

# طراحی حسگر گزینش پذیر فلورسانسی برای اندازه گیری یون نیکل

سید مرتضی حسینی<sup>۱</sup>۰۰، فرهنگ میزانی<sup>۲</sup> و مهدی مطلبی<sup>۳</sup>

۱– استادیار شیمی تجزیه، گروه مهندسی علوم زیستی، دانشکده علوم و فنون نوین، دانشگاه تهران، تهران، ایران ۲– استادیار شیمی تجزیه، گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران ۳– کارشناس ارشد شیمی تجزیه، دانشکده علوم، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران

دریافت: شهریور ۱۳۹۲، بازنگری: مهر ۱۳۹۲، پذیرش: آبان ۱۳۹۲

چکیده: در این پژوهش با استفاده از ترکیب ۲-(۱-H-بنزوایمیدازول)-N-فنیل هیدرازین کربوتیامید (L) یک حسگر نوری بسیار حساس به یون نیکل طراحی شده است. برهمکنشهای متفاوت این ترکیب با یونهای متفاوت در محلول استونیتریل: آب (۳۰ به ۲۰) ارزیابی شده و ثابتهای تشکیل گزارش شده است که بیشترین ثابت تشکیل مربوط به یون نیکل است. این حسگر در گستره غلظتی ۲۰-۱×۶۸ تا M<sup>۵-</sup>۱۰۰ با حد تشخیص M <sup>۸-</sup>۱۰۰×۷/۹ به یون نیکل پاسخ میدهد و این حسگر گزینش پذیری بالایی نسبت به بقیه یونهای تک ظرفیتی، دو ظرفیتی و سه ظرفیتی دارد. از این حسگر برای اندازه گیری یون نیکل در نمونههای حقیقی استفاده شده است.

واژههای کلیدی: نیکل، فلورسانس، حسگر، افزایشی، گزینش پذیری

#### مقدمه

پیشرفت تمدن و افزایش مصرف فلزها باعث انتشار وسیع آنها در محیط زیست میشود؛ بهطوری که از راههای متفاوت وارد زنجیره غذایی میشوند و اثرهای ناخواستهای را بر سلامت مصرف کنندگان می گذارند. نیکل از جمله فلزهایی است که بر اثر پیشرفت روز افزون صنایع وارد زندگی بشر شده است. با آزمایشاتی که در مورد تأثیر کمبود نیکل در مواد غذایی انجام شده، اثر خاصی از نیکل در بدن حیوانات گزارش نشده است [۱] و لی در گیاهان به ویژه سبزیها، نیکل یک عنصر اساسی است. از طرفی در برخی گیاهان مثل تلخه و یونجه ایجاد سمیت می کند [۲].

بر اساس مطالعههای انجام شده در انسان، درصورتی که انسان در معرض ترکیبهای نیکل محلول در آب، با غلظت ۱mg/m<sup>3</sup>

یا ترکیبهای نیکل کم محلول در آب ۱۰mg/m<sup>3</sup> قرار گیرد، خطر ایجاد سرطان دستگاه تنفسی وجود دارد [۳ و ۴]. همچنین نیکل میتواند سبب ایجاد جهش ژنی شود و برخورد آن با پوست میتواند سبب ورم پوستی شود که مقدار حساسیت در زنان ۱۰٪ و در مردان ۲٪ است [۴]. مقدار مسمومیت زایی ترکیبات نیکل به مقدار حلالیت آنها بستگی دارد. برای مثال، در مورد نمک قابل حل سولفات نیکل خوردن پنج گرم از آن باعث مرگ کودکان میشود. جالب است که داروهای به کار رفته برای درمان مسمومیت با نیکل، براساس عوامل کمپلکس دهنده با آن ساخته شدهاند. برای مثال، سدیم دی اتیل دی تیوکاربامات داروی مؤثر در این زمینه به شمار میرود [۵]. به طور خلاصه کاربردهای اصلی نیکل عبارتاند از:

<sup>\*</sup>عبدددار مكاتبات: Hossiny54@yahoo.com

طراحی حسگر گزینش پذیر فلورسانسی برای اندازه گیری ...

