



# Colorimetric and Naked-Eye Detection of Inorganic Arsenic in Water using BF<sub>2</sub>-Curcumin and Silica Nanoparticle-BF<sub>2</sub>-Curcumin Sheets

Farshid Ghorbani<sup>1\*</sup>, Sheyda Mohammadi Isaabad<sup>2</sup>

1. Assoc. Prof., Dept. of Environmental Sciences, Faculty of Natural Resources, University of Kurdistan, Sanandaj, Iran (Corresponding Author) [f.ghorbani@uok.ac.ir](mailto:f.ghorbani@uok.ac.ir)

2. Graduated Student, Dept. of Environmental Sciences, Faculty of Natural Resources, University of Kurdistan, Sanandaj, Iran



<https://doi.org/10.22093/wwj.2024.447678.3415>

Original Paper

## Abstract

Accurate and precise measurement of arsenic concentration in water is one of the challenges in areas with the natural potential to create this pollutant. The purpose of this study is to determine the inorganic arsenic concentration by colorimetric and naked eye detection methods. In this regard, the BF<sub>2</sub>-Curcumin reagent was synthesized and applied. In the first step, this reagent was optimized with consideration of four concentrations: 15, 20, 25 and 30 μM (in 60% ethanol). Then, the three parameters of detection time (1 to 15 min), arsenic concentration (5 to 10000 μg/L) and arsenic pH solution (3 to 10) were investigated in detecting processes. In the second part of the study, the solid phase of reagent was designed and synthesized. For simplicity the arsenic measurement, solid phase consisting of a paper sheet coated with BF<sub>2</sub>-Curcumin and nano silica was used. The synthesized materials were characterized by FESEM/EDX, XRD, FTIR, VSM, TEM and N<sub>2</sub> sorption-desorption analysis. According to the results, during the arsenic detection process, the reagent color changed from orange to blue, and the absorbance intensity decreased at 509 nm, while increasing at 602 nm; 602 nm was selected for detection. The results indicated that the best BF<sub>2</sub>-Curcumin reagent concentration is 20 μM, with R<sup>2</sup>=0.97. Under optimum conditions (pH=8 and 3 min), the relationship between absorbance intensity at 602 nm wave length and arsenic ion concentration is between 0.06 and 130 μM, with 0.21 μM as the limit of detection. Investigating the effect of ions interference showed that the concentration (mg/L), cations, and anions that exist in water interfered with arsenic detection. The magnetic adsorbance of Fe<sup>3+</sup>-TMSPT-MNPs was used to transfer the target analyte and eliminate the interference. On the other hand, the optimum time to produce nano silica sheets was 4 hours. Moreover, there is a good correlation between absorbance intensities at 520 nm and arsenic ion concentration at the 0.06 to 100 μM limitation, with 1.94 μM as the limit of detection in the solid phase. Finally, real samples were collected from the Sirvan River branches in Kurdistan province; then, more than 90 percent were recovered by spiked sample method in the 60 to 80 μM concentration in the both phases. So, this reagent can be employed as a testing kit to detect arsenic in the field.

**Keywords:**  
Arsenic, Colorimetry, Naked Eye Detection, BF<sub>2</sub>-Curcumin, Field Kit, Adsorption.



Received: Apr. 30, 2024  
Revised: June 12, 2024  
Accepted: July 1, 2024

### To cite this article:

Ghorbani, F. and Mohammadi Isaabad, Sh., 2024. Colorimetric and naked-eye detection of inorganic arsenic in water using BF<sub>2</sub>-Curcumin and silica nanoparticle-BF<sub>2</sub>-Curcumin sheets. *Water and Wastewater*, 35(3), 1-24.  
<https://doi.org/10.22093/wwj.2024.447678.3415>.

© The Author(s).

This work is licensed under a [Creative Commons Attribution 4.0 International License](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)

Use your device to scan and read the article online



## 1. Introduction

The problem of environmental pollution has become a significant global issue in recent years. Monitoring pollutant levels in the environment necessitates the development of new technologies to enhance accuracy and precision. Arsenic is a heavy metal causing environmental challenges. One of the most pressing environmental issues related to arsenic pollution is the need for highly-accurate measurements that are fast, low cost and can be achieved with simpler equipments (Chunta et al., 2023). Recently, colorimetry (optical) and naked eye detection have gained increased attention as promising methods for pollutant detection. (Dhanasekaran et al., 2024, Khansili, 2023). Also, in recent years, efforts have been made to use the solid phase in arsenic colorimetry, mainly due to the simplicity of the work and the stability of the sensor with this method, which can be widely used in field studies (Gazda et al., 2004). The purpose of this study was to measure inorganic arsenic using colorimetric and naked eye detection methods. To achieve this, BF<sub>2</sub>-Curcumin was synthesized and used colorimetrically to measure arsenic in the aqueous solution phase. For solid phase detection, silica was first extracted from rice husks and then converted into silica gel which was subsequently coated with BF<sub>2</sub>-Curcumin on a paper filter sheet. After drying, the silica gel sheet with the BF<sub>2</sub>-Curcumin was transformed into stabilized colored silica nanoparticles, which were used as a solid phase sensor for measuring inorganic arsenic. Additionally, BF<sub>2</sub>-Curcumin concentration, detection time, arsenic concentration, pH and the effect of interfering ions were investigated and optimized in this study.

## 2. Methodology

### 2.1. Structural features

The structural features of the produced materials and reagents were performed by FESEM/EDX, XRD, FTIR, VSM, TEM, and N<sub>2</sub> sorption – desorption.

### 2.2. Silica extraction from rice husk

The silica used in this study was extracted from rice husks by calcination and acid preparation.

### 2.3. Production of BF<sub>2</sub>-Curcumin reagent

First, 1.1 g of curcumin was dissolved in 30 mL of methanol, and then 0.375 mL of borane trifluoride diethyl etherate solution was added to the mixture under nitrogen atmosphere. The obtained mixture was refluxed for 2 hours at 60

°C under nitrogen atmosphere. After cooling to room temperature, the mixture was centrifuged and dried. To prepare a colored solution, it was dissolved in 60% ethanol.

