

ISSN: 2821-157X		https://www.jasd.khadu.ir	
	Journal of Aerospace Defense Volume 3, Issue 3 Autumn 2024 P.P. 39-59		
Research Paper; 			
Design and development of a simple, sensitive, selective and new colorimetric chemosensor based on a metal complex of mixed ligands for determining sulfide anion with the ability to use defense Hossein Tavallali¹, Raziye Karimi Nezhad Ghasrodashti², Abolfath Parhami³, Vahid Tavallali⁴ 1. Department of Chemistry, Payame Noor University, Tehran,, Iran. E-mail: tavallali@yahoo.com, Tavallali@pnu.ac.ir... 2. Department of Chemistry, Payame Noor University, Tehran, , Iran. E-mail: kariminejadrazieh@gmail.com... 3. Department of Chemistry, Payame Noor University, Tehran,, Iran. E-mail: rezaparhami@yahoo.com... 4 Department of Chemistry, Payame Noor University, Tehran, Iran.			
Article Information		Abstract	
Received: 2024/05/11 Accepted: 2024/11/11		Military training activities are a serious concern for defense organizations around the world. These activities, targeting underground soils, are environmental pollutants. On the other hand, providing suitable drinking water for the field forces is only one of the engineering department’s numerous and diverse military duties. Therefore, it is necessary to investigate the various pollutants in the water that the soldiers need to explore. In this research, a new type of available, fast, highly sensitive, and selective colorimetric method for the determination of sulfide ions using a complex based on a metal mixture of ligands is presented. In this study, the Zn2+ complex with Eriochrome Black T dye (EBT) and the complex formed with erythrosine dye (ERS) was proposed (EBT-Zn2+-ERS) as a sulfide anion chemosensor for the first time. The linear range of sulfide is 0.20-92.85 µmol/L and its correlation coefficient is 0.9917. Also, the method's detection limit was 0.04 µmol/L, and the relative deviation in two concentrations of 0.38 and 0.69 µmol/L was 1.64 and 0.84%, respectively. The presented method was successfully used the rapidly determine of sulfide ions in samples of drinking water from military barracks, mineral water, and Maharlo Lake water. This method is less expensive than previous methods, and is recommended for various fields in defense environments.	
Keywords:			
Colorimetric Chemosensor, Eriochrome Black T, Erythrosine, Sulfide ions			
Corresponding Author : vtavallali@gmail.com , v.tavalali@pnu.ac.ir			
Hossein Tavallali, Raziye Karimi Nezhad Ghasrodashti, Abolfath Parhami, Vahid Tavallali (2024) Design and development of a simple, sensitive, selective and new colorimetric chemosensor based on a mixed metal complex of ligands for determining sulfide anion and its applications for measuring drinking water in military. <i>Journal of Aerospace Defense</i>, Vol3(3), Page 39-59			



فصلنامه علمی دفاع هوافضایی

دوره ۳، شماره ۳

پائیز ۱۴۰۳

صفحات ۵۹-۳۹



مقاله پژوهشی؛ doi

طراحی و توسعه حسگر شیمیایی رنگ سنجی ساده، حساس، انتخابی و جدید مبتنی بر کمپلکس فلزی مخلوط لیگاندها برای تعیین آنیون سولفید با قابلیت کاربرد دفاعی

حسین توللی^۱، راضیه کریمی نژاد قصرالدشتی^۲، ابوالفتح پرهامی^۲ و وحید توللی^۲

۱- گروه شیمی، دانشگاه پیام نور، ص.پ. ۵۷۲۷۱-۷۰ تهران، ایران

۲- بخش شیمی دانشگاه پیام نور تهران، ایران

چکیده

اطلاعات مقاله

فعالیت های آموزشی نظامی یک نگرانی جدی برای سازمان های دفاعی در سراسر جهان است. این فعالیت ها، با هدف قرار دادن خاک های زیرزمینی، آلاینده های زیست محیطی هستند، از طرف دیگر تامین آب آشامیدنی مناسب برای نیروهای صحرایی تنها یکی از وظایف نظامی متعدد و متنوع رسته مهندسی است. لذا بررسی آلاینده های مختلف در آب مورد نیاز محیط های دفاعی ضروری است. در این پژوهش، یک نوع جدیدی از روش رنگ سنجی در دسترس، سریع، بسیار حساس و انتخابی برای تشخیص یون سولفید با استفاده از یک کمپلکس مبتنی بر مخلوط فلزی لیگاندها ارائه شده است. در این مطالعه، کمپلکس کاتیون روی با رنگ اریوکروم بلک تی و ترکیب کمپلکس ایجاد شده با رنگ اریتروسین EBT-Zn²⁺-ERS برای اولین بار به عنوان حسگر آنیونی سولفید پیشنهاد شد. محدوده خطی برای سولفید ۸۵/۹۲-۰/۲۰ میکرومولار و ضریب همبستگی آن ۰/۹۹۱۷ می باشد. همچنین حد تشخیص روش ۰/۰۴ میکرومولار و انحراف نسبی در دو غلظت ۳۸/۰ و ۶۹/۰ میکرومولار به ترتیب ۱/۶۴ و ۰/۸۴ درصد بدست آمد. روش ارائه شده، با موفقیت برای تعیین سریع یون های سولفید در نمونه های آب آشامیدنی پادگان نظامی، آب معدنی و آب دریاچه مهارلو استفاده شد. این روش در محیط آبی بدون استفاده از حلال های شیمیایی، که آلاینده محیط زیست هستند، انجام شده و حد تشخیص این روش در مقایسه با روش های قبلی انجام شده، کمتر است، لذا چشم انداز خوبی در زمینه های بررسی آلاینده های مختلف در محیط های دفاعی پیشنهاد می گردد.

تاریخ دریافت:

۱۴۰۳/۰۲/۲۲

تاریخ پذیرش:

۱۴۰۳/۰۸/۲۱

کلیدواژه ها:

حسگر شیمیایی رنگ
سنجی، اریوکروم بلک تی،
اریتروسین، آنیون سولفید

نویسنده مسئول:

ایمیل:

vtavallali@gmail.com,
v.tavalali@pnu.ac.ir

استناد: حسین توللی، راضیه کریمی نژاد قصرالدشتی، ابوالفتح پرهامی، وحید توللی، (۱۴۰۳) طراحی و توسعه حسگر شیمیایی رنگ سنجی ساده، حساس، انتخابی و جدید مبتنی بر کمپلکس فلزی مخلوط لیگاندها برای تعیین آنیون سولفید با قابلیت کاربرد دفاعی فصل نامه علمی پژوهشی دفاع هوافضایی، دوره ۳ (شماره ۳)، صفحه ۴۱-۶۲

۱- مقدمه

سولفید هیدروژن (H_2S) به عنوان عضوی از خانواده گونه‌های گوگرد فعال، به دلیل اثراتی که بر سموم محیطی دارد، توجه زیادی را به خود جلب کرده است [۱]. این ماده تا حد زیادی در پردازش زغال سنگ و گاز طبیعی، صنایع نفت، تولید بیوگاز و تصفیه خانه های فاضلاب تولید می شود. از سوی دیگر، چندین مطالعه نشان داده اند که H_2S در بسیاری از فرآیندهای فیزیولوژیکی مانند رگزایی، اتساع عروق و تنظیم التهاب شرکت می کند [۲]. علاوه بر این، همچنین ثابت شده است که تولید غیر طبیعی H_2S با بیماری‌های انسانی مانند بیماری آلزایمر، سندرم داون، فشار خون بالا و مشکلات کبدی مرتبط است. سولفید (S^{2-}) در سیستم های بیولوژیکی و پاتولوژیک به عنوان یک مولکول سیگنال دهی درون زای مهم، مانند نیتریک اکسید و کربن مونوکسید ضروری است [۳]. می توان انتظار داشت که غلظت مناسب S^{2-} اثرات آنتی اکسیدانی و ضد التهابی را تشویق کند و درمان بیماری های مختلف را ارتقا دهد [۴]. با این حال، مقادیر بیش از حد S^{2-} می تواند باعث آلزایمر، دیابت، سرطان و بیماری های قلبی عروقی شود. علاوه بر این، S^{2-} همچنین نشانگر کیفیت غذا است، زیرا S^{2-} بیش از حد در غذاهای فاسد مانند نوشیدنی ها یا گوشت تولید می شود [۵]. از نظر تازگی و ایمنی غذا، تعیین سطح منتشر شده از S^{2-} مفید است. با این حال، سطوح بالای سولفید به عنوان یک ماده آلاینده سمی و خطرناک شناخته می شود [۶]. دستورالعمل S^{2-} در آب شیرین پیشنهاد شده توسط سازمان بهداشت جهانی ۱۴/۸ میکرومولار است [۷]. با این وجود، سولفید به طور گسترده و به راحتی در محیط های مختلف مانند صنایع، آفت کش ها، خودروها، پودرهای سفید کننده و حتی محیط طبیعی شناسایی می شود [۸]. بنابراین، توسعه روش های کارآمد برای پایش بلادرنگ و تشخیص دقیق S^{2-} هم در موجودات زنده و هم در نمونه های محیطی ضروری است. به طور خاص، استفاده از حسگرهای شیمیایی رنگ سنجی و فلورسانسی می تواند شناسایی فوری S^{2-} را در سیستم های زیست محیطی و بیولوژیکی امکان پذیر سازد [۹-۱۷].

