱۰ میلی مول بر لیتر، pH ۷) را نشان می‌دهد. نسبت استوکیومتری ۱ به ۱ برای کمپلکس آلزارین رد-مس با آرژنین با تیتراسیون فرابنفش مرئی تعیین شد که توسط روش بنسی هیلد براند تایید شد (۴-د). ثابت تشکیل کمپلکس فوق با معادله بنسی هیلد براند $10^3 \times 5/44$ لیتر بر مول محاسبه شد.



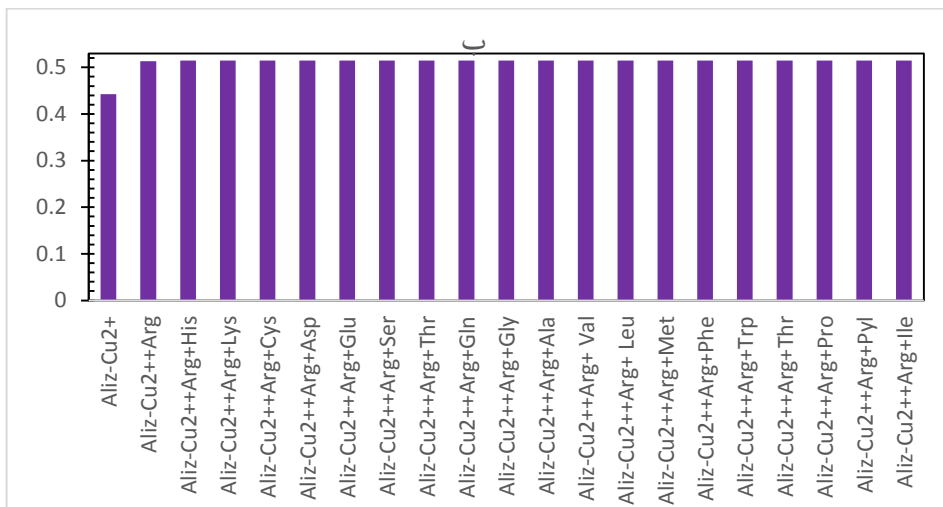
شکل ۴-الف-طیف فرابنفش-مرئی آلزارین رد-مس ب- تیتراسیون کمپلکس آلزارین رد با مس دو ظرفیتی ج- نمودار کالیبراسیون بین جذب محلول آلزارین رد-مس در ۵۰۰/۵ نانومتر و غلظت آرژنین در محیط بافر آبی (بافر HEPES، ۱۰ میلی مول بر لیتر، pH ۷) د- نمودار بنسی هیلد براند $1/A-A_0$ برحسب $1/[Arg]$ در ۵۰۰/۵ نانومتر را نشان می‌دهد.

۳-۴ انتخاب پذیری حسگر شیمیایی آلزارین-رد جهت تشخیص آرژنین (Arg)

پاسخ انتخابی آلزارین رد-مس در یک محیط بافر آبی (بافر HEPES، ۱۰ میلی مول بر لیتر، ۷ pH) به ۲۰ اسید آمینه مورد بررسی قرار گرفت (آلانین، لئوسین، ایزولئوسین، سرین، پرولین، والین، فنیل آلانین، تیروزین، هیستیدین، لیزین، آرژنین، ترئونین، متیونین، سیستئین، تربیتوفان، آسپارتیک اسید، گلوتامیک اسید، سیکلودکسترین، گلوتامین، گلايسين) همانطور که در شکل ۵ نشان داده شده است، به جز آرژنین، هیچ آمینو اسیدی نمی تواند. تغییرات طیفی و رنگی قابل توجهی را نشان دهد، که نشان دهنده گزینش پذیری این حسگر شیمیایی (Aliz-Cu) جهت Arg در مقایسه با آمینو اسیدهای دیگر است. رنگ ایجاد شده توسط ۱۰۰ میکرومولار از Arg با ۵۰۰ میکرومولار از تداخلگرها تغییر نمی کند. با توجه به نتایج، آلزارین رد یک حسگر با گزینش پذیری بالا برای Arg است.