- به عنوان کاتالیست در هیدروژن دار کردن روغن مایع
  - باطری های قابل شارژ نیکل کادمیم
  - به عنوان آند در آبکاری وسایل مقاوم به زنگ زدگی
    - رسانای گرما در وسایل الکترونیک
- ساخت آلیاژ با فلزهای دیگر مانند آهن، مس، آلومینیوم، کروم
   و روی

گستردگی کاربردهای نیکل موجب حضور نیکل در آبهای محیطی است. روشهایی همچون طیف سنجی نوری مرئی-فرابنفش [۶ و ۷]، طیفسنجی جذب اتمی شعلهای (FAAS) [۸] طیف سنجی جذب اتمی با کوره گرافیتی (GF AAS) [۹] روشهای الکتروشیمیایی [۱۰]، طیفسنجی نشر اتمی پلاسمای جفت شده القایی (ICP-AES) [۱۱] و طیفسنجی جرمی با پلاسمای جفت شده القایی (ICP-MS) [۱۲] از جمله روشهایی هستند که به طور گستردهای جهت اندازه گیری نیکل در نمونههای متفاوت به کار گرفته شدهاند.

اثرهای نوری ترکیبات با روشهای معمول مانند جذب، بازتاب، لومینسانس، ضریب شکست، حسگرهای نوری حرارتی و پخش نور اندازهگیری میشود.

شناسایی و اندازه گیری کاتیونها در روشهای نوری به صورت غیر مستقیم است. در این روشها از شناساگرهای کاتیونی مانند لیگاندها استفاده می شود. برهم کنشی که بین لیگاند و کاتیون روی می دهد باعث تغییر در طیف جذبی و فلورسانسی می شود، که مقدار این تغییرها به غلظت کاتیون وابسته است. بیشتر شناساگرها در برهم کنش با کاتیونها با تغییر رنگ همراه هستند و ناپدید شدن یک نوار طیفی همزمان با آشکار شدن نوار طیفی دیگر است [1۳].

شناساگرهای فلورسانسی بیشتر برمبنای خاموششدن (کاهش شدت طیف نشری) و روشن شدن (افزایش شدت طیف نشری) در برهم کنش با کاتیون همراه هستند. این شناساگرها از دو قسمت "دارای فلورسانس" و "یون گزین" تشکیل شده است که قسمت، یون گزین آن برای تشخیص کاتیون است. علامت تولید شده تحت کنترل کاتیون است و برهم کنش آن با یون گزین باعث

تغییر در طیف فلورسانسی می شود [۱۴ و ۱۵].

بیشتر حسگرهای نوری با بیش از یک کاتیون برهمکنش دارند و تشکیل کمپلکس ممکن است به جای یک کاتیون با چندین نوع کاتیون باشد، و یک کمپلکس غیرگزینش پذیر تشکیل شود. در مورد کمپلکس گزینش پذیر، لیگاند با یکی از کاتیون ها نسبت به دیگران تمایل بیشتری به تشکیل کمپلکس دارد. البته گزینش پذیری به یک کاتیون را میتوان با تنظیم pH و سایر متغیرها افزایش داد [۱۶].

در بسیاری از مقالات، حسگرهای فلورسانس که رفتار خاموشی را نشان می دهند، گزارش شدهاند [۱۷]. بزرگ ترین مزیت استفاده از حسگرهای افزایش فلورسانسی، در مقایسه با حسگرهای فلورسانس خاموشی، سهولت اندازه گیری غلظتهای کم نسبت به زمینه تاریک ناچیز است. در نتیجه علامتهای مثبت کاذب را کاهش و حساسیت را افزایش می دهد. در مورد حسگر فلورسانسی برای نیکل، به ویژه با استفاده از روش افزایش فلورسانس، گزارش های کمی در مراجع علمی وجود دارد [۱۸]. برای مثال، گزارشی در مورد معرفی یک حسگر بسیار گزینشی نیکل بر اساس فلورویون گزین T-(1-H-بنزوایمیدازول)-N-فنیل هیدرازین کربوتیامید (شکل ۱)ارایه شده است.



شکل ۱ ساختار لیگاند L

بخش تجربی <sub>مواد</sub>

نمکهای فلزهای قلیایی، قلیایی خاکی، فلزهای واسطه و مواد شیمیایی مورد استفاده از شرکتهای مرک و آلدریچ خریداری و

نشریه پژوهشهای کاربردی در شیمی (JARC)

سال هشتم، شماره ۱، بهار ۹۳

مای اولیه، تشکیل کمپلکس لیگاند با تعدادی یون فلزی در دمای فاده  $^{\circ}$   $^{\circ}$   $^{\circ}$   $^{\circ}$   $^{\circ}$   $^{\circ}$   $^{\circ}$   $^{\circ}$   $^{\circ}$   $^{\circ}$  محلول استونیتریل–آب (۳۰:۷۰) به روش نول اسپکتروفلوریمتری مورد مطالعه قرار گرفت. به این ترتیب که یک دند. محلول  $^{\circ}$  mL از لیگاند L در محلول استونیتریل– ند. محلول  $^{\circ}$  mL از محلول های  $^{\circ}$   $^{\circ$ 

به دلیل حضور اتمهای نیتروژن در ساختار L به عنوان اتمهای دهنده الکترون، شرایط تشکیل کمپلکس و ایجاد برهم کنش بین این اتمها و یونهای واسطه تسهیل میشود.