### 2.4. Optimizing arsenic detection process

To measure arsenic using the reactive solution phase, a BF<sub>2</sub>-Curcumin solution was poured into a vial, then a specific volume of arsenic solution was added until the total volume reached 3 mL. After a designated period of time, the sample was scanned using a spectrophotometer in the range of 200 to 800 nm. The following variables were optimized: BF<sub>2</sub>-Curcumin concentration in concentrations of 15, 20, 25 and 35 μM; detection time from 1 to 15 minutes; arsenic concentration in the range of 5 to 10000 μg/L (0.06-130 μM); the pH value of arsenic solution ranging from 3 to 10; and the effect of anions and cations interference was investigated.

To measure arsenic with reactive solid phase, a sheet of the prepared BF<sub>2</sub>-Curcumin silica nanoparticles was placed on a filter glass funnel, and 5 mL of arsenic solution at a specific concentration was passed through it. The resulting color change was checked visually and measured using a spectrophotometer. The following variables were also optimized: arsenic concentration in the range of 5 μg/L to 10 mg/L, BF<sub>2</sub>-Curcumin concentration in the range of 20 to 100 μM, filter paper retention time in the silicate-BF<sub>2</sub>-Curcumin gel.

### 2.5. Interfering ions

In this study, the interference effects of 10 cations (sodium, potassium, calcium, copper, cadmium, manganese, nickel, lead, iron and mercury) and 7 anions (nitrate, sulfate, phosphate, chloride, carbonate, bicarbonate and arsenate) that are commonly found in natural samples were investigated. The interference effect of these ions was investigated in concentrations of 0.5, 1, 2, and 20 mg/L, where there were 3 repetitions for the readings in each concentration. The obtained results were analyzed in SigmaPlot 12.0 software.

## 3. Results and discussion

### 3.1. Optimization of parameters in the aqueous phase

BF<sub>2</sub>-Curcumin reagent contains two methoxyphenol groups, which act as electron donors, and difluoroboron, which functions as an electron acceptor. Arsenic (III), typically observed in water in the form of oxyanion (H<sub>2</sub>AsO<sub>3</sub><sup>-</sup>) with a relatively low acid dissociation constant (K<sub>a</sub>=9.2), can accept a proton from the hydroxyl group of the BF<sub>2</sub>-Curcumin molecule



and cause a color change. The results indicated that a concentration of 20 micromolar reactant with a coefficient of determination of 0.97, is the optimal concentration. Additionally, optimizing the arsenic concentration in the solution phase revealed that the arsenic measurements in concentrations of 0-2, 3-50, and 60-130 micromolar, with coefficients of determination of 0.9809, 0.9574, and 0.99, respectively, using the produced reagent was achieved with high and acceptable measurement accuracy.

### 3.2. Detection time optimization

Arsenic detection time was checked from 1-15 minutes. At 3 minutes, the maximum amount of absorption was observed and recorded as the optimum time (Fig. 1).

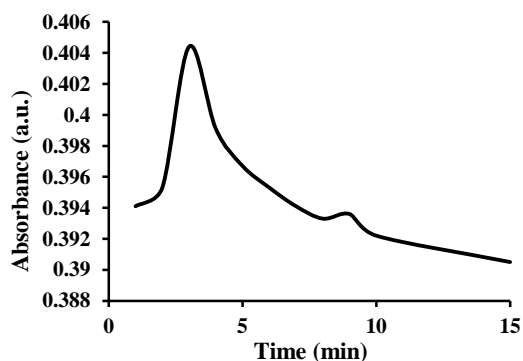


Fig. 1. Time optimization of arsenic detection

### 3.3. Detection limit of arsenic

Arsenic detection limit in the aqueous phase was 0.21  $\mu\text{M}$  based on the method of previous studies. While with the Standard Method, the detection limit in the solution phase was 4 nM. The solid phase detection limit was 1.94  $\mu\text{M}$  according to the method mentioned in previous colorimetric studies and 3 nM using the Standard Method.

### 3.4. Selectibility

Environmental water samples contain various types of cations and anions with different concentrations, so the selectability consideration is important. According to the obtained results, at a concentration of 0.5 mg/L of considered cations and 1 mg/L of considered anions the interferences are not observed. The obtained results are presented in Fig. 2 and Fig. 3. On the other hand, most of the considered ions interfere in arsenic detection with concentration of 20 mg/L. To remove the effect of interfering ions, first, arsenic was adsorbed and separated from the sample using a  $\text{Fe}^{3+}$ -TMSPT-MNPs magnetic nano-sorbent. Then, it was desorbed and

measured in an aqueous media without the presence of interfering ions.

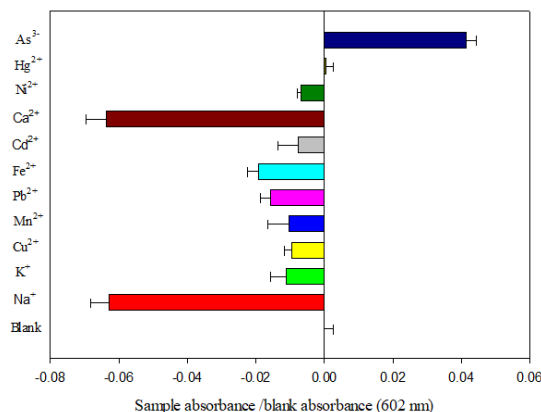


Fig. 2. Investigating the interference of cations in arsenic detection at a concentration of 0.5 mg/L

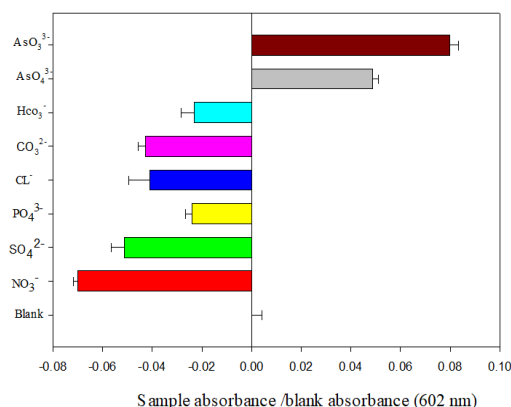


Fig. 3. Investigating the interference of anions in arsenic detection at a concentration of 1 mg/L

## 4. Conclusion

In this study, the detection of inorganic arsenic in water samples by colorimetry and naked eye detection methods was investigated. The obtained results revealed that the optimal concentration of the reactant in the aqueous phase is 20  $\mu\text{M}$ , the optimal detection time is 3 minutes, the best pH was 8, and the arsenic concentration was in the range of 0-130  $\mu\text{M}$  with coefficients of determination above 0.90. To eliminate the interference,  $\text{Fe}^{3+}$ -TMSPT-MNPs magnetic nano-sorbent was used. The detection of arsenic in the solid phase was performed at a concentration of 0.06-100  $\mu\text{M}$  with a coefficient of determination of 0.94. Finally, the detection of arsenic in real samples collected from the Sirvan River was performed with a recovery of 90-100% and a standard deviation of 1-3%.