یک ترکیب شیمیایی سمی به ترکیبی گفته می شود که به دلیل تأثیراتش بر فرآیندهای زندگی می تواند باعث مرگ یا آسیب دائمی به انسان یا حیوانات شود. در ترکیبات صنعتی سمی، آفت کش ها و عوامل جنگ شیمیایی یک پیش ماده شیمیایی برای تولید عوامل شیمیایی سمی استفاده می شود، و یا ممکن است از طریق تجزیه عوامل شیمیایی سمی نیز تشکیل شود. این مواد ترکیبات آلی و معدنی از جمله اسیدها و بازها هستند و ترکیبات حاوی فسفر، گوگرد، فلوئور و/یا کلر از نگرانی خاصی برخوردار هستند [۱۸].

فعالیت های آموزشی نظامی یک نگرانی جدی برای سازمان های دفاعی در سراسر جهان است. فعالیت های آموزشی نظامی، به ویژه با سلاح های کوچک، خمپاره ها، توپخانه و راکت ها، و ... با هدف قرار دادن خاک های زیرزمینی آلاینده های زیست محیطی هستند که منجر به آلودگی هوا، آب های زیر زمینی و خاک می شوند. انتقال و جابجایی این آلاینده های پیچیده است و به عوامل محیطی مختلفی بستگی دارد که اغلب پیچیده، ناهمگن و وابسته به مکان هستند [۱۹].

یکی از مهمترین اقلام تامینی ارتش آب آشامیدنی است. تامین آب آشامیدنی به مقدار کافی برای نیروهای صحرایی تنها یکی از وظایف نظامی متعدد و متنوع رشته مهندسی (تدارکات) است [۲۰]. لذا نیاز است بررسی آلاینده های مختلف در آب مورد نیاز سربازان صورت گیرد.

پژوهشگران به دنبال روش هایی هستند که زمان پاسخ دهی کوتاه تر و آسانتر، در دسترس تر و مقرون به صرفه تر باشند. یکی از این روش ها حسگرهای شیمیایی است [۲۱]. بیشتر روش هایی که تا کنون برای شناسایی و اندازه گیری کاتیون ها، آنیون ها و آمینو اسیدها به کار گرفته شده اند، روش هایی با کاربرد دشوار و زمانبر بوده و با چشم غیر مسلح قابل مشاهده و تشخیص نمی باشند. از میان این روش ها، حسگرهای شیمیایی به دلیل سهولت کاربرد، گزینش پذیری و حساسیت بالا، زمان پاسخ دهی کوتاه، عدم نیاز به مراحل پیچیده آماده سازی نمونه و همچنین عدم نیاز به دستگاه های گران قیمت و از همه مهم تر، قابلیت تشخیص با چشم غیر مسلح از برتری ویژه ای برخوردار می باشند [۲۲]. در این تحقیق، با استفاده از رنگ ها و لیگاندهایی که به راحتی قابل دسترسی می باشند، حسگرهای گزینش پذیری برای تشخیص و اندازه گیری کاتیون ها، آنیون ها و آمینو اسیدها پیشنهاد می گردد. این گیرنده ها با ایجاد برهمکنش با آنالیت، باعث ایجاد تغییراتی در گروه کروموفور شده و در نتیجه ی آن، تغییراتی در سیگنال خروجی ایجاد می شود، که این تغییرات (در زمان ایجاد تغییر در گروه کروموفور) با چشم غیر مسلح نیز قابل مشاهده می باشند.

در این تحقیق، برای اولین بار یک حسگر شیمیایی بسیار ساده و حساس برای آنالیز آنیون سولفید معرفی شده است. اریوکروم بلک تی (EBT)، و یون روی جهت تهیه کمپلکس فلزی مخلوط لیگاندها تهیه و کمپلکس آن با رنگ اریتروسین (ERS). به عنوان یک حسگر رنگی مورد استفاده قرار گرفت استفاده از اریوکروم بلک تی - روی - اریتروسین به عنوان یک حسگر شیمیایی رنگ سنجی آنیون سولفید گزارش شده است. کمپلکس ایجاد شده (EBT-Zn^{2+}) در برهمکنش با اریتروسین (EBT-Zn^{2+} -ERS) تغییرات رنگ سنجی با تغییرات قابل مشاهده چشمی را با افزودن آنیون سولفید در میان سایر آنیون ها نشان داد. همچنین برهم کنش های فوق را با تیتراسیون فراینش- مرئی بررسی شد. این روش بسیار انتخابی است. این روش نیاز به اصلاح شیمیایی، فرآیندهای جداسازی، حلال های سمی و دستگاه های پیچیده ندارند و از این روش می توان برای تجزیه و تحلیل رضایت بخش نمونه های حقیقی استفاده کرد.

۱-۱ پیشنهاد پژوهش

در سال ۲۰۱۸ کیم^۱ و همکارانش تشخیص انتخابی Cu^{2+} و S^{2-} را توسط حسگر شیمیایی رنگ سنجی ارائه دادند. حسگر سنتز شده فوراً هر دو یون Cu^{2+} و S^{2-} را با تغییر رنگ از زرد کم رنگ به زرد تیره تشخیص داد. حالت های اتصال حسگر شیمیایی با Cu^{2+} و S^{2-} با استوکیومتری ۱: ۱ از طریق نمودار جاب و تجزیه و تحلیل طیف سنجی جرمی ESI بود. علاوه بر این، حسگر

¹ -Kim

پیشنهادی گزینش پذیری بالایی برای S^{2-} در حضور آنیون های دیگر نشان داد. مکانیسم های سنجش Cu^{2+} و S^{2-} به کمک حسگر شیمیایی توسط محاسبات نظری توضیح داده شد [۲۳]. در سال ۲۰۱۹ سو^۱ و همکارانش یک حسگر شیمیایی رنگ سنجی حاوی تیول (MPT) را برای تشخیص متوالی Cu^{2+} و S^{2-} در محیط های آبی با حد تشخیص پایین ارائه دادند. افزودن Cu^{2+} به MPT باعث تغییر آشکار جذب قرمز با تغییر رنگ از بی رنگ به زرد کم رنگ شد. به طور متوالی، $MPT-Cu^{2+}$ آنیون سولفید را از طریق جذب آبی با تغییر رنگ از زرد کم رنگ به بی رنگ تشخیص داد. علاوه بر این نتایج تئوری به خوبی کار تجربی را تایید کرد [۲۴].

در سال ۲۰۲۰ ذبیحی و همکارانش سنتز و کاربرد یک حسگر شیمیایی جدید بر اساس تiazolyl آزو-کینازولینون^۲ (TAQH) برای تشخیص F^{-} و S^{2-} در محلول های آبی ارائه دادند. توانایی سنجش TAQH نسبت به طیف وسیعی از آنیون ها و یون های فلزی با روش تشخیص با چشم غیر مسلح و طیف سنجی جذبی UV-Vis ارزیابی شد. حسگر شیمیایی TAQH تغییر رنگ سریع و واضحی را از زرد به قرمز در حضور یون های F^{-} و S^{2-} نشان می دهد که به راحتی با چشم غیر مسلح قابل تشخیص است. این تغییر رنگ واضح به دلیل برهمکنش موثر آنیون های F^{-} و S^{2-} با گروه هیدروکسیل حسگر شیمیایی به عنوان یک محل اتصال است [۹].