در این پژوهش نسبت مولی لیگاند به یونها، با روش فلوئورسانس محاسبه شد. بدین ترتیب که شدت فلوئورسانس محلول M <sup>--</sup> ۱۰ × ۵ L، که با نیکل ( $^{-1}$  ۱۰ × ۱۰) تیتر شده بود، بر حسب نسبت مولی  $^{-1/2}$  Ni<sup>2+</sup>/L رسم شد. اطلاعات به دست آمده نشان دادند که این نسبت ۱:۱ است، که شاهدی بر این نکته است که هر محلول L میتواند در نسبت مولی ۱:۱ با یونهای متفاوت مطالعه شده، اشباع شود . نمودارهای شدت فلوئورسانس – نسبت مولی به دست آمده در شکل ۲ نشان داده شدهاند. همان طور که روشن است، در همه موارد، شکل ۲ نشان داده شدهاند. همان طور که روشن است، در همه موارد، فلزی تشکیل می دهد. برای ارزیابی ثابت تشکیل کمپلکس ۱:۱ ( $(K_{j})$ به دست آمده از دادههای شدت فلوئورسانس بر حسب نسبت مولی، از استفاده شد [۱۹]. که نتیجهها آن در جدول ۱ گردآوری شدهاند.



شکل ۲ نمودارهای شدت فلوئورسانس برحسب نسبت مولی [L]/(۳۰۰] در محلول استونیتریل: آب (۳۰ به ۲۰) برای یونهای فلزی متفاوت

بدون خالص سازی مورد استفاده قرار گرفتند. تمامی نمکهای مورد استفاده از نوع نمکهای کلریدی و نیتراتی آن مورد استفاده قرار گرفت که به خوبی در آب حل می شوند. استونیتریل و متانول از جمله حلالهای آلی هستند که از شرکت مرک خریداری شدند.

#### دستگاهها

طیف جذبی کمپلکسهای فلزی حاصل از برهم کنش لیگاندهای باز شیف و کاتیونهای عناصر واسطه و لانتانیدها با طیف سنج پرکین المر مدل لامبدا ۸۰۰ با پهنای شکاف: ۱۰۳ و سرعت اسکن ۴۰۰ (nm/min) نسبت به شاهد آب مقطر ثبت شد. بررسیهای فلورسانس با استفاده از یک دستگاه اسپکتروفلوریمتر پرکین–المر LS50 انجام شد که و طول سل کوارتزی مورد استفاده یک سانتیمتر بود.

از دستگاه رزونانس مغناطیسی هسته ساخت شرکت واریان 400MHZ برای ثبت دادههای H-NMR استفاده شده است.

## سنتز ليگاند

۰٬۰۱ مول فنیل ایزوتیوسیانات را با ۰٬۰۱ مول ۲-هیدرازینیل ۱-بنزو ایمیدازول در حضور استیک اسید برای دو ساعت بازروانی شد. بعد از خارج ساختن حلال و سرد کردن، بلور زرد رنگی بهدست آمد.

دادههای NMR بهدست آمده به صورت زیر هستند: <sup>1</sup>H NMR (400MHz, CDCl<sub>3</sub>): 11.51 (s, 1H, NH), 11.33 (s, 1H, NH), 10.60 (s, 1H, NH), 9.21 (s, 1H, NH), 7.38-7.68 (m, 5H, Ph), 7.18-7.12 (m, 4H, Ar)

<sup>13</sup>C NMR (100MHz, CDCl<sub>3</sub>): 178.2, 142.4, 138.1,
136.2, 129.0, 128.9, 126.5, 122.8, 118.0.

نتيجهها و بحث

#### مطالعات اوليه

به منظور بررسی امکان استفاده از L به عنوان یک ترکیب فلوئورسانس انتخابگر برای یون نیکل، در آزمایشهای

سال هشتم، شماره ۱، بهار ۹۳

نشریه پژوهشهای کاربردی در شیمی (JARC)