# سنجش آرسنیک معدنی در آب به روش رنگ‌سنجی و چشمی با استفاده از واکنشگر BF<sub>2</sub>-Curcumin و ورقه نانوذرات سیلیس-BF<sub>2</sub>-Curcumin

فرشید قربانی<sup>۱\*</sup>، شیدا محمدی عیسی‌آباد<sup>۲</sup>۱- دانشیار، گروه محیط‌زیست، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه کردستان، سنندج، ایران  
(نویسنده مسئول) [f.gorbani@uok.ac.ir](mailto:f.gorbani@uok.ac.ir)

۲- دانش‌آموخته کارشناسی ارشد، گروه محیط‌زیست، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه کردستان، سنندج، ایران

<https://doi.org/10.22093/wwj.2024.447678.3415>

مقاله پژوهشی

## چکیده

واژه‌های کلیدی:  
آرسنیک، رنگ‌سنجی،  
سنجش چشمی، BF<sub>2</sub>-  
Curcumin، کیت  
سنجش میدانی، جذب

سنجش دقیق و صحیح غلظت آرسنیک در آب، یکی از چالش‌های پیش‌رو در مناطق دارای پتانسیل طبیعی ایجاد این آلاینده است. هدف از انجام این پژوهش، سنجش غلظت آرسنیک معدنی در آب به روش رنگ‌سنجی و چشمی بود. برای این منظور واکنشگر BF<sub>2</sub>-Curcumin سنتز شد و به کار رفت. این واکنشگر ابتدا در فاز محلول با بررسی چهار غلظت ۱۵، ۲۰، ۲۵ و ۳۵ میکرومولار از واکنشگر (در اتانول ۶۰ درصد) بهینه‌سازی شد. سپس، اثر سه متغیر زمان سنجش (۱ تا ۱۵ دقیقه)، غلظت آرسنیک (در محدوده ۵ تا ۱۰۰۰ میکروگرم در لیتر) و pH محلول (در محدوده ۳ تا ۱۰) بر فرایند سنجش بررسی شد. در بخش دوم پژوهش، برای سهولت کاربرد فاز جامد که متشکل از ورقه کاغذی پوشش داده شده با BF<sub>2</sub>-Curcumin و نانو سیلیس بود، طراحی و بررسی شد. برای بررسی ساختار مواد سنتز شده از آنالیزهای XRD، FTIR، VSM، TEM و جذب و اجذب گاز نیتروژن استفاده شد. بر اساس نتایج به دست آمده، فرایند سنجش آرسنیک با تغییر رنگ واکنشگر از نارنجی به آبی و همچنین کاهش جذب در طول موج ۵۰۹ و افزایش در ۶۰۲ نانومتر همراه بود، که میزان جذب در طول موج ۶۰۲ نانومتر مبنای سنجش آرسنیک قرار گرفت. نتایج به دست آمده نشان داد که بهترین غلظت BF<sub>2</sub>-Curcumin، ۲۰ میکرومولار با R<sup>2</sup>=۰/۹۷ است. در سنجش آرسنیک تحت شرایط بهینه (pH معادل ۸ و زمان ۳ دقیقه) بین مقدار جذب در طول موج ۶۰۲ نانومتر و غلظت یون آرسنیک در محدوده ۰/۰۶ تا ۱۳۰ میکرومولار همبستگی خطی با حد تشخیص (LOD) ۰/۲۱ میکرومولار وجود دارد. بررسی اثر تداخل یون‌ها نشان داد که در غلظت‌های میلی گرم در لیتر، کاتیون و آنیون‌های موجود در آب، در فرایند سنجش آرسنیک، تداخل ایجاد می‌کنند. برای حذف تداخل از انتقال آنالیت هدف با جاذب مغناطیسی Fe<sup>3+</sup>-TMSPT-MNPs استفاده شد. از سوی دیگر، زمان بهینه برای تولید صفحات نانو سیلیس رنگی ۴ ساعت به دست آمد. همچنین بین مقدار جذب در طول موج ۵۲۰ نانومتر و غلظت یون آرسنیک، در محدوده ۰/۰۶ تا ۱۰ میکرومولار، در فاز جامد همبستگی خطی بالایی با حد تشخیص ۱/۹۴ میکرومولار وجود دارد. در پایان سنجش نمونه‌های حقیقی جمع‌آوری شده از حوزه آبریز رودخانه سیروان واقع در استان کردستان، با روش آنالیت افزوده در غلظت‌های ۶۰ تا ۸۰ میکرومولار، با درصد بازیابی بیشتر از ۹۰ درصد انجام شد. بنابراین این واکنشگر می‌تواند به عنوان یک کیت سنجش برای آرسنیک به صورت میدانی استفاده شود.



دریافت: ۱۴۰۳/۲/۱۱  
اصلاح: ۱۴۰۳/۳/۲۳  
پذیرش: ۱۴۰۳/۴/۱۱

از دستگاه خود برای اسکن و خواندن مقاله به صورت آنلاین استفاده کنید



برای ارجاع به این مقاله به صورت زیر اقدام فرمایید:

قربانی، ف.، محمدی عیسی‌آباد، ش.، ۱۴۰۳، سنجش آرسنیک معدنی در آب به روش رنگ‌سنجی و چشمی با استفاده از واکنشگر BF<sub>2</sub>-Curcumin و ورقه نانوذرات سیلیس-BF<sub>2</sub>-Curcumin، آب و فاضلاب، ۳۵(۳)، ۲۴-۱

<https://doi.org/10.22093/wwj.2024.447678.3415>



© The Author(s).