Aliz-Cu+ Pro
Aliz-Cu+ GSH
Aliz-Cu+ Trp
Aliz-Cu+ Tyr
Aliz-Cu+ Phe
Aliz-Cu+ Met
Aliz-Cu+ Leu
Aliz-Cu+ Orn
Aliz-Cu+ Ile
Aliz-Cu+ Ala
Aliz-Cu+ Glv
Aliz-Cu+ Gln
Aliz-Cu+ Thr
Aliz-Cu+ Ser
Aliz-Cu+ Glu
Aliz-Cu+ Asp
Aliz-Cu+ Cys
Aliz-Cu+ Lys
Aliz-Cu+ His
Aliz-Cu+ Arg
Aliz-Cu



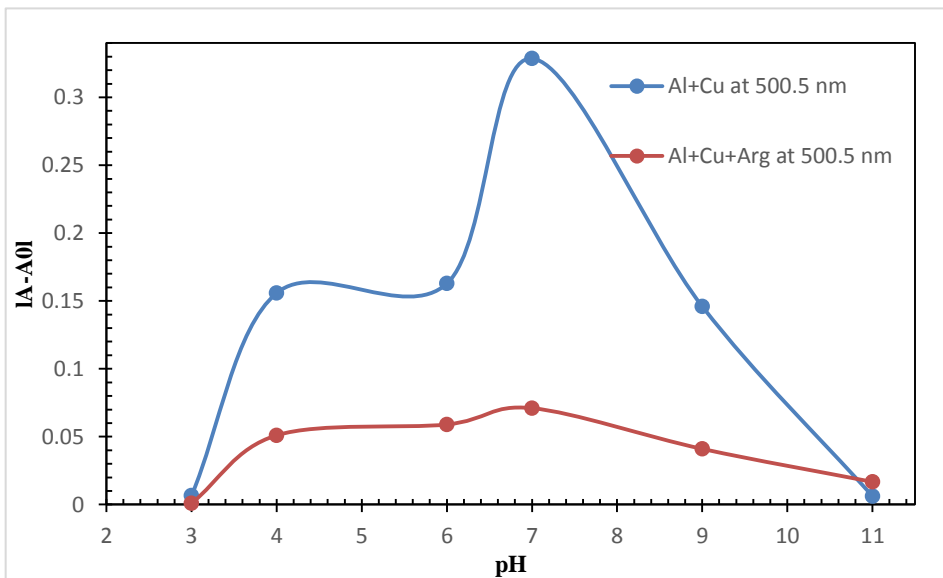
شکل ۵ الف- پاسخ انتخابی آلزارین رد-مس در یک محیط بافر آبی (بافر HEPES، ۱۰ میلی مول بر لیتر، ۷ pH) به ۱۹ آمینو اسید مورد بررسی (Cu^{2+} آلانین، لئوسین، ایزولئوسین، سرین، پرولین، والین، فنیل آلانین، تیروزین، هیستیدین، لیزین، ترئونین، متیونین، سیستئین، تربیتوفان، آسپارتیک اسید، گلوتامیک اسید، سیکلودکسترین،

گلوتامین، گلیسین) ب-طیف فرابنفش مرئی الیزارین رد-مس، الیزارین رد -مس به علاوه آرژنین (۰.۰۱ میکرومولار)، الیزارین رد -مس به علاوه آرژنین (۰.۰۱ میکرومولار) به علاوه ۵۰۰ میکرو مولار تداخلگرها (بقیه آمینو اسیدها)

۳-۵. بررسی اثر pH

pH ها در محدوده ۳-۴، ۵-۷، ۷-۱۰ و ۱۰-۱۱/۴ به ترتیب با محلول های بافر HEPES، MES/NaOH، CH₃COOH/NaOH و CABS تنظیم شدند.

پس از تنظیم pH و پس از ترسیم تغییرات جذب فرابنفش-مرئی در برابر pH، مناسب ترین pH برای اندازه گیری مس دو ظرفیتی و آرژنین بدست آمد. در pH=۷/۰، بهترین پاسخ فرابنفش-مرئی الیزارین رد به مس دو ظرفیتی به دست می‌آید (شکل ۶)، که pH این حسگر شیمیایی در یک بافر HEPES (۱۰/۰ میلی مول بر لیتر) است. همچنین، همانطور که در شکل ۶ مشاهده می‌شود، بهترین پاسخ فرابنفش-مرئی حسگر شیمیایی (Aliz-Cu) به آرژنین در pH= ۷/۰ مشاهده شد. به علت ثابت ماندن pH در طول کار با هر دو حسگر ذکر شده در pH بهینه، کلیه آزمونها در محیط بافری ذکر شده ۷ انجام می‌گردد.