# طراحی حسگر گزینش پذیر فلورسانسی برای اندازه گیری ...

يون

Ni<sup>2</sup>

 $Cu^{2+}$ 

Li<sup>+</sup>

 $Cd^4$ 

Co<sup>2+</sup>

Zn<sup>2+</sup>

Ca<sup>2+</sup> Hg<sup>2+</sup>



جدول ۱ ثابتهای تشکیل کمپلکسهای L-M<sup>n</sup> با استفاده از برنامه KINFIT

Log K<sub>f</sub>

 $9/77 \pm \cdot 71$ 

 $\nabla_{V}V \pm \cdot_{J}V$ 

1,47 ± •,71

 $\pi/19 \pm \cdot/\pi1$ 

 $7,79 \pm \cdot,77$ 

 $r_{1} \cdot r \pm \cdot r_{0}$ 

1,91 ± .,79

۳,91 ± •,۳۶

همان گونه که مشاهده می شود در محلول استونیتریل پایداری کمپلکسهای L با یونهای فلزی به ترتیب زیر کاهش می یابد:  $Ni^{2+}>Hg^{2+}>Cd^{2+}>Cu^{2+}>Co^{2+}>Zn^{2+}>Ca^{2+}>Li^{2+}$ لذا براساس پایداری های نسبی کمپلکسهای بهدست آمده، انتظار می رود که مولکول L به عنوان یک فلوئورویونوفر انتخابی در تهیهء یک حسگر گزینش پذیر برای (Ni(II) عمل کند.

تيتراسون UV-Vis

افزون بر بررسی کمپلکس سنجی، روش UV-Vis، برای تایید امکان وجود بر هم کنش بین یون نیکل و L با تیتراسیون طیف سنجی انجام گرفت، به این ترتیب که یک محلول ۳ میلی لیتر از M <sup>۵-</sup>۱۰ × ۵ از لیگند L در استونیتریل با مقدارهای میکرولیتری از محلولهای M <sup>۳-</sup>۱۰ × ۱٫۰ یون نیکل تیتر و شدتهای جذب اندازه گیری شد. شکل ۳ نشان دهنده افزایش شدت جذب لیگاند در اثر برهم کنش با یون نیکل است.

## اندازه گیریهای فلورسانسی

برهم کنش لیگاند فوق با یون نیکل با روش طیفسنجی فلورسانس بررسی شد. سه میلی لیتر از محلول لیگاند L به غلظت <sup>۶-۱۰ × ۵</sup> در محلول استونیتریل: آب به نسبت ۳۰ به ۲۰ داخل ظرف نمونه فلورسانسی ریخته شد. این محلول با محلول استاندارد یون نیکل تیتر شد و شدت فلورسانس آن با دستگاه طیفسنج فلورسانس ثبت شد. شدت نشر در طول موج برانگیختگی mn ۲۹۷ اندازه گیری شد و پهنای نوار طیفی برای نشر و برانگیختگی ۵ mm

شکل ۳ طیفهای UV-Vis تیتراسیون (L (۵ × ۱۰ <sup>۵</sup> ۸ با یون غلظتهای متفاوت یون <sup>+1</sup>Ni<sup>2:</sup>

 $\begin{array}{l} \cdot \ (\cdot), \ \iota(\iota_{1} \not \succ \iota_{1} \cdot \cdot \cdot M), \ \forall \ (t_{1} \triangle \times \iota_{1} \cdot \cdot \cdot M), \ \forall \ (v_{1} v \times \iota_{1} \cdot \cdot \cdot M), \ \forall \ (\iota_{1} \not \succ \times \iota_{1} \cdot \cdot \cdot M), \\ & \Delta \ (v_{1} v \times \iota_{1} \cdot \cdot \cdot M), \ \not \varepsilon \ (v_{1} \not \leftarrow \iota_{1} \cdot \cdot \cdot M), \ \forall \ (t_{1} v \times \iota_{1} \cdot \cdot \cdot M), \ & \Delta \ (\Delta (t_{1} \times \iota_{1} \cdot \cdot M), \ d \ (v_{1} \cdot \times \iota_{1} \cdot \cdot M), \ & \Delta \ (\Delta (t_{1} \times \iota_{1} \cdot \cdot M), \ & \Delta \ (t_{1} \not \leftarrow h), \ & \Delta \ (t_{1} \not \to h), \ & \Delta \ (t_{1} \not \leftarrow h), \ & \Delta \ (t_{1} \not \to h), \ & \Delta \ (t_{1} \not \to h), \ & \Delta \ (t_{1} ), \ & \Delta \ (t_{1}$ 