This work is licensed under a [Creative Commons Attribution 4.0 International License](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)

## ۱- مقدمه

مسئله آلودگی محیط‌زیست در جهان امروز به یک موضوع مهم تبدیل شده است. سنجش سطوح آلودگی در محیط که روزبه‌روز در حال افزایش است، نیازمند فناوری‌های نوین برای افزایش سطح دقت و همچنین سهولت انجام هستند. آرسنیک یک شبه فلز و بیستیمین عنصر فراوان موجود در پوسته زمین و یکی از عناصر سنگین مشکل‌آفرین در محیط‌زیست است. در محیط‌های طبیعی آرسنیک به چهار شکل اکسیداسیون  $As(V)$ ،  $As(III)$ ،  $As(0)$  و  $As(-III)$  وجود دارد که اکسیداسیون‌های سه و پنج ظرفیتی بیشترین میزان سمیت را دارند (Bhat et al., 2023).

بر اساس طبقه‌بندی مؤسسه بین‌المللی تحقیقات سرطان<sup>۱</sup> آرسنیک در گروه یک ترکیبات سرطان‌زا قرار دارد. علائم و نشانه‌های ناشی از مسمومیت با آرسنیک شامل زخم در گلو، سوزش و خراش در شش‌ها، تپش غیرطبیعی قلب، کاهش ایجاد گلبول‌های سفید و قرمز خون، ناراحتی روده و معده است (Sobhanardakani et al., 2014).

طبق آخرین استاندارد ارائه شده توسط سازمان بهداشت جهانی، سطح مجاز آرسنیک در آبهای آشامیدنی ۱۰ میکروگرم در لیتر است. گونه‌های مختلف آرسنیک دارای سطوح مختلف سمیت هستند که گونه‌های آلی به‌طور قابل ملاحظه‌ای سمیت کمتری در مقایسه با فرم‌های غیر آلی یا معدنی دارند. از سوی دیگر در منابع آب شیرین بیشتر مشکلات آرسنیک ناشی از همین ترکیبات معدنی است. یکی از چالش‌برانگیزترین مباحث زیست‌محیطی در خصوص آلودگی آرسنیک، سنجش با دقت و سرعت زیاد، هزینه کم و با استفاده از امکات ساده‌تر است. از جمله روش‌های استفاده شده برای تعیین آرسنیک می‌توان به طیف‌سنجی جذب اتمی<sup>۲</sup>، طیف‌سنجی اتمی فلورسانس<sup>۳</sup>، پلاسمای جفت شده القایی همراه با طیف‌سنجی نشری اتمی یا طیف‌سنجی جرمی (ICP-AES and or ICP-MS) اشاره کرد که می‌توانند مقدار آرسنیک در غلظت‌های بسیار کم را تشخیص دهند. با این حال تعیین مقدار دقیق آرسنیک در نمونه با استفاده از این روش‌ها، نیازمند ابزار گران‌قیمت و

کارکنان ماهر و صرف زمان و هزینه زیاد است (Chunta et al., 2023).

یکی از روش‌های نوین تشخیص آلاینده‌ها که در پژوهش‌های اخیر بسیار مورد توجه قرار گرفته است، روش رنگ‌سنجی (نوری) و تشخیص چشمی است (Dhanasekaran et al., 2024, Khansili, 2023).

امروزه تشخیص چشمی بر اساس رنگ‌سنجی، توجه زیادی از پژوهشگران را به‌ویژه برای تجزیه و تحلیل زیست‌محیطی و زیستی نمونه، به دلیل سادگی، کم هزینه بودن، صرفه‌جویی در زمان و سادگی در تفسیر داده‌ها به خود جلب کرده‌اند (Ravula and Mandal, 2024, Saadati et al., 2022, Xue et al., 2008).

در سال‌های اخیر بسیاری از پژوهشگران تلاش‌هایی را برای استفاده از فاز جامد در رنگ‌سنجی آرسنیک انجام داده‌اند که مهم‌ترین دلیل آن سادگی کار و پایداری حسگر با این روش است که می‌تواند در مطالعات میدانی بسیار کاربرد داشته باشد. در این روش واکنشگر بر روی یک فاز جامد تثبیت شده و سپس به‌عنوان یک فاز در تشخیص آنالیت استفاده می‌شود (Gazda et al., 2004).

به‌عنوان مثال وی و کیم، پژوهشی تحت عنوان تشخیص رنگ‌سنجی و مبتنی بر کاغذ بسیار انتخابی برای آرسنیک (V) با استفاده از نانوذرات طلای عامل‌دار شده با متیلن‌بلو حسگر AuNPs@MB را انجام دادند. این پژوهشگران، برای تأیید امکان استفاده از حسگر AuNPs@MB برای تشخیص  $As(V)$ ، یک آزمون انتخاب‌پذیری در حضور ۱۶ کاتیون و ۵ آنیون انجام دادند. این آزمایش عملی بودن حسگر AuNPs@MB را برای تشخیص  $As(V)$  اثبات کرد و نشان داد که گزینش‌پذیری بسیار زیادی برای  $As(V)$  در مقایسه با سایر کاتیون‌ها و آنیون‌ها دارد. در نتیجه آنها یک حسگر رنگ‌سنجی حالت جامد بر اساس یک نوار کاغذ سلولزی برای تشخیص آرسنیک توسعه دادند (Wi and Kim, 2023).

در پژوهش دیگری، یک حسگر کاغذی به‌منظور تعیین سریع یون‌های جیوه طراحی و ساخته شد. نمونه‌های آب آلوده از یک فیلتر کاغذی که از قبل با ماتریس سیلیکا و رودامین بی تیولاکتون آغشته شده بود عبور داده شدند و پس از تغییر رنگ کاغذهای فیلتر از سفید به بنفش و سپس قرمز سنجش چشمی جیوه انجام شد. آنها

<sup>1</sup> International Agency for Research on Center (IARC)

<sup>2</sup> Atomic Absorption Spectroscopy (AAS)

<sup>3</sup> Atomic Fluorescence Spectroscopy (AFS)



سنجش آرسنیک در فاز محلول استفاده شد. در فاز جامد رنگ‌سنجی، ابتدا سیلیس از پوسته برنج استخراج شد و سپس تبدیل به سیلیکاژل شده و در ترکیب با BF<sub>2</sub>-Curcumin بر روی یک ورقه فیلتر کاغذی پوشش داده شد. پس از خشک شدن ورقه سیلیکاژل و BF<sub>2</sub>-Curcumin و تبدیل به نانوذرات سیلیس رنگی تثبیت شده از آن به‌عنوان یک حسگر فاز جامد، در سنجش آرسنیک معدنی استفاده شد. همچنین پارامترهای غلظت-BF<sub>2</sub>-Curcumin، زمان سنجش، غلظت آرسنیک، pH و اثر یون‌های مزاحم در این پژوهش بررسی و بهینه‌سازی قرار گرفت.