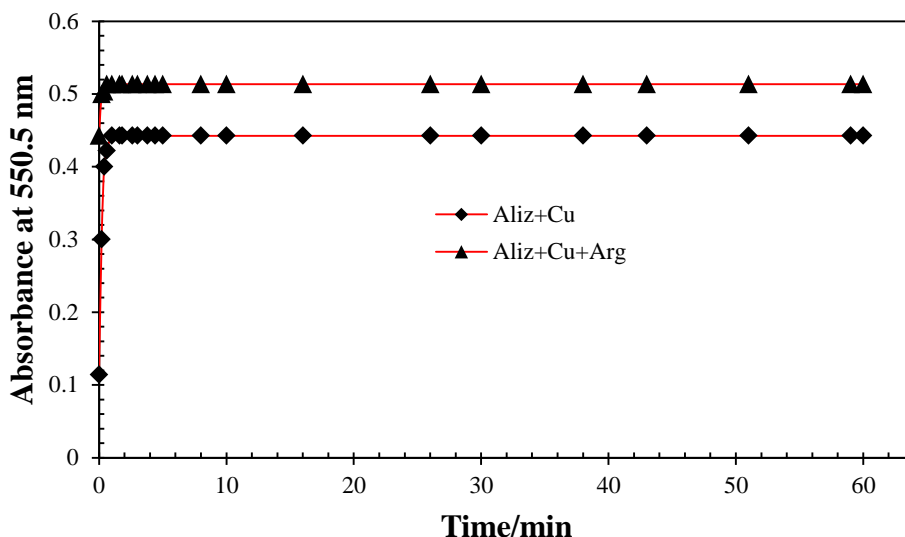


شکل ۶. اثر pH بر تغییرات جذب الیزارین رد (۰.۰۱ میکرومولار) در حضور مس دو ظرفیتی (۰.۰۱ میکرومولار) و کمپلکس (Aliz-Cu) در حضور آرژنین (۰.۰۱ میکرومولار) در ۵۰۰/۵ نانومتر در محیط بافر.

۳-۶. بررسی زمان

از آنجایی که اغلب روش‌های شناسایی و اندازه‌گیری گونه‌های مس دو ظرفیتی و آرژنین معمولاً زمان‌بر هستند. در نتیجه در این تحقیق زمان که عامل مهمی در آنالیز شیمیایی است مورد بررسی قرار گرفته است.

همانطور که در شکل ۷ مشاهده می‌شود، واکنش بین آلزارین رد و مس دو ظرفیتی و همچنین کمپلکس (Aliz-Cu) با Arg ، سریع بوده و می‌تواند در کمتر از ۶۰ ثانیه در ۵/۵۰ نانومتر به بیشینه جذب برسد و به مدت ۶۰ دقیقه پایدار بماند.



شکل ۷. زمان پاسخگویی برای تشخیص رنگ سنجی مس دو ظرفیتی (۱۰۰ میکرومولار) و آرژنین (۱۰۰ میکرومولار) به ترتیب توسط سنسور شیمیایی آلزارین رد و آلزارین رد-مس در ۵/۵۰ نانومتر (در یک محیط بافر آبی (بافر HEPES، ۱۰ میلی مول بر لیتر، pH ۷)).

۷-۳. ویژگی های تجزیه ای

محدوده خطی تشخیص کمی برای آنالیت‌های درگیر در اندازه‌گیری با رسم نمودارهای کالیبراسیون مربوطه تعیین شد. همانطور که در شکل (شکل ۲-ج). نشان داده شده است، شدت جذب در طول موج ماکزیمم ۵/۵۰ نانومتر در برابر غلظت Cu^{2+} با معادله منحنی $y = 0.0051x + 0.1102$ و ضریب همبستگی $r^2 = 0.998$ رسم شده است. محدوده خطی مس دو ظرفیتی ۴/۴۳-۷۸/۹۸ میکرومولار بدست آمد. به طور مشابه منحنی کالیبراسیون آرژنین رسم گردید (شکل ۷-الف). در اینجا، معادله منحنی $y = 0.0011x + 0.4217$ و ضریب همبستگی $r^2 = 0.9941$ رسم شده است و محدوده خطی آرژنین ۷/۱۵-۱۰۷/۷۸ میکرومولار بدست آمد. داده های بالا برای تعیین حد تشخیص و حد اندازه گیری حسگر شیمیایی نسبت به Cu^{2+} و Arg مورد استفاده قرار گرفت. حد تشخیص حسگرهای شیمیایی نسبت به Cu^{2+} و Arg به ترتیب ۰/۴۳ و ۰/۶۵ میکرومولار و حد اندازه گیری حسگرهای شیمیایی نسبت به Cu^{2+} و Arg به ترتیب ۱/۴۳ و ۲/۱۷ میکرومولار بدست آمد. تکرارپذیری این روش با محاسبه انحراف استاندارد نسبی (RSD) با ده تکرار به دست آمد. در نتیجه، برای مقادیر غلظت Cu^{2+} ۱۰ و ۳۵ میکرومولار، RSD٪ به دست آمده به ترتیب ۰/۹۴٪ و ۱/۰۴٪ است. همچنین برای مقادیر غلظت Arg ۱۵ و ۸۵ میکرومولار، RSD٪ به دست آمده به ترتیب ۰/۹۶٪ و ۱/۱۵٪ است.