شکل ۴ طیف فلورسانسی لیگاند (M <sup>۰-۰</sup> × ۵) در حضور غلظتهای متفاوت یونهای <sup>۱۰-۴</sup>:Ni

$$\begin{split} & \cdot (\cdot), \ 1(1)^{\rho\times1} \cdot \cdot ^{^{\gamma}}M), \ \Upsilon \left( \cdot _{\rho\Delta} \times 1 \cdot \cdot ^{^{\gamma}}M \right), \ \Upsilon \left( \cdot _{\gamma}/ \times 1 \cdot \cdot ^{^{\gamma}}M \right), \ \Upsilon \left( 1/\rho\times1 \cdot \cdot ^{^{\rho}}M \right), \\ & \Delta \left( \tau _{\gamma}/ \times 1 \cdot \cdot ^{^{\rho}}M \right), \ \wp \left( \tau _{\gamma}/ \times 1 \cdot \cdot ^{^{\rho}}M \right), \ \Upsilon \left( \tau _{\gamma}/ \times 1 \cdot \cdot ^{^{\rho}}M \right), \ \Lambda \left( \Delta / \times 1 \cdot \cdot ^{^{\rho}}M \right), \\ & \Lambda \left( ( \gamma _{\gamma} \times 1 \cdot \cdot ^{^{\rho}}M \right), \ 1 \cdot \left( ( \lambda _{\gamma} ) \times 1 \cdot \cdot ^{^{\rho}}M \right), \ 1 1 \left( \eta _{\gamma}/ \times 1 \cdot \cdot ^{^{\rho}}M \right), \ 1 T \left( ( 1 1 \times 1 \cdot \cdot ^{^{\Delta}}M \right), \\ & \Lambda \left( ( \tau _{\gamma} \times 1 \cdot \cdot ^{^{2}}M \right), \ 1 T \left( ( 1 \rho \times 1 \cdot \cdot ^{^{2}}M \right), \ 1 \Lambda \left( ( \eta _{\gamma} \times 1 \cdot \cdot ^{^{\rho}}M \right), \ 1 T \left( ( \tau _{\gamma} \times 1 \cdot \cdot ^{^{\rho}}M \right), \\ & \Lambda \left( \tau _{\gamma} \times 1 \cdot \cdot ^{^{2}}M \right), \ 1 T \left( ( \tau _{\gamma} \times 1 \cdot \cdot ^{^{\rho}}M \right), \ 1 T \left( ( \tau _{\gamma} \times 1 \cdot \cdot ^{^{\rho}}M \right), \\ & \Lambda \left( \tau _{\gamma} \times 1 \cdot \cdot ^{^{\rho}}M \right), \ 1 T \left( \tau _{\gamma} \times 1 \cdot \cdot ^{^{\rho}}M \right), \ 1 T \left( \tau _{\gamma} \times 1 \cdot \cdot ^{^{\rho}}M \right), \\ & \Lambda \left( \tau _{\gamma} \times 1 \cdot \cdot ^{^{\rho}}M \right), \ 1 T \left( \tau _{\gamma} \times 1 \cdot \cdot ^{^{\rho}}M \right), \ 1 T \left( \tau _{\gamma} \times 1 \cdot \cdot ^{^{\rho}}M \right), \\ & \Lambda \left( \tau _{\gamma} \times 1 \cdot \cdot ^{^{\rho}}M \right), \ 1 T \left( \tau _{\gamma} \times 1 \cdot \cdot ^{^{\rho}}M \right), \ 1 T \left( \tau _{\gamma} \times 1 \cdot \cdot ^{^{\rho}}M \right), \ 1 T \left( \tau _{\gamma} \times 1 \cdot \cdot ^{^{\rho}}M \right), \ 1 T \left( \tau _{\gamma} \times 1 \cdot \cdot ^{^{\rho}}M \right), \ 1 T \left( \tau _{\gamma} \times 1 \cdot \cdot ^{^{\rho}}M \right), \ 1 T \left( \tau _{\gamma} \times 1 \cdot \cdot ^{^{\rho}}M \right), \ 1 T \left( \tau _{\gamma} \times 1 \cdot \cdot ^{^{\rho}}M \right), \ 1 T \left( \tau _{\gamma} \times 1 \cdot \cdot ^{^{\rho}}M \right), \ 1 T \left( \tau _{\gamma} \times 1 \cdot \cdot ^{^{\rho}}M \right), \ 1 T \left( \tau _{\gamma} \times 1 \cdot \cdot ^{^{\rho}}M \right), \ 1 T \left( \tau _{\gamma} \times 1 \cdot \cdot ^{^{\rho}}M \right), \ 1 T \left( \tau _{\gamma} \times 1 \cdot \cdot ^{^{\rho}}M \right), \ 1 T \left( \tau _{\gamma} \times 1 \cdot \cdot ^{^{\rho}}M \right), \ 1 T \left( \tau _{\gamma} \times 1 \cdot \cdot ^{^{\rho}}M \right), \ 1 T \left( \tau _{\gamma} \times 1 \cdot \cdot ^{^{\rho}}M \right), \ 1 T \left( \tau _{\gamma} \times 1 \cdot \cdot ^{^{\rho}}M \right), \ 1 T \left( \tau _{\gamma} \times 1 \cdot \cdot ^{^{\rho}}M \right), \ 1 T \left( \tau _{\gamma} \times 1 \cdot \cdot ^{^{\rho}}M \right), \ 1 T \left( \tau _{\gamma} \times 1 \cdot \cdot ^{^{\rho}}M \right), \ 1 T \left( \tau _{\gamma} \times 1 \cdot \cdot ^{^{\rho}}M \right), \ 1 T \left( \tau _{\gamma} \times 1 \cdot \cdot ^{^{\rho}}M \right), \ 1 T \left( \tau _{\gamma} \times 1 \cdot \cdot ^{^{\rho}}M \right), \ 1 T \left( \tau _{\gamma} \times 1 \cdot \cdot ^{^{\rho}}M \right), \ 1 T \left( \tau _{\gamma} \times 1 \cdot \cdot ^{^{\rho}}M \right), \ 1 T \left( \tau _{\gamma} \times 1 \cdot \cdot ^{^{\rho}}M \right), \ 1 T \left( \tau _{\gamma} \times 1 \cdot \cdot ^{^{\rho}}M \right), \ 1 T \left( \tau _{\gamma} \times 1 \cdot \cdot ^{^{\rho}}M \right), \ 1 T \left( \tau _{\gamma} \times 1 \cdot \cdot ^{^{\rho}}M \right), \ 1 T \left( \tau _{\gamma} \times 1 \cdot \cdot ^{^{\rho}}M \right), \ 1 T$$