## ۲- مواد و روش‌ها

### ۲-۱- مواد شیمیایی

پوسته برنج برای تولید نانوسیلیس در این پژوهش از مزارع برنج شهرستان شیروان چرداول واقع در استان ایلام تهیه شد. همچنین، مواد شیمیایی مورد استفاده در آزمایش‌ها شامل: کورکومین (C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub>)، بورن تری فلورید دی اتیل اترات (C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>BF<sub>3</sub>O)، متانول کروماتوگرافی (CH<sub>3</sub>OH)، اتانول خالص و بدون آب ۹۹/۷ درصد (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O-Absolut-Anhydrous)، اسید سولفوریک (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) ۹۵ تا ۹۷ درصد، کلرید آهن ۶ آب (FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O)، هیدروکسید آمونیوم ۲۵ درصد (NH<sub>4</sub>OH)، ۳-تری متوکسی سیلیل ۱- پروپان تیول (C<sub>6</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>SSi)-n-هگزان، حلال ۲- پروپانول، اسید نیتریک ۶۵ درصد (HNO<sub>3</sub>)، و محلول اصلی آرسنیک سه ظرفیتی (AsO<sub>3</sub><sup>3-</sup>)، آرسنیک پنج ظرفیتی (AsO<sub>4</sub><sup>3-</sup>)، از شرکت مرک<sup>۱</sup> آلمان خریداری شدند. همچنین محلول‌ها با استفاده استفاده از آب یون‌زدایی شده تهیه شدند.

### ۲-۲- آنالیزهای ساختاری

آنالیزهای ساختاری به‌کار رفته در تعیین ویژگی‌های مواد و واکنشگرهای تولید شده شامل FTIR، XRD، FESEM/EDX، VSM، TEM و جذب و واجذب گاز نیتروژن بوده که جزئیات آن در فایل پیوست به‌طور کامل شرح داده شده است. همچنین دستگاه‌های استفاده شده در جدول ۳ در پیوست ارائه شده است.

حد تشخیص روش را کمتر از ۱/۲ نانومولار گزارش کردند (Liu et al., 2013).

شریواس و همکاران، از نانوذرات طلائی عامل‌دار شده با لوریل سولفات به‌عنوان یک رزونانس پلاسمون سطحی موضعی برای رنگ‌سنجی آرسنیک استفاده کردند. این روش تشخیص، حساس، ساده و انتخابی است. نتیجه روش به صورت تغییر رنگ از صورتی تا آبی نمایان می‌شود. این پژوهشگران، منحنی کالیبراسیون روش در محدوده ۵ تا ۵۰۰ میکروگرم در لیتر را با ضریب تبیین ۰/۹۹۴ کاملاً خطی به دست آوردند. همچنین حد تشخیص این روش ۲ میکروگرم در لیتر گزارش شده است (Shrivastava et al., 2015).

راج و سنکران، به تشخیص سرب با استفاده از کورکومین بارگذاری شده با سلولز استات (CC-CA) پرداختند. این نانوکامپوزیت به شکل یک نوار رنگی ساده، زیست سازگار و انتخابی برای تشخیص سرب به کار رفت. تشخیص سرب با تغییر رنگ نوار از زرد به نارنجی قابل مشاهده بود. حد تشخیص روش ۲۰ میکرومولار در دمای اتاق بود (Raj and Shankaran, 2016).

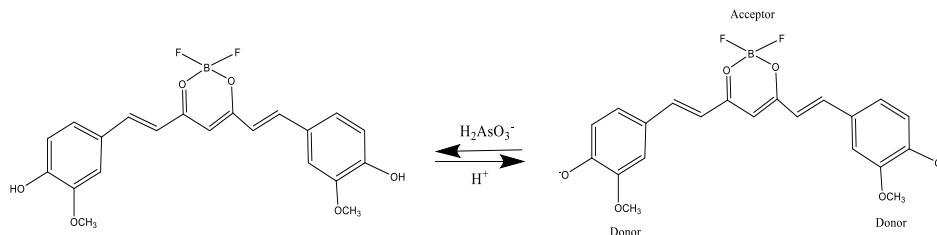
در پژوهشی که گونگ و همکاران انجام دادند به رنگ‌سنجی آرسنیک (III) با نانوذرات طلا پرداختند. نانوذرات طلا در حضور آرسنیک، به دلیل تعامل با یون سیترات تجمع پیدا کرده و به‌طور آشکاری باعث تغییر رنگ محلول از قرمز به آبی شد. محدوده تشخیص ۴ تا ۱۰۰ میکروگرم در لیتر و حد تشخیص نیز ۱/۸ میکروگرم در لیتر گزارش شده است (Gong et al., 2017).

در پژوهش دیگری که راولا و ماندال انجام دادند، یک سنسور دیجیتال قابل حمل مبتنی بر مقاومت نوری برای تشخیص رنگ‌سنجی سریع آرسنیک معرفی شد. بر اساس گزارش این پژوهش این دستگاه خاص، پایدار و کاربرپسند است و امکان تشخیص سریع آلاینده آرسنیک در آب و سبزیجات را فراهم می‌کند و می‌تواند آرسنیک را در محدوده ۸ تا ۱۰۰ میکروگرم در لیتر تشخیص دهد. در این پژوهش، حداقل سطح تشخیص ۸ میکروگرم در لیتر (ppb) و RSD برای نمونه‌های آب با آنالیت افزوده ۱/۰۱ درصد گزارش شده است (Ravula and Mandal, 2024).

هدف از انجام این پژوهش، سنجش آرسنیک معدنی با استفاده از روش رنگ‌سنجی و چشمی بود. برای این منظور ابتدا BF<sub>2</sub>-Curcumin سنتز شد و از آن به روش رنگ‌سنجی برای

<sup>1</sup> Merck





**Fig. 1.** Mechanism of color change of the  $\text{BF}_2$ -Curcumin after adding As(III) to the reagent

شکل ۱- مکانیسم تغییر رنگ  $\text{BF}_2$ -Curcumin پس از افزودن As(III) به واکنشگر

مدت‌زمان معین در ژل رنگی تهیه شده غوطه‌ور و سپس در معرض هوا، خشک و تثبیت شد و در آنالیز سنجش آرسنیک استفاده شده قرار گرفت.