در سال ۲۰۲۱ پارک^۳ و همکارانش یک حسگر رنگ سنجی مبتنی بر بنزیل کاربازات^۴ (HB) را سنتز کردند و برای تشخیص متوالی Cu^{2+} و S^{2-} استفاده شد. HB می تواند Cu^{2+} را با تغییر رنگ از زرد تا بی رنگ حس کند و در نمونه واقعی استفاده شود. $HB-Cu^{2+}$ توانایی شناسایی S^{2-} را دارد. حد تشخیص HB برای Cu^{2+} و S^{2-} به ترتیب ۰/۲ و ۰/۶ میکرومولار محاسبه شد که بسیار پایین تر از دستورالعمل های سازمان بهداشت جهانی است. علاوه بر این، HB و $HB-Cu^{2+}$ می توانند به ترتیب Cu^{2+} و S^{2-} را بدون هیچ گونه دخالت یون های دیگر شناسایی کنند [۱۰].

در سال ۲۰۲۲ وانگ^۵ و همکارانش یک حسگر شیمیایی جدید مبتنی بر پپتید را برای تشخیص متوالی یون های Ag^{+} و S^{2-} با تغییرات فلورسنت و رنگ سنجی ارائه دادند. این حسگر شیمیایی پاسخ فرونشاندن فلورسنت و تغییر رنگ چشمی منحصر به فرد را برای Ag^{+} در محلول آبی نشان داد. علاوه بر این، کمپلکس L-Ag به عنوان یک حسگر شیمیایی جدید می تواند تشخیص بسیار انتخابی S^{2-} را از طریق تغییرات رنگ و فلورسانس آشکار، که می تواند با چشم غیر مسلح نظارت شود، تشخیص دهد. حد تشخیص برای S^{2-} به اندازه ۲۸/۱۷ نانومولار با حساسیت بالا بود [۱۱].

¹ - So

² - Thiazolylazo-quinazolinone

³ - Park

⁴ - Benzyl carbazate

⁵ - Wang

در سال ۲۰۲۳ وی^۱ و همکارانش از مشتقات بادی پی^۲ (LM-BDP) حسگر شیمیایی را طراحی و سنتز کردند تا به عنوان یک حسگر فلورسنت برای تشخیص S^{2-} در محیط های آبی استفاده شود. بررسی های طیف سنجی در شرایط مختلفی انجام شده و نشان می دهد که LM-BDP تغییر رنگ قابل توجهی از صورتی به قرمز تیره و تغییر فلورسانس از زرد به صورتی با افزودن S^{2-} را نشان می دهد. اندازه گیری های گزینشی و حساسیت نشان می دهند که LM-BDP تنها می تواند به S^{2-} با حد تشخیص ۰/۲۹ میکرومولار در کمتر از ۱۰۰ ثانیه پاسخ دهد [۱۲].

در سال ۲۰۲۴ کیم و همکارانش یک حسگر شیمیایی رنگ سنجی محلول در آب را برای کاوش متوالی Cu^{2+} و S^{2-} ارائه دادند و کاربردهای عملی آن برای تست نوارها، تست برگشت پذیر و نمونه های آب مورد بررسی قرار گرفت. کمپلکس حسگر-مس در حضور S^{2-} از طریق فلززدایی از بی رنگ به زرد کم رنگ قابل مشاهده است. نسبت استوکیومتری بین حسگر-مس و S^{2-} با تجزیه و تحلیل نمودار جاب بصورت ۱:۱ تعیین شد. حد تشخیص حسگر-مس برای شناسایی سولفید ۰/۲۹ میکرومولار محاسبه شد که بسیار کمتر از دستورالعمل سازمان بهداشت جهانی است. این حسگر می تواند به عنوان یک کاوشگر متوالی کارآمد برای Cu^{2+} و S^{2-} در سیستم های محیطی کار کند [۲].

۱-۲ هدف از پژوهش

استفاده از حسگرهای شیمیایی (شامل حسگرهای رنگ سنجی) انجام شده و مورد بررسی قرار گرفته است. بیشتر روش هایی که تا کنون برای شناسایی و اندازه گیری کاتیون ها، آنیون ها و آمینو اسیدها به کار گرفته شده اند، روش هایی با کاربرد دشوار و زمانبر بوده و با چشم غیرمسلح قابل مشاهده و تشخیص نمی باشند. از میان این روش ها، حسگرهای شیمیایی به دلیل سهولت کاربرد، گزینش پذیری و حساسیت بالا، زمان پاسخ دهی کوتاه، عدم نیاز به مراحل پیچیده آماده سازی نمونه و همچنین عدم نیاز به دستگاه های گران قیمت و از همه مهم تر، قابلیت تشخیص با چشم غیر مسلح از برتری ویژه ای برخوردار می باشند [۲۲]. در این تحقیق، با استفاده از رنگ ها و لیگاندهایی که به راحتی قابل دسترسی می باشند، حسگرهای گزینش پذیری برای تشخیص و اندازه گیری کاتیون ها، آنیون ها و آمینو اسیدها پیشنهاد می گردد. این گیرنده ها با ایجاد برهمکنش با آنالیت، باعث ایجاد تغییراتی در گروه کروموفور شده و در نتیجه ی آن، تغییراتی در سیگنال خروجی ایجاد می شود، که این تغییرات (در زمان ایجاد تغییر در گروه کروموفور) با چشم غیر مسلح نیز قابل مشاهده می باشند [۲۵]. حسگر طراحی شده در این تحقیق برای یون سولفید دارای گزینش پذیری بالا بوده و آنیون سولفید را در حضور آنیون های دیگر شناسایی می کند. در طراحی این حسگرها، افزایش لیگاندهای کمکی مانند اریتروسین، گزینش پذیری را تا حد بسیار زیادی افزایش می دهد. در

^۱ -Wu

^۲ - BODIPY

این پژوهش سعی داریم با استفاده از یک حسگر شیمیایی رنگ سنجی گزینش پذیر، آسان، با دقت بالا و نتایج رضایت بخش اقدام به شناسایی آلاینده های محیطی کنیم.

۲- روش پژوهش

۲-۱ مواد شیمیایی مورد نیاز

در این تحقیق جهت آماده سازی محلول های نمونه و استاندارد از آب یون زدایی شده و واکنشگرهای با درجه خلوص تجزیه ای بالا استفاده شده است که نیاز به خالص سازی بیشتر نداشتند. تمامی مواد و استانداردهای مورد استفاده در این کار پژوهشی، از مواد شرکت مرک تهیه شدند. اریوکروم بلک تی (EBT)، اریتروسین (ERS) و روی نیترات در جهت تهیه کمپلکس فلزی مخلوط لیگاندها به عنوان یک حسگر رنگی مورد استفاده قرار گرفت. نمک های آنیونی سدیم کربنات، سدیم بی کربنات، پتاسیم فلورید، سدیم اگزالات، سدیم برمید، پتاسیم نیترات، دی سدیم سیترات، سدیم سولفید، سدیم مونوفسفات، سدیم یدید، سدیم کلرید، سدیم تیوسولفات و پتاسیم تیوسیانات با خلوص تجزیه ای بسیار بالا در مرحله کمپلکس سازی با حسگر شیمیایی رنگی مورد استفاده قرار گرفت. همچنین از بافرهای استیک اسید/سدیم هیدروکساید جهت تثبیت pH در محدوده ۴/۰-۳/۰، از بافر ام ای اس^۱/سدیم هیدروکساید برای pH در محدوده ۶/۰-۵/۰، از بافر هپس^۲/سدیم هیدروکساید برای pH در محدوده ۷/۰-۱۰/۰ و از بافر هپس برای تثبیت pH در محدوده ۱۱/۴-۱۰/۰ به منظور مطالعه و بررسی تاثیر وابستگی pH استفاده شد.

۲-۲ دستگاه ها و وسایل مورد نیاز

۱. دستگاه اسپکتروفتومتر UV-Vis پرکین المر مدل لامبدا ۱۴
۲. سل کوارتزی مکعبی یک سانتی متر
۳. ترازوی دیجیتال چهار رقمی آدام La220 دقت ± 0.0001 گرم
۴. سرنگ ۵۰ میکرولیتری هاملتون با خطای $\pm 0.5 \mu L$
۵. دستگاه pH متر جن وی ۳۵۱۰
۶. ظروف شیشه ای شامل؛ بشر، بالون ژوژه ۱۰ میلی لیتری، پیت ۱، ۵ میلی لیتری
۷. اسپاتول، لوله مویین

۲-۳ دستگاه ها و وسایل مورد استفاده

- ۱-دستگاه اسپکتروفتومتر ماوراء بنفش - مرئی ساخت شرکت شیمادزو مدل ۱۶۰۱^۳ ما همچنین جذب طیف ها را در محدوده طول موج ۲۰۰-۸۰۰ نانومتر اندازه گیری و ثبت کردیم.
- ۲-ترازوی دیجیتال سارتوریوس^۱ مدل ED2245 با دقت ± 0.0001 گرم.