سال هشتم، شماره ۱، بهار ۹۳

داده شد. طیف نشری فلورسانس در گستره بین ۳۰۰ تا ۴۸۰ nm قرار دارد و افزایش یون نیکل به L باعث افزایش شدت فلورسانس شده و در مقدارهای بیشتر یون نیکل یک جابهجایی پیک از ۳۶۲ به ۴۲۱ nm مشاهده شده است. شکل ۴ عبور پرتو فرابنفش از محلول لیگاند آزاد و کمپلکس مؤید آن است که شدت فلورسانس در حضور نیکل افزایش مییابد و رنگ آن تغییر میکند. نشر فلورسانس کمپلکس نیکل نسبت به لیگاند آزاد حدود ۴ برابر زیاد میشود.

منحنی استاندارد حسگر نیکل در شکل ۵ نشان داده شده است. این حسگر در محدوده غلظت نیکل در گستره ۲۰-۲۰ ×  $(R^2 = -1)^{4}$   $rat = -1/2 × 1/2 خطی است. معادله وایازش برابر است با (۹۹۷ – <math>(R^2 = -1)^{4}$  rat = -1/2 × 1/2 = -1/2 (که  $\Delta F$  تغییر شدت و C غلظت است.) حد تشخیص این حسگر بر اساس سه برابر انحراف استاندارد نمونه شاهد (۳۵)  $^{-1} \times 9/2$  مولار است و نشر حسگر در زمانهای متفاوت برای دوره ۱۲ ساعت فقط ۱/۲٪ انحراف دارد. زمان پاسخ دهی حسگر سریع (کمتر از ۳۰ ثانیه) است.



گزینش پذیری

رفتار گزینش پذیر حسگر شیمیایی فلورسانسی یکی از مهم ترین ویژگیهای آن است، که نشان میدهد پاسخ حسگر نسبت به یون مورد نظر تا چه حد بیش از یونهای دیگر است. برای بررسی

گزینش پذیر حسگر مورد نظر برهم کنش کاتیونهای فلزی دیگر بررسی شده است. اثر کاتیونهای فلزی متفاوت بر رفتار فلورسانس L در شکل ۶ نشان داده شده است. تغییرهای قابل توجهی در شدت فلورسانس حتی وقتی معادل دو برابر از سایر یونهای فلزی مورد استفاده قرار گرفت مشاهده نشد.

برای بررسی کاربرد عملی از L به عنوان حسگر شیمیایی فلورسانسی گزینش پذیر نیکل، آزمایش های رقابتی در حضور μmol/L ۳۰ از کاتیون های متفاوت با افزودن μmol/L از نیکل بررسی شد. افزایش در شدت فلورسانس ناشی از نیکل با افزودن مقدارهای کم کاتیون های یک ظرفیتی، یون های فلزی دو ظرفیتی و یون های سه ظرفیتی تحت تأثیر کمتر از Δ± (آستانه تحمل) قرار گرفت.