### ۲-۶- بهینه‌سازی متغیرهای بررسی شده در فرایند سنجش آرسنیک

برای سنجش آرسنیک با فاز محلول واکنشگر، محلول  $\text{BF}_2$ -Curcumin در یک ویال ریخته شد، سپس حجم مشخصی از محلول آرسنیک را به آن افزوده تا حجم آن به ۳ میلی‌لیتر رسید. پس از یک مدت‌زمان مشخص جذب آن با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر در محدوده ۲۰۰ تا ۸۰۰ نانومتر اسکن شد. در این راستا متغیرهای زیر بهینه‌سازی شد: غلظت  $\text{BF}_2$ -Curcumin در چهار غلظت ۱۵، ۲۰، ۲۵ و ۳۵ میکرومولار، زمان سنجش (زمان موردنیاز برای واکنش قبل از قرائت با دستگاه) از ۱ تا ۱۵ دقیقه، غلظت آرسنیک در محدوده ۵ تا ۱۰۰۰۰ میکروگرم در لیتر (۰/۰۶ تا ۱۳۰ میکرومولار)، مقدار pH محلول آرسنیک در محدوده ۳ تا ۱۰ و بررسی اثر تداخل آنیون‌ها و کاتیون‌ها.

همچنین برای سنجش آرسنیک با فاز جامد واکنشگر، ورقه نانوذرات سیلیس  $\text{BF}_2$ -Curcumin تهیه شده بر روی یک کیف شیشه‌ای فیلتردار قرار گرفت و حجم ۵ میلی‌لیتر محلول آرسنیک با غلظت مشخص از آن عبور داده شد. تغییر رنگ ایجاد شده هم به‌صورت چشمی بررسی شد و هم با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر سنجش شد. در این راستا متغیرهای زیر بهینه‌سازی شد: غلظت آرسنیک در محدوده ۵ میکروگرم در لیتر تا ۱۰ میلی‌گرم در لیتر، غلظت  $\text{BF}_2$ -Curcumin در محدوده ۲۰ تا ۱۰۰ میکرومولار، زمان مانند کاغذ صافی در ژل سیلیکات- $\text{BF}_2$ -Curcumin

### ۲-۳- استخراج سیلیس از پوسته برنج

سیلیس مورد استفاده در این پژوهش، با توجه به روش پژوهش قربانی و همکاران، از پوسته برنج و با روش کلسینه کردن و آماده‌سازی اسیدی استخراج شد (Ghorbani et al., 2015). شرح کامل روش در پیوست ارائه شده است.

### ۲-۴- تولید واکنشگر $\text{BF}_2$ -Curcumin

ابتدا مقدار ۱/۱ گرم کورکومین در ۳۰ میلی‌لیتر متانول حل شده و سپس ۰/۳۷۵ میلی‌لیتر از محلول بورن تری فلورید دی اتیل اترات تحت اتمسفر گاز نیتروژن به آن اضافه شد. مخلوط به دست آمده به مدت ۲ ساعت در دمای ۶۰ درجه سلسیوس و تحت نیتروژن رفلاکس شد. پس از سرد شدن تا دمای محیط، سانتریفیوژ شد. سپس در دسیکاتور به مدت ۱ شبانه‌روز نگهداری و خشک شد. برای تهیه محلول رنگی در اتانول ۶۰ درصد حل شد. مکانیسم تغییر رنگ واکنشگر در شکل ۱ نشان داده شده است.

### ۲-۵- تولید ورقه نانوذرات سیلیس $\text{BF}_2$ -Curcumin

ابتدا مقدار ۵ گرم سیلیس استخراج شده از پوسته برنج در ۵۰۰ میلی‌لیتر محلول سود ۰/۵ مولار در دمای ۱۰۰ درجه سلسیوس به مدت ۴ ساعت اختلاط یافت. سپس محلول به دست آمده فیلتر و پس از سرد شدن تا دمای اتاق با اسید سولفوریک ۱۰ درصد تا pH خنثی تیتر شد. محلول به دست آمده ۲۴ ساعت مخلوط شد و به مدت ۴۸ ساعت در حالت سکون عمردهی شد تا ژل سیلیکات رسوب کند. ژل سیلیکات به دست آمده جداسازی شده و با غلظت‌های مختلف  $\text{BF}_2$ -Curcumin ترکیب شد. برای به دست آمدن رنگ نارنجی واکنشگر، دوباره تنظیم pH انجام شد. ورقه‌های فیلتر کاغذی واتمن ۴۲ با قطر ۲ سانتی‌متر برش داده شد و در یک



(2014) همچنین با روش Standard Method، انحراف معیار ۱۰ بار خوانش نمونه شاهد در عدد ۳/۲۹ ضرب شده و عدد به دست آمده، حد تشخیص آرسنیک است (Clesceri, 1998).

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- بررسی خصوصیات ساختاری مواد

ساختار سیلیس استخراج شده در شکل ۲-ا به خوبی مشخص است و ذرات سیلیس دارای ساختارهای نامنظم فیبر مانند هستند که نشان دهنده ساختار سیلیس بی‌شکل و غیر کریستاله است. در پژوهش مشابه انجام شده در این زمینه که سیلیس از گاه و کلش برنج استخراج شده بود، ساختار سیلیس غیر کریستاله و نامنظم بود (Ghorbani et al., 2015, Kordatos et al., 2008).

نانوذرات سیلیس نیز، به شکل کروی و با ساختار متخلخل و در مقیاس نانو حاصل شد. شکل ۲-ب نشان داد که نانوذرات سیلیس به شکل کروی و با اندازه یکنواختی هستند. در پژوهش‌های پیشین انجام شده، نانوذرات سیلیس از گاه برنج با اندازه‌های کروی یکنواخت و توزیع اندازه ذرات ۲ تا ۲۰ نانومتر تولید شد (Ghorbani et al., 2015, Lu and Hsieh, 2012, Tahmasbi et al., 2018).

شکل ۲-ج تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری مربوط به نانوذرات سیلیس است که تأییدکننده نتایج به دست آمده در آنالیز SEM هستند. برای بررسی خصوصیات ورقه پوشش‌دار شده با نانوذرات سیلیس-BF<sub>2</sub>-Curcumin، آنالیز SEM انجام شد. در شکل ۲-د همان طور که مشخص است نانوذرات تثبیت شده به شکل توده‌ای و چندلایه روی ورقه‌ها و در تاروپود این ورقه‌ها ترکیب شده‌اند. از آنجا که سطح نانوذرات سیلیس به صورت متخلخل است می‌تواند به صورت فیزیکی ترکیب BF<sub>2</sub>-Curcumin را در خود جذب کند، بدون آنکه ساختار آن تغییر پیدا کند.