۸-۳. اندازه‌گیری مس دو ظرفیتی و آرژنین در نمونه‌های حقیقی (آب آشامیدنی در پادگان نظامی، آب معدنی و سرم خون سربازان)

اندازه‌گیری مس و آرژنین در نمونه‌های حقیقی (آب مصرفی دریکی از پادگان های نظامی در ایران، آب معدنی شرکت اوتر سپیدان ایران و سرم خون سربازان یکی از پادگانهای نظامی ایران) با روش پیشنهادی ارزیابی شد. ابتدا ذرات معلق موجود در نمونه‌های آب به وسیله ی کاغذ صافی ۰/۴۵ میکرون حذف شده و سرم خون نیز ۳۰ برابر رقیق گردید، سپس pH این نمونه‌ها به وسیله بافر ذکر شده در بالا در محدوده ۷ تنظیم شد. این شیمی حسگر برای تعیین مقدار مشخصی مس دو ظرفیتی و آرژنین در آب شهر، آب معدنی و سرم خون استفاده شد (جدول ۱ و جدول ۲). با توجه به نتایج رضایت‌بخش به‌دست‌آمده، به این نتیجه رسیده که این شیمی حسگر می‌تواند به خوبی برای تجزیه و تحلیل نمونه‌های واقعی استفاده شود.

جدول ۱- اندازه گیری Cu^{2+} در نمونه های مختلف آب و پلاسما.

درصد بازبایی	Cu^{2+} ($\mu\text{mol L}^{-1}$)		نمونه
	مقدار اندازه گیری شده ^۱	مقدار اضافه شده	
-	-	۰/۰۰	آب آشامیدنی در پادگان نظامی
۱۰۳/۳۳	$۱۲/۴۰ \pm ۰/۱۲$	۱۲/۰۰	
۹۹/۷۱	$۲۳/۹۳ \pm ۰/۲۴$	۲۴/۰۰	
۱۰۲/۲۸	$۴۰/۹۱ \pm ۰/۴۴$	۴۰/۰۰	
-	-	۰/۰۰	آب معدنی
۱۰۳/۷۵	$۱۲/۴۵ \pm ۰/۱۱$	۱۲/۰۰	
۹۹/۳۳	$۲۳/۸۴ \pm ۰/۲۵$	۲۴/۰۰	
۱۰۲/۴۸	$۴۰/۹۹ \pm ۰/۴۷$	۴۰/۰۰	
-	-	۰/۰۰	سرم خون سربازان
۹۶/۵۸	$۱۱/۵۹ \pm ۰/۱۲$	۱۲/۰۰	
۹۹/۹۲	$۲۳/۹۸ \pm ۰/۲۳$	۲۴/۰۰	
۱۰۲/۷۳	$۴۱/۰۹ \pm ۰/۴۷$	۴۰/۰۰	

^۱ میانگین \pm انحراف استاندارد (۵ بار تکرار)

جدول ۲- اندازه گیری Arg در نمونه های مختلف آب و پلاسما.

درصد بازیابی	Arg($\mu\text{mol L}^{-1}$)		نمونه
	مقدار اندازه گیری شده ^۱	مقدار اضافه شده	
-	-	۰/۰۰	آب آشامیدنی در پادگان نظامی
۱۰۴/۰۵	۲۰/۸۱±۰/۲۱	۲۰/۰۰	
۹۹/۶۲	۴۹/۸۱±۰/۴۸	۵۰/۰۰	
۹۷/۶۱	۸۷/۸۵±۰/۹۲	۹۰/۰۰	
-	-	۰/۰۰	آب معدنی
۱۰۳/۰۵	۲۰/۶۱±۰/۱۹	۲۰/۰۰	
۹۹/۳۸	۴۹/۶۹±۰/۴۸	۵۰/۰۰	
۹۷/۹۴	۸۸/۱۵±۰/۹۵	۹۰/۰۰	
-	-	۰/۰۰	سرم خون سربازان
۹۸/۰۵	۱۹/۶۱±۰/۲۲	۲۰/۰۰	
۹۷/۹۶	۴۸/۹۸±۰/۴۶	۵۰/۰۰	
۱۰۳/۵۰	۹۳/۱۵±۰/۹۸	۹۰/۰۰	