شکل۶ نمودار ستونی پاسخ فلورسانسی برای لیگاند، لیگاند در حضور کاتیونهای متفاوت (□) و لیگاند در حضور کاتیونهای متفاوت بعد از افزودن نیکل (■)

#### کاربرد تجزیهای

گزینش پذیری بالای حسگر نیکل آن را برای اندازه گیری غلظتهای کم این عنصر در نمونههای متفاوت آب مناسب میکند. ده نمونه آب (آب چاه و آب رودخانه) در ۲۵ میلی لیتر محلول استونیتریل – آب در غلظتهای متفاوت از یون نیکل افزوده شده به آن رقیق سازی شد. حسگر مورد نظر برای اندازه گیری یون نیکل با استفاده از منحنی استاندارد به کار رفت. نتیجههای به دست آمده در جدول ۲ ارایه شده است.

نشریه پژوهشهای کاربردی در شیمی (JARC)

۱۰

۵

ب رودخانه

مراجع

مقایسه این حسگر نیکل با دیگر حسگرهای فلورسانسی نیکل بررسی شده است که ویژگیهای این حسگرها در جدول ۳ ارایه شده است. افزون بر فلورسانس افزایشی این حسگر نسبت به موردهای ۱۶، ۱۸ و ۱۹ که یک مزیت برای این حسگر به شمار میرود و مطابق نتیجههای جدول، حد تشخیص این حسگر از حسگرهای ارایه شده پایین تر بوده و برای این حسگر مزاحمتی مشاهده نشده است.

 نمونه
 نیکل افزوده
 یافت شده توسط
 خطای

 نمونه
 (ppm)
 حسگر (ppm)
 نسبی (٪)

  $\Lambda_{I}$  ( $\gamma_{I} \pm \gamma_{I}$ )
  $\cdot$  

 آب شیر
  $\Delta_{I}$  ( $\gamma_{I} \pm \gamma_{I}$ )
  $\cdot$ 

 $(\gamma_{1}\cdot\pm\gamma_{1}\cdot\iota)$ 

 $(\Delta_1 \tau \pm \cdot_1 \tau)$ 

جدول ۲ مقدارهای اندازه گیری شده یون نیکل در نمونههای حقیقی

کار پژوهشی با دیگر حسگرهای ارایه شده	نیکل طراحی شده در این ً	مقایسه ویژگیهای حسگر	جدول ۳
--------------------------------------	-------------------------	----------------------	--------

مزاحمتها	حد تشخيص	گستره خطی	روش اندازه گیری	مرجع
كبالت	گزارش نشده	$\gamma_{\gamma} = 1 \cdot 1$	فلورسانس-خاموش كننده	۲.
مس و آهن	گزارش نشده	$\gamma_{\prime}$ · × $\gamma$ · - $\beta$ · $\gamma_{\prime}$ · × $\gamma$ · - $\beta$ M	فلورسانس-افزایشی	۲۱
آهن <b>-</b> كروم- كبالت	$N_{\lambda} \times V_{\lambda} $	$\gamma_{\gamma} \gamma \times \gamma_{2} \gamma_{2} \gamma_{2} \gamma_{3} \gamma_{4} \gamma_{5} $	فلورسانس- خاموشی	77
كبالت	$\mathfrak{k}_{/} \boldsymbol{\cdot} \times \mathfrak{k} \boldsymbol{\cdot} \boldsymbol{\cdot} M$	گزارش نشده	فلورسانس- خاموشی	۲۳
بدون مزاحمت	$\gamma_{/}q \times \gamma \cdot M$	$1/r \times 1 \cdot - 1/r \times 1 \cdot - M$	فلورسانس- افزایشی	حسگر طراحی شده در این پژوهش

- Coogan, T.P.; Latta, D.M.; Snow, E.T.; Costa, M.; CRC Crit. Rev. Toxicol., 19, 341-384, 1989.
- [2] Faraga, M.E.; Cole, M.M.; Nickel-its Role in Biology, Singel, H.; Sige A.; eds, Marcel Dekker, New York; 23, 47-90, 1988.
- [3] Doll, R.; Sunderman, F.W.; Jr., IARC-Sci Pub.; 53, 3-21, 1984.
- [4] Doll, R.; Scand. J. Work Environ. Health, 16, 1-82, 1990.
- [5] ECETOC Technical Report No.33, Nickel and compounds. Reviews of toxicological epidemiology with special reference to carcinogens, European Chemical Industry Ecology, Toxicology center, Brssels; 1989.
- [6] Zincheng, S.; Acute Nickel Cartonyl poisoning, a report of 179 cases, Br. J. Ind. Med., 63, 422-424, 1989.
- [7] Robisch, G.; Schober, W.; Dietel., R.; I.B.I.D.,

79, 77-81, 1983.