نتایج آنالیز EDX در شکل ۳ نشان داد که عناصر تشکیل دهنده ورقه پوشش‌دار شده با نانوذرات سیلیس-BF<sub>2</sub>-Curcumin شامل: سیلیس با ۲/۵۴ درصد، فلئور با ۰/۲۷ درصد، بور با ۴۸/۳۱ درصد و اکسیژن ۴۸/۸۸ درصد است که بیشترین درصدها مربوط به بور و اکسیژن می‌باشد و درصد کم سیلیس به دلیل پوشیده شدن توسط شناساگر BF<sub>2</sub>-Curcumin است. نتایج حاصل از بررسی ویژگی ساختاری نانوذرات سیلیس و سنسور فاز جامد، نشان داد که

#### ۲-۷- بررسی اثر یون‌های مداخله‌گر در فرایند رنگ‌سنجی

در این پژوهش، اثر تداخل ۱۰ کاتیون (سدیم، پتاسیم، کلسیم، مس، کادمیم، منگنز، نیکل، سرب، آهن و جیوه) و ۷ آنیون (نیتрат، سولفات، فسفات، کلراید، کربنات، بی‌کربنات و آرسنات) که به طور معمول احتمال حضور در نمونه‌های طبیعی را دارند، بررسی شد. اثر تداخل این یون‌ها در غلظت‌های ۰/۵، ۱، ۲، ۲۰ میلی‌گرم در لیتر که در هر غلظت ۳ تکرار برای خوانش‌ها وجود داشت، بررسی شد. نتایج به دست آمده در نرم‌افزار SigmaPlot 12.0 بررسی شد.

#### ۲-۷-۱- فرایند حذف اثر یون‌های مداخله‌گر در سنجش آرسنیک

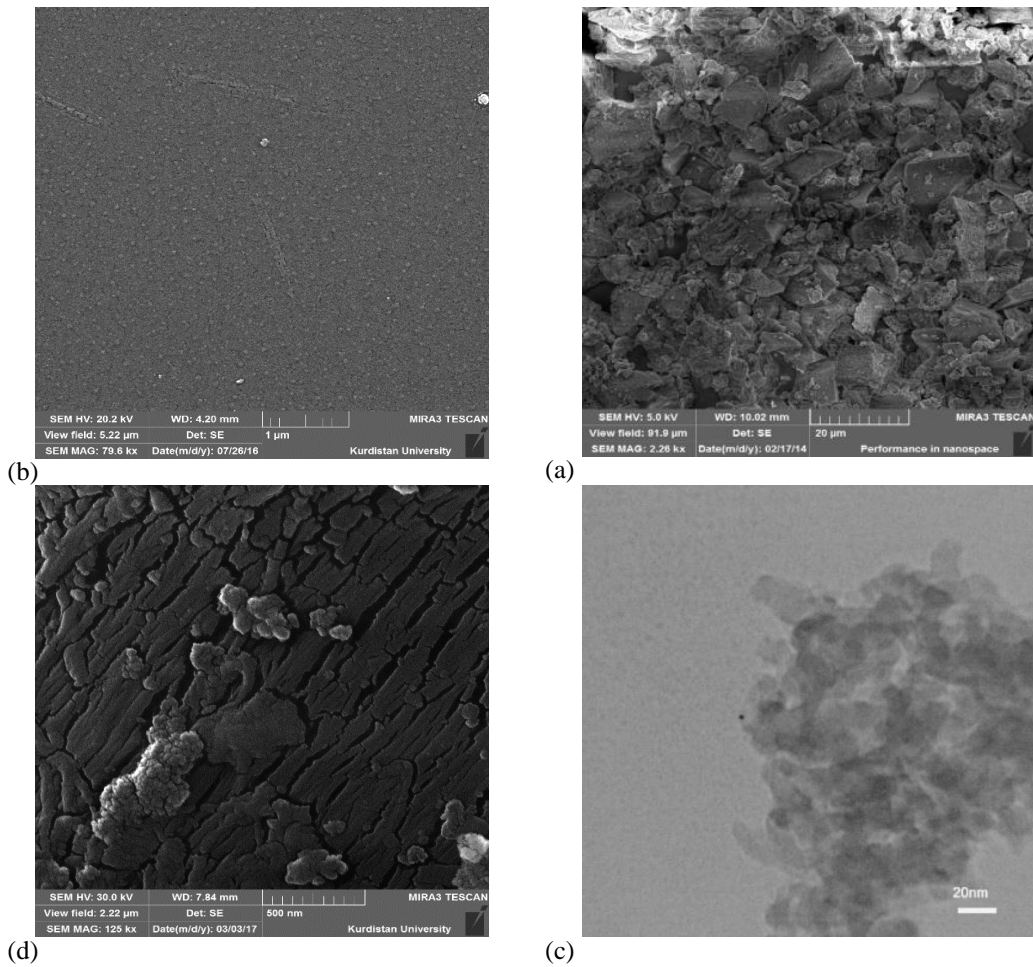
برای حذف مزاحمت یون‌های مداخله‌گر، از نانوجاذب مغناطیسی Fe<sup>3+</sup>-TMSPT-MNPs استفاده شد (Nikraftar and Ghorbani, 2017) در واقع، آنالیت هدف یعنی آرسنیک از محیط دارای یون‌های مداخله‌گر توسط نانوجاذب مغناطیسی جذب شد و سپس در محیط بدون یون مزاحم واجذب شد. برای این منظور، واکنش‌های جذب در ارلن‌های ۲۵۰ میلی‌لیتری با حجم ۱۰۰ میلی‌لیتر آرسنیک انجام شد. مقدار جاذب ۱ گرم در لیتر بود که پس از مدت ۶۰ دقیقه توسط یک میدان مغناطیسی خارجی اقدام به جداسازی نانوجاذب شد. جاذب جداسازی شده با ۱۰۰ میلی‌لیتر اسید هیدروکلریدریک ۰/۳ مولار به مدت ۱ ساعت مخلوط شد تا یون‌های بارگذاری شده بر روی آن واجذب شوند. سپس توسط یک میدان مغناطیسی خارجی، جداسازی نانوجاذب انجام شد. در محلول جداسازی شده نهایی پس از تنظیم pH در ۸، مقدار آرسنیک موجود با روش طیف‌سنجی نوری اندازه‌گیری شد. برای استفاده مجدد از جاذب بعد از فرایند جذب آن را جداسازی کرده و به مدت ۱۲ ساعت و در دمای ۵۰ درجه سلسیوس در آن خشک شد.