^۱ MES

^۲ HEPES

^۳ UV-vis Shimadzu 1601 PC

- ۳- دستگاه pH متر ساخت شرکت متروم مدل ۸۲۷^۲ برای اندازه‌گیری pH محلول‌ها استفاده کردیم که قبل از هر بار استفاده با محلول‌های بافر استاندارد مرک کالیبره می‌شد.
- ۴- سرنگ ۲۵ و ۵۰ میکرولیترها میلیتون^۳ با دقت ± 0.01 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).

۲-۴ تهیه محلول استاندارد مورد استفاده در طیف بینی UV-Vis

محلول استوکس با غلظت اولیه $10^{-3} \times 1/0$ مولار از EBT در محیط آب یون زدایی شده تهیه شد. به این صورت که مقدار 0.046 گرم از نمونه جامد توزین شده و در بالن ژوژه ۱۰ میلی لیتری با آب یون زدایی شده به حجم رسانده شد. سپس با رقیق سازی غلظت $10^{-5} \times 5/0$ مولار تهیه شد.

محلول استوکس با غلظت اولیه $10^{-3} \times 1/0$ مولار از ERS در بالن ژوژه ۱۰ میلی لیتری در حلال آب یون زدایی شده تهیه شد. به این صورت که مقدار 0.087 گرم از نمونه جامد را توزین کرده و در بالن بالن ژوژه ۱۰ میلی لیتری با آب یون زدایی شده به حجم رسانده شد. سپس با رقیق سازی غلظت $10^{-4} \times 1/0$ مولار تهیه شد.

به منظور آماده سازی نمک روی نیترات با غلظت $10^{-3} \times 1/0$ مولار، ابتدا محلول غلیظ با غلظت 10^{-2} $10^{-3} \times 1/0$ مولار تهیه و در مرحله بعد به وسیله رقیق سازی از این محلول استوک غلظت $10^{-3} \times 1/0$ مولار آماده سازی شد. برای این منظور مقدار 0.189 گرم از نمونه جامد این کاتیون را توزین کرده و در بالن ۱۰ میلی لیتری در حلال آب یون زدایی شده به حجم مورد نظر رسانده شد.

محلول $10^{-2} \times 1/0$ مولار سدیم کربنات، سدیم بی کربنات، پتاسیم فلورید، سدیم اگزالات، سدیم برمید، پتاسیم نیترات، دی سدیم سیترات، سدیم سولفید، سدیم مونوفسفات، سدیم یدید، سدیم کلرید، سدیم تیوسولفات و پتاسیم تیوسیانات با انتقال به ترتیب 0.105 ، 0.084 ، 0.058 ، 0.134 ، 0.103 ، 0.294 ، 0.078 ، 0.138 ، 0.150 ، 0.058 ، 0.248 ، 0.098 گرم از هر ماده اندازه گیری شده توسط ترازوی دیجیتالی، به بالن ژوژه ۱۰ میلی لیتری انتقال و با آب یون زدایی شده حل نموده و به حجم رساندیم، سپس با رقیق سازی، محلولهای با غلظت $10^{-3} \times 1/0$ مولار از آنها تهیه گردید.

¹ Sartorius² Metrohm³ Hamilton

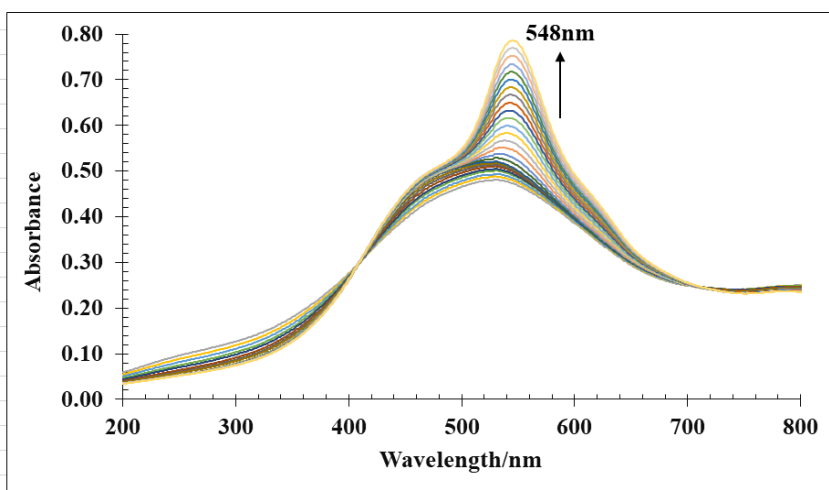
۲-۵ روش کار

تمام آزمایشات در دمای 25 ± 1 درجه سانتیگراد انجام شد. ما محلول استوک اریوکروم بلک تی و اریتروسین در یک محیط آبی آماده شد. محلول استاندارد کاری اریوکروم بلک تی و اریتروسین به صورت تازه توسط رقت‌های متوالی از محلول استوک ساخته شد. ابتدا $2/5$ میلی لیتر محلول استاندارد کاری ($10^{-4} \times 1/0$ مولار) اریوکروم بلک تی در یک سل کوارتز با طول مسیر برابر ۱ سانتی متر ریخته شد و سپس محلول استاندارد کاری. کاتیون روی ($10^{-3} \times 1/0$ مولار) با استفاده از میکرو سرنگ به تدریج به محلول اریوکروم بلک تی در این سلول اضافه شد. در طی این فرآیند، طیف‌های جذبی ثبت شد. پس از اشباع محلول و زمانی که تغییرات جذب ناچیز شد افزایش اریتروسین صورت گرفت. تغییر رنگ محلول اریوکروم بلک تی از آبی به بنفش مشاهده شد. سپس محلول کاری آنیون سولفید ($10^{-3} \times 1/0$ مولار) به تدریج به کمپلکس ایجاد شده در مرحله قبل (EBT-Zn) اضافه شد. در طی این فرآیند، طیف‌های جذبی ثبت شد. تغییر رنگ محلول (EBT-Zn-ERS) را از بنفش به آبی پس از افزودن آنیون سولفید ($10^{-4} \times 1/85 - 10^{-8} \times 2/0$ مولار) مشاهده شد. در نتیجه، EBT-Zn-ERS به عنوان حسگر شیمیایی برای برای تشخیص آنیون سولفید در یک محیط آبی استفاده شد.

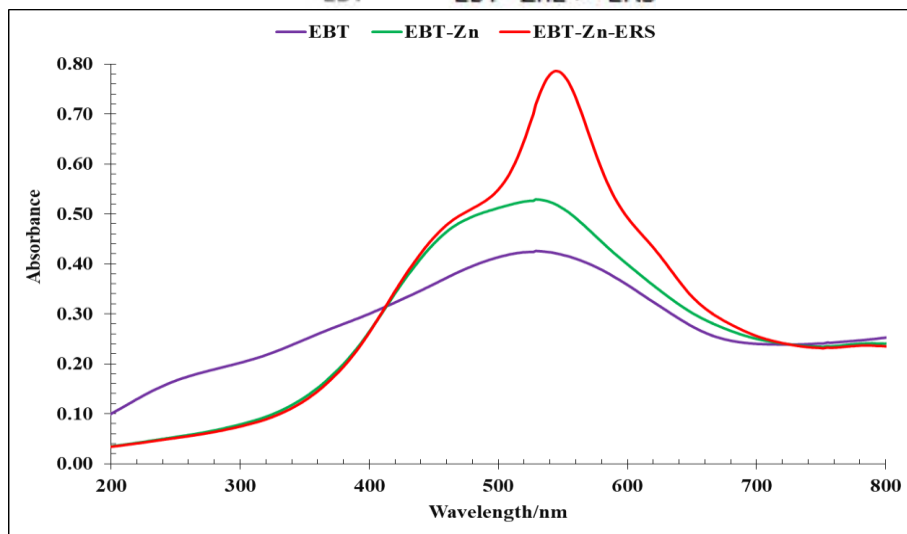
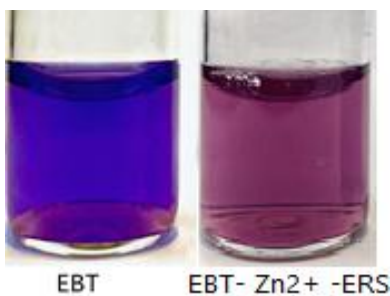
۳- نتایج و بحث