^۱ میانگین ± انحراف استاندارد (۵ بار تکرار)

۴. نتیجه گیری

در این تحقیق، برای اولین بار، رفتار آلیزارین رد، که یک رنگ از خانواده آنتراکینون ها می باشد که در سنجش رنگ سنجی Cu^{2+} به عنوان گونه کاتیونی و حسگر شیمیایی Aliz-Cu برای سنجش رنگ سنجی Arg به عنوان یک گونه از آمینو اسیدها در محیط آبی مورد بررسی قرار گرفت . محدوده خطی و حد تشخیص برای Cu^{2+} به ترتیب ۴۳/۷۸-۴۳/۹۸ ، ۰/۴۳ و برای Arg به ترتیب ۱۵/۷۸-۷/۱۰۷ ، ۰/۶۵ است. روش پیشنهادی برای تعیین اسپکتروفتومتری Cu^{2+} و Arg در نمونه های واقعی استفاده شد. با مقایسه این روش با سایر روش ها به این نتیجه رسیده که این روش دارای مزایایی مانند حساسیت بالا، گزینش پذیری عالی، سرعت، سادگی، حذف مراحل پیش تغلیظ و فرآیندهای جداسازی، دقت بالا، هزینه کم و پاسخ خطی برای طیف وسیعی از غلظت می باشد. همچنین حد تشخیص این روش کمتر یا حداقل قابل مقایسه با روش های قبلی است. نکته مهم دیگر انجام این روش در محیط آبی است زیرا Aliz یا Aliz-Cu را می توان به طور کامل در آب حل کرد. (جدول ۳ و ۴).

جدول ۳- مقایسه برخی ویژگی های مهم روش پیشنهادی با برخی تحقیقات قبلی برای اندازه گیری Cu^{2+}

مرجع	گستره خطی	حد تشخیص	روش
[۳۹]	$10^{-4} - 10^{-8} \times 15$ میکرومول بر لیتر	$2/1 \times 10^{-8}$ میکرومول بر لیتر	الکتروشیمی (الکتروود خمیر کربن)

[۶]	۰/۱-۱/۶ میکروگرم بر لیتر	۰/۰۹۶۰ میکروگرم بر لیتر	حسگر الکتروشیمیایی اصلاح شده
[۴]	۰/۰۲-۰/۱۶ میکرومول بر لیتر	۰/۰۱ میکرومول بر لیتر	استخراج میکرو مایع-مایع به همراه طیف سنجی جذبی اتمی (کوره گرافیتی)
[۷]	۵-۱۹ میکرومول بر لیتر	۱/۶۴ میکرومول بر لیتر	استخراج فاز جامد همراه شده با طیف سنجی نوری
[۸]	۰/۲۲۱۷ میکروگرم بر میلی لیتر	۱/۵-۷/۴ میکروگرم بر میلی لیتر	طیف سنجی نوری
تحقیق حاضر	۴/۷۸-۴۳/۹۸ میکرومول بر لیتر	۰/۴۳ میکرومول بر لیتر	حسگر رنگ سنجی شیمیایی با روش پی در پی

جدول ۴- مقایسه برخی ویژگی های مهم روش پیشنهادی با برخی تحقیقات قبلی برای اندازه گیری Arg

مرجع	گستره خطی ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	حد تشخیص ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	روش
[۱۶]	۱۰۰-۱۰۰۰	۲۰	تعیین الکتروشیمیایی بر اساس پلی آنیلین چند دیواره نانولوله کربنی - الکتروود مگنتیت کربن شیشه ای اصلاح شده با فیلم نانوکامپوزیت
[۱۴]	۲۵-۷۰۰	۵/۳۰	اندازه گیری الکتروفورز مویرگی
[۱۷]	۱-۱۰	۰/۳۵	حسگر مرئی و فلورسانس
[۱۳]	۸۰-۷۳۰	۱۰	اندازه گیری الکتروفورز مویرگی (تشخیص رسانایی بدون تماس جفت شده به صورت خازنی)
تحقیق حاضر	۷/۱۵-۱۰۷/۷۸	۰/۶۵	حسگر رنگ سنجی شیمیایی با روش پی در پی

۵. قدردانی

با تشکر از دانشگاه پیام نور مرکز شیراز، که امکانات آزمایشگاهی را در اختیار اینجانب قرار دادند. و تشکر از اساتید ارجمند دکتر حسین توللی، دکتر محمد علی کریمی و دکتر ابوالفتح پرهامی که در طراحی و انجام این پروژه نهایت همکاری را داشته‌اند.