٧,٠

۴,۰

- [8] Singh, R.B.; Garg, B.S.; Singh, R.P.; Talanta, 25, 619-632, 1978.
- [9] Taher, M.A.; J. Anal. Atom. Spectrom., 15, 573-576, 2000.
- [10]Feuerstein, M.; Schlemmer, G.; Atom. Spectrosc., 20, 149-154, 1999.
- [11]Gunkel, P.; Fabra, B.; Prado,G.; Baliteau, J.Y.; Analusis, 27, 823-828, 1999.
- [12]Lan, C.R.; Yang, M.H.; Anal. Chim. Acta, 287, 111-118, 1994.
- [13]Lakowicz, J.R.; Principles of Fluorescence Spectrometry, 3rd edition, 2006.
- [14]Basabe-Desmonts, L.; Reinhoudt, D.N.; Crego-Calama, M.; Chem. Soc. Rev., 36, 993–1017, 2007.
- [15]Stich, M.I.J.; Fischer L.H.; Wolfbeis, O.S.; Chem. Soc. Rev., 39, 3102–3114, 2010.
- [16]Hiraide, M.; Wasawa, J.I.; Kawaguchi, H.;

نشریه پژوهشهای کاربردی در شیمی (JARC)

حسینی و همکاران

Talanta, 44, 231-237, 1997.

- [17] Ganjali, M.R.; Hosseini, M.; Ghafarloo, A.;Khoobi, M.; Faridbod, F.; Shafiee, A.; Norouzi,P.; Mater. Sci. Eng. C., 33, 4140–4143, 2013.
- [18]Ganjali, M.R.; Hosseini, M.; Hariri, M.; Faridbod, F.; Norouzi, P.; Sens. Actuators B., 141, 90–96, 2009.
- [19]Dye, J.L.; Nicely, V.A.; J. Chem. Educ., 48, 443-447, 1971.
- [20]Moro, A.V.; Ferreira, P.C.; Migowski, P.;

Rodembusch, F.S.; Dupont, J.; Udtke, D.S.L.; Tetrahedron, 69, 201-220, 2013.

- [21]Dodani, S.C.; He, Q.; Chang, C.J.; J. Am. Chem. Soc., 131, 18020–18021, 2009.
- [22]Adewuyi, S.; Ondigo, D.A.; Zugle, R.; Tshentu, Z.; Nyokong, T.; Torto, N.; Anal. Met., 4, 1729–1735, 2012.
- [23]Wang, L.; Yu, M.; Liu, Z.; Zhao, W.; Li, Z.; Ni, Z.; Li, C.; Wei, L.; New J. Chem., 36, 2176–2179, 2012.



# Design and construction of a fluorescence chemosensor for the selective detection of nickel

M. Hosseini<sup>1,\*</sup>, F. Mizani<sup>2</sup> and M. Motalebi<sup>3</sup>

1. Assistant Prof. of Analytical Chemistry, Department of Life Science Engineering, Faculty of New Sciences & Technologies, University of Tehran, Tehran, Iran

2. Assistant Prof. of Analytical Chemistry, Department of Chemistry, Faculty of Science, Pavame Noor University, Tehran, Iran

3. MSc in Analytical Chemistry, Faculty of Science, Payame Noor University, Tehran, Iran

Recieved: November 2012, Revised: January 2013, Accepted: March 2013

**Abstract:** A new fluorogenic method for the selective and sensitive determination of nickel using 2-(1-H-benzo[d]imidazol-2yl)-N-phenylhydrazincarbothioamide(L) was developed. The fluorescent probe undergoes fluorescent emission intensity enhancement upon binding to nickel ions in CH<sub>3</sub>CN/H<sub>2</sub>O (70:30, v/v) solution. The fluorescence enhancement of L is attributed to the 1:1 complex formation between L and Ni<sup>2+</sup>, which has been utilized as the basis for selective detection of Ni<sup>2+</sup>. Under the optimum condition described, the fluorescence enhancement at 352 nm is linearly related to the concentration of nickel in the range of  $1.2 \times 10^{-5}$  to  $1.6 \times 10^{-7}$  M and a detection limit of  $7.9 \times 10^{-8}$  M. The fluorescent probe exhibits high selectivity for Ni<sup>2+</sup> ion over the other common mono, di-and trivalent cations.

Keywords: Nickel, Fluorescence, Sensor, Enhance, Selectivity

<sup>\*</sup>Corresponding author Email: Hossiny54@yahoo.com