۳-۱ بررسی طیف فرابنفش مرئی تشکیل حسگر رنگ سنجی EBT-Zn-ERS

با توجه به اینکه انتخاب حلال نقش بسیار مهمی را ایفا می کند، در این پژوهش به منظور حل کردن EBT، نمک روی، ERS و تمامی نمک های آنیونی از آب یون زدایی شده استفاده شد. بعد از مشخص نمودن مناسب ترین حلال تعیین حجم مناسب از لیگاندها و تشکیل کمپلکس فلزی مخلوط لیگاندها مورد بررسی قرار گرفت. در ابتدا طیف جذبی EBT با غلظت بهینه $5/0 \times 10^{-5}$ مولار بررسی شد. مقدار جذب EBT در λ_{max} برابر 536 نانومتر معادل $0/42$ مشاهده شد. سپس تیتراسیون این لیگاند با Zn^{2+} بررسی شد. با افزایش $61/0$ میکرولیتر از Zn^{2+} ($10^{-3} \times 1/0$ مولار) افزایش جذب در 536 نانومتر مشاهده شد. در ادامه، تیتراسیون این مخلوط با ERS ($10^{-4} \times 1/0$ مولار) انجام شد. با افزایش $81/0$ میکرولیتر از ERS یک جابجایی قرمز به 548 نانومتر اتفاق افتاد و مقدار جذب به $0/78$ افزایش یافت. در نهایت تغییر رنگ محلول از آبی تیره به کمرنگ مشاهده شد. شکل ۱ نمودار تیتراسیون EBT با افزایش تدریجی $61/0$ میکرولیتر Zn^{2+} و $81/0$ میکرولیتر ERS را نشان می دهد. تغییرات پیک جذبی و تغییرات رنگ در شکل های ۱ و ۲ نشان داده شده است.



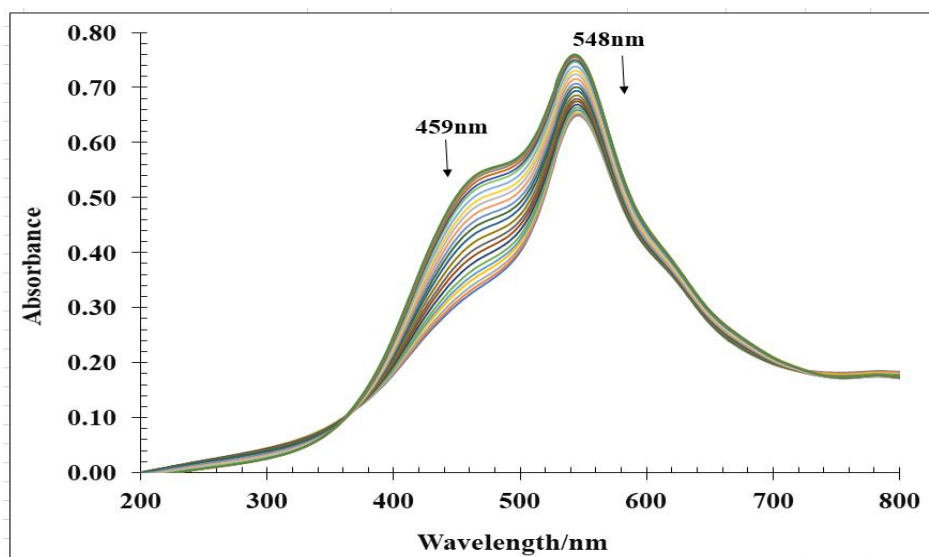
شکل ۱ نمودار تیتراسیون مربوط به تهیه کمپلکس فلزی مخلوط لیگاندها؛ نمودار تیتراسیون EBT با افزایش تدریجی Zn^{2+} (1.0×10^{-3} مولار) و ERS (1.0×10^{-4} مولار)



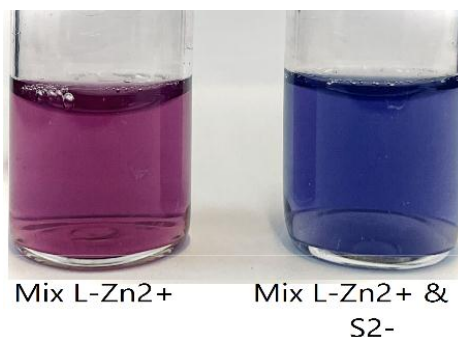
شکل ۲ تغییرات رنگ و طیف جذبی مربوط به EBT، EBT و Zn^{2+} و 1.0×10^{-4} میکرولیتر ERS تشکیل کمپلکس فلزی مخلوط لیگاندها در λ_{max} برابر ۵۴۸ نانومتر با جذب ۰/۷۸

۲-۳ استفاده از کمپلکس فلزی مخلوط لیگاندها (EBT-Zn²⁺-ERS) به عنوان یک گیرنده آنیونی

طیف فرابنفش-مرئی کمپلکس فلزی مخلوط لیگاندها (EBT-Zn²⁺-ERS) دارای یک پیک جذب در طول موج ۵۴۸ نانومتر می باشد. این محلول به بنفش کمرنگ دیده می شود. افزایش ۵۰۰/۰ میکرولیتر (۱۸۵/۰ میکرومولار) از محلول سولفید به کمپلکس فلزی مخلوط لیگاندها، کاهش شدت جذب در طول موج ۵۴۸ و ۴۵۹ نانومتر قابل مشاهده است. علاوه بر آن یک نقطه ایزوبستیک واضح در ۳۶۲ نانومتر ایجاد می شود که تاییدی بر تشکیل کمپلکس میان گیرنده و سولفید است. در نهایت با اتمام عمل تیتراسیون تغییر رنگ محلول از بنفش به آبی تیره قابل رویت است. تغییرات طیفی و رنگ به ترتیب در شکل های ۳ و ۴ قابل مشاهده است.

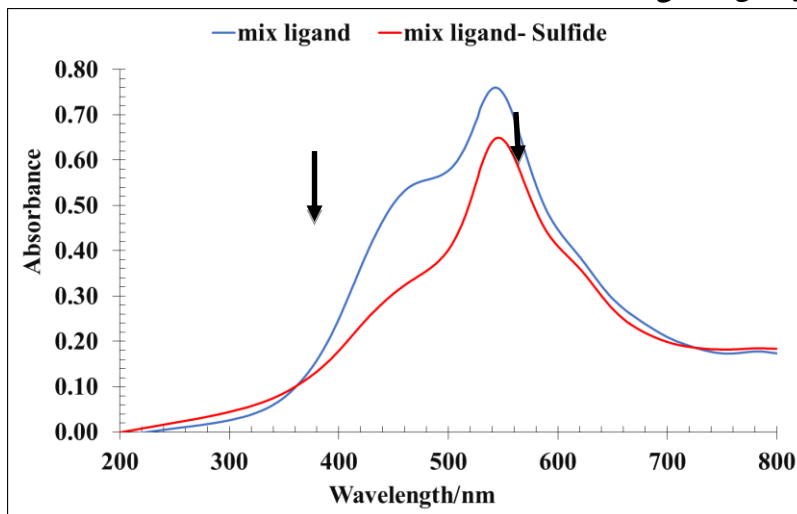


شکل ۳ تغییرات در طیف جذبی UV-Vis کمپلکس فلزی مخلوط لیگاندها (EBT-Zn²⁺-ERS) با افزایش تدریجی سولفید (۰/۰۲-۱۸۵/۰ میکرومولار)



شکل ۴ تغییر رنگ حسگر شیمیایی کمپلکس فلزی مخلوط لیگاندها (EBT-Zn²⁺-ERS) با افزایش ۵۰۰/۰ میکرولیتر (۱۸۵/۰ میکرومولار) از سولفید با غلظت $10^{-3} \times 10^{-1}$ مولار

مقایسه دو طیف کمپلکس فلزی مخلوط لیگاندها (EBT-Zn²⁺-ERS) به همراه ۸۵/۹۲ میکرومولار سولفید در شکل ۵ نشان داده شده است.