۶- تعارض منافع

نویسنده(گان) اعلام می‌دارند که در مورد انتشار این مقاله تضاد منافع وجود ندارد. علاوه بر این، موضوعات اخلاقی شامل سرقت ادبی، رضایت آگاهانه، سوء رفتار، جعل داده‌ها، انتشار و ارسال مجدد

و مکرر توسط نویسندگان رعایت شده است.

۷-دسترسی آزاد

این نشریه دارای دسترسی باز است و اجازه اشتراک (تکثیر و بازآرایی محتوا به هر شکل) و انطباق (بازترکیب، تغییر شکل و بازسازی بر اساس محتوا) را می‌دهد با تشکر از گیتی جمشیدی.

۸-فهرست منابع

[1] S. Shiyab, "Phytoaccumulation of copper from irrigation water and its effect on the internal structure of lettuce", Agriculture Vol. 8(2), p.29,2018.

[2] J. F. Collins, "Copper nutrition and biochemistry and human (patho)physiology", Advances in Food and Nutrition Research, Elsevier pp 311–364, 2021.

[3] S. Jena, S. Tripathy, N. Mandre, R. Venugopal, S. Farrokhpay, "Sustainable Use of Copper Resources: Beneficiation of Low-Grade Copper Ores", Minerals, MDPI AG. Vol. 12(5), pp. 545, 2022.

[4] Q. Han, X. Yang, Y. Huo, J. Lu, Y. Liu, "Determination of ultra-trace amounts of copper in environmental water samples by dispersive liquid-liquid microextraction combined with graphite furnace atomic absorption spectrometry", Separations, Vol. 10(2), p. 93, 2023.

[5] M. afati Rahimzadeh, S. Kazemi, A. A. Moghadamnia, "Copper Poisoning with Emphasis on Its Clinical Manifestations and Treatment of Intoxication", A. U. Rauf (Ed.), Advances in Public Health, Vol. 2024, pp. 1–12, 2024.

[6] S. Kucukkolbasi, S. Sayin, M. Yilmaz, "Fabrication and application of a new modified electrochemical sensor using newly synthesized calixarene-grafted MWCNTs for simultaneous determination of Cu (II) and Pb (II) ", Acta Chimica Slovenica, Vol. 66(4), pp. 839-849, 2019.

[7] A.S. Amin, M.Y. Nassar, A. Gomaa, "Utility of solid-phase extraction coupled with spectrophotometry for a novel green nano determination of copper (II) using 4-((furan-2-ylmethylene) amino)-5-methyl-4H-1, 2, 4-triazole-3-thiol, Int. J. Environ. Anal. Chem", Vol.103(7), pp1550-1571, 2023.

[8] E. Raafid, M.A. Al-Da'amy, S.H. Kadhim, "Spectrophotometric determination of Cu (II) in analytical sample using a new chromogenic reagent (HPEDN) ", Indonesian Journal of Chemistry. Vol. 20(5), pp.1080-1091, 2020.

[9] N. Verma, A.K. Singh, M. Singh, "L-arginine biosensors: A comprehensive review", Biochemistry and biophysics reports, Vol. 12, pp. 228-239, 2017.