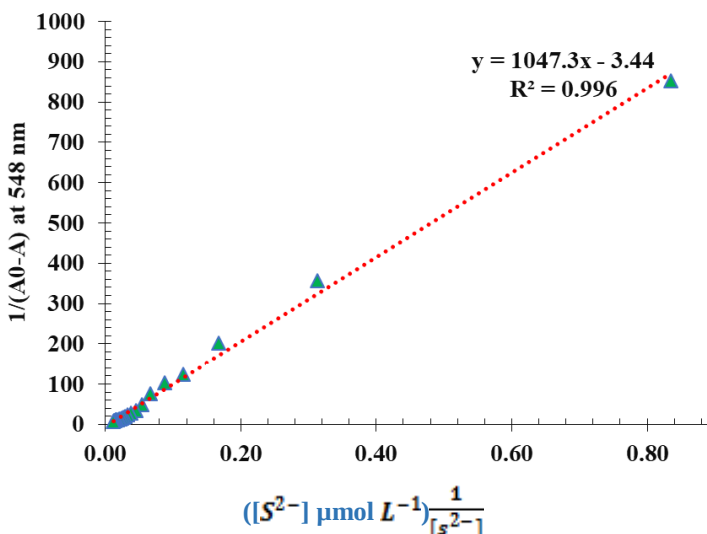


شکل ۵ مقایسه دو طیف کمپلکس فلزی مخلوط لیگاندها (EBT-Zn²⁺-ERS) به همراه ۸۵/۹۲ میکرومولار سولفید؛ کاهش جذب در ۵۴۸ و ۴۵۹ نانومتر

۳-۳ تعیین نسبت استوکیومتری کمپلکس فلزی مخلوط لیگاندها (EBT-Zn²⁺-ERS): سولفید

به منظور بررسی نسبت استوکیومتری کمپلکس فلزی مخلوط لیگاندها (EBT-Zn²⁺-ERS) و آنیون سولفید از روش بنسی-هیلدبرند^۱ استفاده شد [۲۸-۲۶]، علاوه بر آن به کمک این روش ثابت پایداری کمپلکس محاسبه شد. همانطور که در شکل ۶ نشان داده شده است یک رابطه خطی بین $1/(A_0 - A)$ و $1/(S^{2-})$ را نشان می‌دهد که مشخص می‌کند گیرنده کمپلکس فلزی مخلوط لیگاندها (EBT-Zn²⁺-ERS) و سولفید با نسبت استوکیومتری ۱:۳ به شکل $[(R)(S^{2-})_3]$ پیوند برقرار می‌کنند. از تقسیم عرض از مبدا بر شیب، مقدار K_{ass} برابر $3/28 \times 10^3$ محاسبه شد.

¹ Benesi Hildebrand

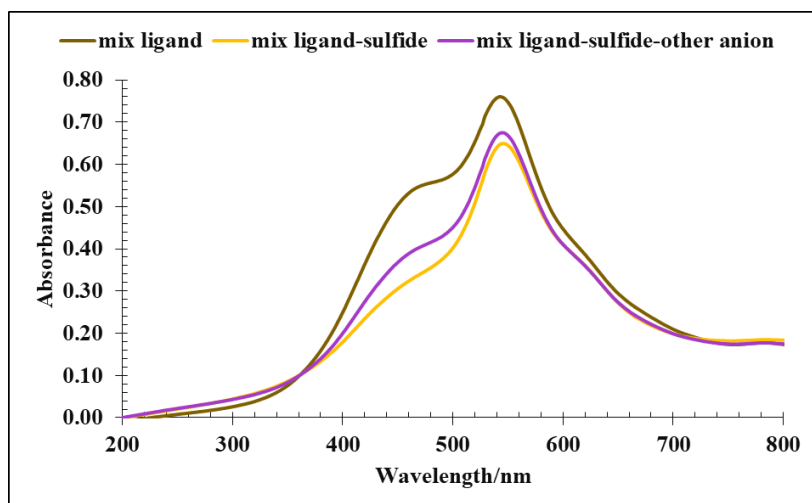


شکل ۶. رسم نمودار $1/(A_0 - A)$ بر حسب $[S^{2-}]$ ؛ جذب در طول موج ۵۴۸ نانومتر

۳-۴ بررسی اثر مزاحمت آنیون ها بر اندازه گیری سولفید توسط کمپلکس فلزی

مخلوط لیگاندها (EBT-Zn²⁺-ERS)

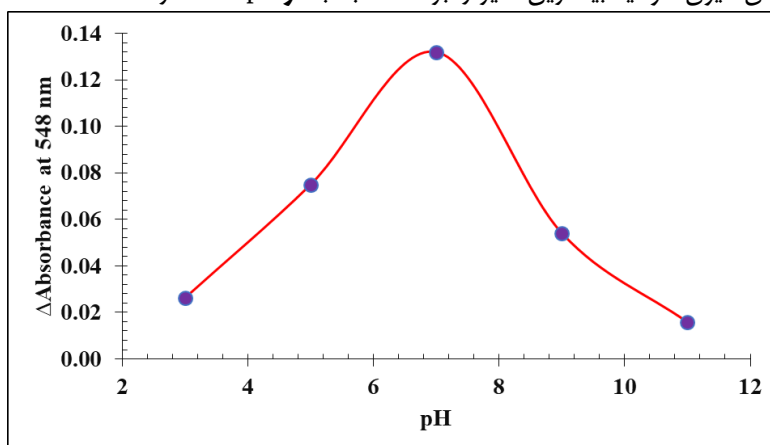
به منظور بررسی تاثیر مزاحمت آنیون های دیگر بر روی اندازه گیری سولفید توسط کمپلکس فلزی مخلوط لیگاندها (EBT-Zn²⁺-ERS)، همانگونه که در شکل ۷ مشاهده می شود، با افزایش ۲۳۵/۰ میکرومولار از سولفید پیک جذبی گیرنده در طول موج ۵۴۸ و ۴۵۹ نانومتر کاهش می یابد. سپس با افزایش ۲۰۰/۰ میکرومولار از آنیون های کربنات، بی کربنات، فلورید، اگزالات، برمید، نیتрат، سیترات، مونوفسفات، یدید، کلرید، تیوسولفات و تیوسیانات تغییرات زیادی در طیف مشاهده نشده است، در نتیجه می توان گفت که گیرنده EBT-Zn²⁺-ERS، بصورت گزینشی به سولفید پاسخ می دهد (شکل ۷).



شکل ۷ نمودار گیرنده EBT-Zn²⁺-ERS با افزایش سولفید به همراه سایر آنیون ها (کربنات، بی کربنات، فلورید، اگزالات، برمید، نیترات، سیترات، مونوفسفات، دیدید، کلرید، تیوسولفات و تیوسیانات)

۳-۵ بهینه سازی pH

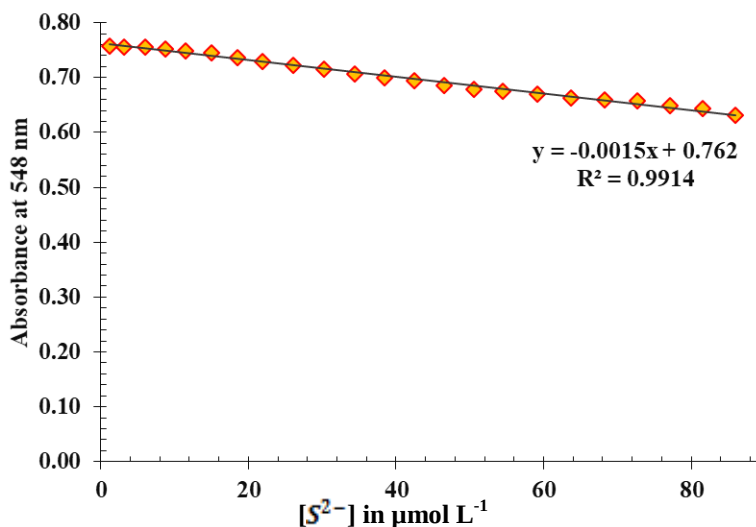
به منظور دسترسی به محدوده ی pH مناسب، اثر pH بر جذب کمپلکس فلزی مخلوط لیگاندها (EBT-Zn²⁺-ERS)، در حضور سولفید توسط طیف سنجی UV-Vis مورد بررسی قرار گرفت. به این منظور محدوده ی pH ۳/۰ تا ۱۱/۰ برای اندازه گیری انتخاب شد. طیف قبل و بعد از تزریق سولفید با غلظت ۵۰۰ میکرومولار ثبت شد. در نهایت اختلاف جذب های اندازه گیری شده، پیش و پس از افزایش سولفید، بر حسب مقادیر pH ترسیم گردید. همانطور که در شکل ۸ نشان داده شده است، افزایش آنیون سولفید بیشترین تاثیر را بر شدت جذب در pH هفت دارد.



شکل ۸ بهینه سازی pH برای سولفید توسط گیرنده (EBT-Zn²⁺-ERS)؛ این حسگر شیمیایی در pH= ۷/۰ بیشترین میزان تغییرات جذب در شناسایی سولفید

۳-۶ محدوده خطی جذب برای آنیون سولفید

به منظور تعیین کمی و کیفی سولفید در نمونه‌های حقیقی می‌توان از کمپلکس فلزی مخلوط لیگاندها (EBT-Zn²⁺-ERS)، به عنوان یک حسگر شیمیایی استفاده کرد. محدوده‌ی خطی جذب برای سولفید در ۵۴۸ نانومتر رسم شده‌است و نمودار کالیبراسیون محدوده خطی سولفید در شکل ۹ آورده شده‌است. محدوده‌ی خطی برای سولفید بین ۰/۲۰ تا ۸۵/۹۲ میکرومولار با ضریب همبستگی (R^2) ۰/۹۹۱۴ محاسبه شد.



شکل ۹ نمودار کالیبراسیون و محدوده خطی سولفید در طول موج ۵۴۸ نانومتر؛ محدوده‌ی خطی برای سولفید بین ۰/۲۰ تا ۸۵/۹۲ میکرومولار با ضریب همبستگی (R^2) ۰/۹۹۱۴

۳-۷ ارقام شایستگی

۳-۷-۱ حد تشخیص روش پیشنهادی

برای محاسبه حد تشخیص روش رنگ سنجی، جذب محلول‌های شاهد که شامل ۲/۵ میلی لیتر از محلول کمپلکس فلزی مخلوط لیگاندها (EBT-Zn²⁺-ERS) بود در طول موج ۵۴۸ نانومتر برای سولفید اندازه‌گیری شد. حد تشخیص برای سولفید ۰/۰۴ میکرومولار بدست آمد.

۳-۷-۲ تکرار پذیری روش

برای تعیین تکرار پذیری روش، جذب محلول‌هایی از آنیون سولفید تحت شرایط بهینه ۷ بار اندازه‌گیری شد و غلظت آن‌ها محاسبه گردید. انحراف استاندارد نسبی (RSD) برای آنیون سولفید در دو غلظت ۳۸/۰ و ۶۹/۰ میکرومولار به ترتیب ۱/۶۴ و ۰/۸۴ درصد بدست آمد.

۳-۸ اندازه گیری آنیون سولفید در نمونه های حقیقی

به منظور سنجش و ارزیابی روش پیشنهادی، مقادیر سولفید در نمونه های آب آشامیدنی پادگان نظامی و آب دریاچه مهارلو با این روش اندازه گیری شد.

۳-۸-۱ آماده سازی و اندازه گیری سولفید در نمونه های آب

به منظور ارزیابی روش پیشنهادی، نمونه آب از دریاچه مهارلو در استان فارس گرفته شد. تمامی تجهیزات مورد استفاده به وسیله استون ضدعفونی شد. سپس نمونه آب به صورت کاملاً پر شده در بطری تیره رنگ ریخته شد. در همان روز فیلتراسیون با کمک فیلترهای میکروفاایر انجام شد. نمونه ها به مدت ۴۸ ساعت درون یخچال نگه داری شد. فیلتر کردن نمونه ها با استفاده از روش USGS 5B5 در آزمایشگاه انجام گردید و pH آن به وسیله ی سولفوریک اسید ۱ مولار تا حدود ۳ تنظیم شد. برای آنالیز نمونه آب مورد نظر، مقدار مناسبی از محلول ذخیره استاندارد سولفید را به ۱۰ میلی لیتر از نمونه آب اضافه کرده و به کمک روش پیشنهاد شده مورد آزمایش قرار گرفت. نتایج آزمایش در جدول ۱ ارائه شده است. مطابق این نتایج روش پیشنهادی برای شناسایی و اندازه گیری سولفید بسیار مناسب است.

۴-تشکر و قدردانی

با تشکر از دانشگاه پیام نور نور مرکز شیراز، که امکانات آزمایشگاهی را فراهم نموده و در انجام این پروژه نهایت همکاری را داشته اند

۵-تعارض منافع

نویسنده(گان) اعلام می دارند که در مورد انتشار این مقاله تضاد منافع وجود ندارد. علاوه بر این، موضوعات اخلاقی شامل سرقت ادبی، رضایت آگاهانه، سوء رفتار، جعل داده ها، انتشار و ارسال مجدد و مکرر توسط نویسندگان رعایت شده است.

۶-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 می دهد.

۷-بحث و نتیجه گیری

در این پژوهش به طور خلاصه، یک نوع جدیدی از روش رنگ سنجی در دسترس، سریع، بسیار حساس و انتخابی برای تشخیص یون سولفید با استفاده از یک کمپلکس مبتنی بر مخلوط فلزی لیگاندها ارائه شده است. در این مطالعه، ERS-Zn²⁺-EBT برای اولین بار به عنوان حسگر آنیونی

سولفید پیشنهاد شد. حسگر شیمیایی در چیدمان ساده و از لحاظ عملکردی، سریع و راحت تر و امیدوارکننده تر از روش های دیگر است. در این روش جدید، دیگر نیازی به فرآیندهای جداسازی، اصلاحات شیمیایی و ابزارهای پیچیده نیست. روش ارائه شده، روشی موثر برای تعیین سریع یون های سولفید در نمونه های آب آشامیدنی پادگان نظامی، آب معدنی و آب دریاچه مهارلو یا موفقیت پاسخ داد. به طور خلاصه، این روش حساس، دقیق، ساده بوده و برای تعیین سولفید در نمونه های آب مناسب است و چشم انداز خوبی در زمینه های کشاورزی، کشت گلخانه ای، محیط زیست و غیره دارد. محدوده خطی برای سولفید $۸۵/۹۲-۰/۲۰$ میکرومولار و ضریب همبستگی آن $۰/۹۹۱۷$ می باشد. همچنین حد تشخیص روش $۰/۰۴$ میکرومولار و انحراف نسبی در دو غلظت $۳۸/۰$ و $۶۹/۰$ میکرومولار به ترتیب $۱/۶۴$ و $۰/۸۴$ درصد بدست آمد. همچنین حد تشخیص این روش کمتر در مقایسه با روش های قبلی است که نتایج در جدول ۲ ارائه شده است [۱۷-۱۳]. نکته مهم دیگر انجام این روش در محیط آبی بدون استفاده از حلال های شیمیایی که آلاینده محیط زیست هستند، است.

جدول ۱- اندازه گیری آنیون سولفید در نمونه های مختلف آب.

RSD (%)	درصد بازیابی	S^{2-} ($\mu\text{mol L}^{-1}$)		نمونه
		مقدار اندازه گیری شده ^۱	مقدار اضافه شده	
-	-	-	۰/۰۰	آب آشامیدنی در پادگان نظامی
۱/۹	۱۰۴/۰	$۱۰/۴۰ \pm ۰/۱۵$	۱۰/۰۰	
۰/۸	۹۹/۶	$۱۹/۹۲ \pm ۰/۱۲$	۲۰/۰۰	
۱/۲	۱۰۱/۸	$۴۰/۷۱ \pm ۰/۳۵$	۴۰/۰۰	
-	-	-	۰/۰۰	آب معدنی
۰/۴	۱۰۲/۱	$۱۰/۲۱ \pm ۰/۱۶$	۱۰/۰۰	
۲/۳	۱۰۴/۶	$۲۰/۹۳ \pm ۰/۲۲$	۲۰/۰۰	
۱/۷	۹۹/۵	$۳۹/۷۹ \pm ۰/۲۷$	۴۰/۰۰	
-	-	-	۰/۰۰	آب دریاچه مهارلو
۲/۲	۹۸/۹	$۹/۸۹ \pm ۰/۱۹$	۱۰/۰۰	
۱/۸	۹۸/۴	$۱۹/۶۸ \pm ۰/۱۷$	۲۰/۰۰	
۰/۳	۱۰۳/۰	$۴۱/۲۱ \pm ۰/۱۷$	۴۰/۰۰	

^۱ میانگین $\pm$ انحراف استاندارد (۳ بار تکرار)

^۲ درصد انحراف استاندارد نسبی برای ۳ اندازه گیری محاسبه شده است.