- [10] M. Ginésy, J. Enman, D. Rusanova-Naydenova, U. Rova, “Simultaneous quantification of L-Arginine and monosaccharides during fermentation: an advanced chromatography approach”, *Molecules*, Vol. 24(4), p.802, 2019.
- [11] A.-A. Martí i Líndez, W. Reith, “Arginine-dependent immune responses.”, *Cellular and Molecular Life Sciences*, Springer Science and Business Media LLC., Vol. 78(13), pp. 5303–5324, 2021.
- [12] N. Kurhaluk, “The Effectiveness of L-arginine in Clinical Conditions Associated with Hypoxia”, *International Journal of Molecular Sciences*, MDPI AG., Vol. 24(9), pp. 8205, 2023.
- [13] B.M. Costa, A.A. Prado, T.C. Oliveira, L.P. Bressan, R.A. Munoz, A.D. Batista, J.A. da Silva, E.M. Richter, “Fast methods for simultaneous determination of arginine, ascorbic acid and aspartic acid by capillary electrophoresis”, *Talanta*, Vol. 204, pp.353-358, 2019.
- [14] A.A. do Prado, M.M.A.C. Ribeiro, E.M. Richter, “Ultra rapid capillary zone electrophoresis method for simultaneous determination of arginine and ibuprofen”, *Journal of Separation Science*, Vol. 44(13), pp. 2596-2601, 2021.
- [15] H.A. Matar, M.A. Ibrahim, M. El-Hagary, “Simple and cost-effective route for PANI-ZnO-rGO nanocomposite as a biosensor for L-arginine detection”, *Diamond and Related Materials*, Vol.133, pp.109-703, 2023.
- [16] A.K. Singh, R. Sharma, M. Singh, N. Verma, “Electrochemical determination of L-arginine in leukemic blood samples based on a polyaniline-multiwalled carbon nanotube—magnetite nanocomposite film modified glassy carbon electrode”, *Instrumentation Science & Technology*, Vol. 48(4), pp.400-416, 2020.
- [17] X. Bu, Y. Fu, X. Jiang, H. Jin, R. Gui, “Self-assembly of DNA-templated copper nanoclusters and carbon dots for ratiometric fluorometric and visual determination of arginine and acetaminophen with a logic-gate operation”, *Microchimica Acta*, Vol.187, pp.1-10, 2020
- [18] P. Marimuthu, A. Ramu, “Sensitivity and Selectivity of Fluorescent Chemosensor for the Detection of Fe 3+ and its Cell Images”, 2022.
- [19] L. Zeußel, P. Mai, S. Sharma, A. Schober, S. Ren, S. Singh, “Colorimetric Method for Instant Detection of Lysine and Arginine Using Novel Meldrum's Acid Furfural Conjugate”, *ChemistrySelect*, Vol. 6(27), pp. 6834-6840, 2021.
- [20] S. Zhang, J. Jing, L. Meng, B. Xu, X. Ma, W. Tian, “Peptide-Conjugated Aggregation-Induced Emission Fluorogenic Probe for Glypican-3 Protein

Detection and Hepatocellular Carcinoma Cells Imaging”, *Chemosensors*, Vol. 10(5), p.195, 2022.

[21] Y. Liu, X. Wang, E. Feng, C. Fan, S. Pu, “A highly selective sequential recognition probe for Zn^{2+} and $HSO_4^-/H_2PO_4^-$ based on a diarylethene chemosensor”, *SAA*, Vol.246, No.119052, 2021.

[22] H. Tavallali, G. Deilamy-Rad, N. Mosallanejad, “Razvoj novog kolorimetrijskog kemijskog senzora za selektivno određivanje koncentracije oksalata u urinu i povrću pomoću metode istiskivanja indikatora (IDA) ”, *Food Technol. Biotechnol*, Vol.56(3), pp. 329-336. 2018.

[23] H. Tavallali, A. Parhami, S. Rajaei Dastghaib, M. A. Karimi, “I A novel and simple naphthol azo dye chemosensor as a naked eye detection tool for highly selective, sensitive and accurate determination of thiourea in tap water, juices and fruit skins”, *pectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, Vol. 289, pp. 22194, 2023.

[24] H. Tavallali, G. Deilamy-Rad, A. Moaddeli, K. Asghari, “Indigo Carmine-Cu complex probe exhibiting dual colorimetric/fluorimetric sensing for selective determination of mono hydrogen phosphate ion and its logic behavior”, *SAA*, Vol. 183, pp. 319-331, 2017.

[25] H. Tavallali, G. Deilamy-Rad, A. Parhami, K. Asghari, A. Ahmadi, “Bismuth triggered selective colorimetric naked-eye detection for oxalate ions based on bromopyrogallol red that works as a molecular keypad lock”, *Int. J. Environ. Anal. Chem*, Vol.101(5), pp. 648-667, 2021.

[26] H. Tavallali, G. Deilamy-Rad, A. Moaddeli, K. Asghari, “A new pincer-type “naked-eye” colorimetric probe for Cu^{+2} determination in 80% water media and its application as a solid state sensor and an efficient antibacterial product”, *Sens. Actuators B Chem*, Vol.244, pp. 1121-1128, 2017.

[27] H. Tavallali, G. Deilamy-Rad, N. Mosallanejad, “Reactive blue 4 as a Single colorimetric chemosensor for sequential determination of multiple analytes with different optical responses in aqueous media: Cu^{2+} -cysteine using a metal ion displacement and Cu^{2+} -arginine through the host-guest interaction”, *Appl. Biochem. Biotechnol*, Vol.187, pp. 937-913, 2019.

[28] H. Tavallali, G. Deilamy-Rad, N. Mosallanejad, “A reversible and dual responsive sensing approach for determination of ascorbate ion in fruit juice”, biological, and pharmaceutical samples by use of available triaryl methane dye and its application to constructing a molecular logic gate and a set/reset memorized device, *SAA*, Vol. 215, pp. 276-289, 2019.

[29] H. Tavallali, G. Deilamy-Rad, A. Parhami, M. Heidari, N. Mosllanejad, “A developed chromogenic probe for determination of dual analyte with logic gates

function and keypad-lock”, *Int. J. Environ. Anal. Chem*, Vol.101(4), pp. 433-449, 2021.

[30] H. Tavallali, G. Deilamy-Rad, M.A. Karimi, M.-A. Aameri-Siahooei, “A novel sensitive and fast colorimetric assay for determination of benzidine as a carcinogen aromatic amine based on Bromopyrogallol red”, *Int. J. Environ. Anal. Chem*, Vol.100(6), pp. 662-674, 2020.

[31] H. Tavallali, A. Parhami, M.A. Karimi, P. Hossein-Khezri, “Simultaneous detection of SO₃²⁻-and PO₄³⁻-anions, in aqueous solutions based on 4-(2-Pyridylazo) resorcinol (PAR) as a colorimetric chemosensor and analytical applications”, *Int. J. Environ. Anal. Chem*. Vol. 102(15), pp. 3652-3671, 2022.

[32] G. Deilamy-Rad, K. Asghari, H. Tavallali, “Development of a reversible indicator displacement assay based on the 1-(2-Pyridylazo)2-naphthol for colorimetric determination of cysteine in biological samples and its application to constructing the paper test strips and a molecular-scale set/reset memorized device”, *Appl. Biochem. Biotechnol*, Vol.192, pp. 85-102, 2020.

[33] H. Tavallali, O. Espergham, G. Deilamy-Rad, M.A. Karimi, S. Rostami, “A.-R. Rouhani-Savestani, Dye/metal ion-based chemosensing ensemble towards l-histidine and l-lysine determination in water via different optical responses”, *Anal. Biochem*, Vol. 604, No. 113811, 2020.

[34] H. Tavallali, E. Rahimi, G. Deilamy,Rad, M.A. Karimi, M. Tavallali, “A novel colorimetric chemosensor for selective and highly sensitive determination of thiourea: An approach toward a molecular keypad lock”, *J. Chin. Chem. Soc*, Vol. 68(7), pp. 1279-1290, 2021.

[35] B A. Burakov, E. Neskromnaya, A. Babkin, “Removal of the Alizarin Red S Anionic Dye Using Graphene Nanocomposites: A study on Kinetics under Dynamic Conditions”, *Materials Today: Proceedings Elsevier BV.*, Vol. 11, pp. 392–397, 2019.

[36] J L. L. G. Justino, S.. Braz, M. L.. Ramos, “Spectroscopic and DFT Study of Alizarin Red S Complexes of Ga(III) in Semi-Aqueous Solution”, *Photochem, MDPI AG*. Vol. 3(1), pp. 61–81, 2023.

[37] N. Tanjila, M. Ahsan, S. Ben Aoun, I. A. Siddiquey, S. S. Alam, M. A. Hasnat “An Electrochemical Approach to As(V) Determination via an Interaction with Alizarin Red S in Aqueous Medium.”, *Journal of Analytical Chemistry, Pleiades Publishing Ltd*, Vol. 76(12), pp. 1449–1454, 2021.

[38] H.A. Benesi, J. Hildebrand, “A spectrophotometric investigation of the interaction of iodine with aromatic hydrocarbons”, *J. Am. Chem. Soc*, Vol.71(8) pp.2703-2707, 1949.

- [39] Naeini, Ali Hosseinian, and Seyed Ali Hosseini Moradi. "Adsorption Method for Removal of Pharmaceuticals from Wastewater." *Iranian Journal of Materials Science & Engineering* 20.4 (2023).
- [40] A.M.A. Rahim, A.A.A. Gaber, E.M. Mahmoud, "Fabrication and characterization of extrinsic electrochemically modified graphite reinforcement carbon paste electrode for selective determination of Cu (II) in trace levels", *Applied Surface Science Advances*, Vol. 2, No. 100031, 2020.