جدول ۲- مقایسه برخی ویژگی های مهم روش پیشنهادی با برخی تحقیقات قبلی برای اندازه گیری آنیون سولفید

مرجع	گستره خطی میکرومول بر لیتر	حد تشخیص میکرومول بر لیتر	روش
[۱۳]	۱۰-۱۵۰	۶/۷۶	فلورسانی
[۱۴]	۱-۱۰	۰/۳۲	فلورسانی
[۱۵]	۵-۱۰۰	۱/۵	فلورسانی
[۱۶]	۰/۳۷-۴۰	۰/۱۲	رنگ سنجی
[۱۷]	۰/۲-۰/۵۵	۰/۱۱	رنگ سنجی
تحقیق حاضر	۰/۲۰-۸۵/۹۲	۰/۰۴	رنگ سنجی

۸- فهرست منابع

- [1]. S. Jung, Y.S. Lee, H. Jin, K.T. Kim, C. Kim, Highly selective dual-responsive chemosensor for S^{2-} in pure water and its application to environmental samples such as beverage, zebrafish and food spoilage, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Vol. 12(3), No. 112528, 2024.
- [2]. S. Kim, S. Jung, J.J. Lee, C. Kim, A water-soluble colorimetric chemosensor for sequential probing of Cu^{2+} and S^{2-} and its practical applications to test strips, reversible test, and water samples, *Journal of Inorganic Biochemistry*, Vol. 256, No. 112568, 2024.
- [3]. S. Jung, B. Choi, S. Park, K.T. Kim, C. Kim, Easy and fast detection of S^{2-} by a new benzothiazole-based fluorescent probe in environmental, biological and food systems, *Journal of Molecular Liquids*, No. 125633, 2024.
- [4]. G.H. Liu, Z.L. Chai, L.L. Gan, X.X. Li, C.Y. Ma, M.X. Du, et al. An efficient copper (II) salamo-based complex fluorescence chemosensor for detecting sulfide ions: Structure exploration and practical application, *Journal of Molecular Structure*, Vol. 1306, No. 137878, 2024.
- [5]. J.Y. Yun, T.G. Jo, J. Han, H.J. Jang, M.H. Lim, C. Kim, A highly sensitive and selective fluorescent chemosensor for the sequential recognition of Zn^{2+} and S^{2-} in living cells and aqueous media, *Sensors and Actuators B: Chemical*, Vol. 255, pp. 3108-16, 2018.
- [6]. H.R. Mu, M. Yu, L. Wang, Y. Zhang, Y.J. Ding, Catching S^{2-} and Cu^{2+} by a highly sensitive and efficient salamo-like fluorescence-ultraviolet dual channel chemosensor. Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, Vol. 195(9), pp. 730-9, 2020.
- [7]. C.H. Min, S. Na, J.E. Shin, J.K. Kim, T.G. Jo, C. Kim, A new Schiff-based chemosensor for chromogenic sensing of Cu^{2+} , Co^{2+} and S^{2-} in aqueous solution: experimental and theoretical studies, *New Journal of Chemistry*, Vol. 41(10), pp. 3991-9, 2017.
- [8]. S. Bhattacharjee, R. Das, T. Chakraborty, S. Bera, S. Ghosh, R. Bal, et al. A 2D pillared-layer Co-based MOF as a “two-in-one” chemosensor for S^{2-} with meticulous chemodosimetric screening of HSO_4^- in absolute aqueous medium and photo-induced thiol-ene for CO_2 conversion, *Chemical Engineering Journal*, Vol. 473, No. 145238, 2023.
- [9]. F.S. Zabihi, A. Mohammadi, Synthesis and application of a new chemosensor based on the thiazolylazo-quinazolinone hybrid for detection of F^- and S^{2-} in aqueous solutions, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, Vol. 238, No. 118439, 2020.
- [10]. S. Park, D Choe, J.J. Lee, C. Kim, A benzyl carbazate-based colorimetric chemosensor for relay detection of Cu^{2+} and S^{2-} in near-perfect aqueous media, *Journal of Molecular Structure*, Vol. 1240, No. 130576, 2021.

- [11]. P. Wang, D. Zhou, S. Xue, B. Chen, S. Wen, X. Yang, et al. Rational design of dual-functional peptide-based chemosensor for sequential detection of Ag^+ (AgNPs) and S^{2-} ions by fluorescent and colorimetric changes and its application in live cells, real water samples and test strips, *Microchemical Journal*, Vol. 177, No. 107326, 2022.
- [12]. J. Wu, C. Chan, J. Li, Y. Shi, Z. Xue, L. Zhao, A BODIPY-based fluorescent chemosensor with 2, 6-substitution for visual and highly selective detection of S^{2-} . *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, Vol. 297, No. 122741, 2023.
- [13] M. Yin, C. Liu, R. Ge, Y. Fang, J. Wei, X. Chen, Q. Chen, X. Chen, Paper-supported near-infrared-light-triggered photoelectrochemical platform for monitoring Escherichia coli O157:H7 based on silver nanoparticles-sensitized-upconversion nanophosphors, *Biosensors and Bioelectronics*, Vol. 203, No. 114022, 2022.
- [14] C. Zheng, M. Yin, B. Su, A. Peng, Z. Guo, X. Chen, X. Chen, A novel near-infrared light-responsive photoelectrochemical platform for detecting microcystin-LR in fish based on Ag_2S cubes and plasmonic Au nanoparticles, *Talanta*, Vol. 221, No. 121447, 2021.
- [15] H. Chai, Y. Ma, Z. Yuan, Y. Li, G. Liu, L. Chen, Y. Tian, W. Tan, J. Ma, G. Zhang, A ratiometric fluorescence sensor based on carbon dots and two-dimensional porphyrinic MOFs for on-site monitoring of sulfide, *Microchemical Journal*, Vol. 185, No. 108288, 2023.
- [16] Y. Lin, L. Chuang, B. Wu, Y. Lin, H. Chang, Polymer/glutathione Au nanoclusters for detection of sulfides, *Sensors and Actuators B: Chemical*, Vol. 333, No. 129356, 2021.
- [17] L. Li, Y. Zhang, J. Yang, W. Qu, H. Cao, A turn-on fluorescent sensor for Cd^{2+} and sequential detection of S^{2-} using the quinolimine scaffold, *Tetrahedron*, Vol. 121, No. 132917, 2022.
- [18] Convention on the Prohibition of the Development, Production, Stockpiling and Use of Chemical Weapons and on their Destruction, Technical Secretariat of the Organisation for Prohibition of Chemical Weapons, The Hague, 1997.
- [19] A.J. Barker, J.L. Clausen, T.A. Douglas, A.J. Bednar, C.S. Griggs, W.A. Martin, Environmental impact of metals resulting from military training activities: A review, *Chemosphere*, Vol. 265, No. 129110, 2021.
- [20] H.H. Black, Army Field Water Supply Developments, *American Journal of Public Health and the Nations Health*, Vol. 34(7), pp. 697-710, 1944.
- [21]. P. Gale, L. Twyman, C. Handlin, J. Sessler, A colourimetric calix [4] pyrrole-4-nitrophenolate based anion sensor, *Chemical Communications*, Vol. (18), pp. 1851-2, 1999.

- [22]. Y.W. Liu, C.H. Chen, A.T. Wu, A turn-on and reversible fluorescence sensor for Al^{3+} ion, *Analyst*, Vol. 137(22), pp. 5201-3, 2012.
- [23]. SY Kim, SY Lee, JM Jung, MS Kim, C. Kim, Selective detection of Cu^{2+} and S^{2-} by a colorimetric chemosensor: Experimental and theoretical calculations, *Inorganica Chimica Acta*, Vol. 471, pp. 709-17, 2018.
- [24]. H So, JB Chae, C. Kim A thiol-containing colorimetric chemosensor for relay recognition of Cu^{2+} and S^{2-} in aqueous media with a low detection limit, *Inorganica Chimica Acta*, Vol. 492, pp. 83-90, 2019.
- [25]. Z. Zhang, H. Wang, Z. Chen, X. Wang, J. Choo, L.Chen, Plasmonic colorimetric sensors based on etching and growth of noble metal nanoparticles: Strategies and applications, *Biosensors and Bioelectronics*, Vol. 114, pp. 52-65, 2018.
- [26]. Yazdan Panah, M. R., Hosseini Moradi, S. A., Hatami, M., & Jouladeh Roodbar, H. (2021). Designing and Manufacturing Recyclable Metal Based Nanocomposites for Purification of Chemically Contaminated Waters. *Nashrieh Shimi va Mohandesi Shimi Iran*, 40(2), 51-59.
- [27]. Ghobadi, N., Hosseini Moradi, S. A., & Amirzade, M. (2022). SYNTHESIS AND STRUCTURAL, MAGNETIC, AND ELECTROMAGNETIC CHARACTERIZATION OF COBALT FERRITE/REDUCED GRAPHENE OXIDE COMPOSITE. *Advanced Materials in Engineering*, 40(4).
- [28] H.A. Benesi, J.H. Hildebrand, A spectrophotometric investigation of the interaction of iodine with aromatic hydrocarbons, *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 71(8), pp. 2703-7, 1949.