#### ۲-۸- تعیین حد تشخیص واکنشگر مورد بررسی

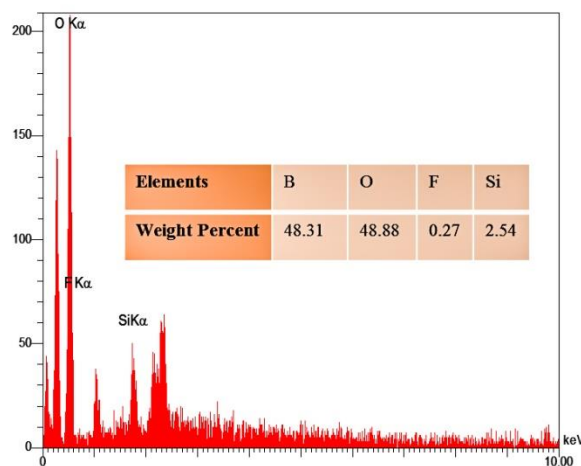
برای تعیین حد تشخیص<sup>۱</sup> آرسنیک، ابتدا نمونه شاهد ۱۰ بار خوانش شده و سپس ۳ برابر انحراف معیار مقدار به دست آمده بر شیب خط کالیبراسیون تقسیم شد. عدد به دست آمده مشخص‌کننده حد تشخیص آرسنیک خواهد بود (Shrivastava et al., 2015, Zhan, 2015).

<sup>1</sup> Level of Detection (LOD)



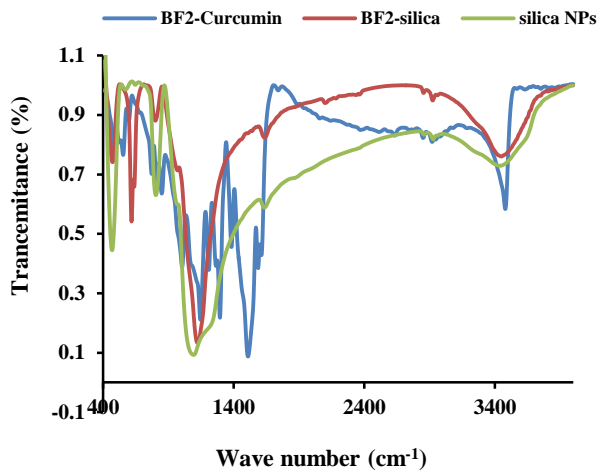


**Fig. 2.** a) SEM image of silica extracted from rice husk, b) SEM image of silica nanoparticles, c) TEM image of silica nanoparticles, d) SEM image of sheet coated with silica-BF<sub>2</sub>-Curcumin nanoparticles  
 شکل ۲- a) تصویر SEM سیلیس استخراج شده از پوسته برنج، b) تصویر SEM مربوط به نانوذرات سیلیس، c) تصویر TEM نانوذرات سیلیس و d) تصویر SEM ورقه پوشش‌دار شده با نانوذرات سیلیس - BF<sub>2</sub>-Curcumin



**Fig. 3.** EDAX analysis of silica BF<sub>2</sub>-Curcumin nanoparticles sheet  
 شکل ۳- آنالیز EDAX مربوط به ورقه نانوذرات سیلیس - BF<sub>2</sub>-Curcumin





**Fig. 4.** FTIR image of silica nanoparticles, BF<sub>2</sub>-Curcumin reagent and BF<sub>2</sub>-Curcumin-silica nanoparticles powder

شکل ۴- تصویر FTIR مربوط به نانوذرات سیلیس، واکنشگر BF<sub>2</sub>-Curcumin و پودر نانوذرات سیلیس-BF<sub>2</sub>-Curcumin

C-O-C و نیز طیف دیگر -OH در ۳۴۷۰ سانتی متر دیده می‌شود. این نتایج مشابه با نتایج به دست آمده در پژوهش‌های گذشته است (Bhandari et al., 2016, Margulis et al., 2014, Perumal et al., 2017, Raj and Shankaran, 2016). نمودار پودر نانوذرات سیلیس-BF<sub>2</sub>-Curcumin نشان می‌دهد که علاوه بر ارتعاشات تشریح شده در مورد نانوذرات سیلیس، دو باند در محدوده ۲۸۵۰ تا ۲۹۵۰ cm<sup>-1</sup> مربوط به ارتعاشات کششی باند C-H در هیدروکربن‌های آروماتیک و آلیفاتیک در ساختار کورکومین وجود دارد که افزوده شدن واکنشگر به نانوذرات سیلیس را نشان می‌دهد. در شکل ۵ آنالیز XRD دو ترکیب نانوذرات سیلیس و ورقه نانوذرات سیلیس-BF<sub>2</sub>-Curcumin مشاهده می‌شود. نانوذرات سیلیس دارای یک پیک تپه مانند در محدوده ۱۵ تا ۳۰ درجه و در مقیاس ۲θ است که نشان‌دهنده بی‌شکل و آمورف بودن سیلیس می‌باشد. در حالی که XRD ورقه نانوذرات سیلیس-BF<sub>2</sub>-Curcumin دارای پیک‌های متعددی است که نشان‌دهنده ترکیب شدن واکنشگر با نانوذرات است. شکل ۱۵ در پیوست، منحنی مغناطیس سنج ارتعاشی سه ترکیب MNPs و TMSPT-MNPs و Fe<sup>3+</sup>-TMSPT-MNPs را نشان می‌دهد.

سطح ویژه نانوذرات سیلیس برابر ۴۰۹/۶۹ مترمربع بر گرم و قطر حفرات به روش BJH برابر با ۱۰/۸۹ نانومتر است. بنابراین این نانوذرات در دسته مواد نانومتخلخل از نوع میان حفره<sup>۱</sup> قرار می‌گیرند. همان‌طور که در جدول ۱ مشخص است سطح ویژه نانوذرات سیلیس و همچنین قطر حفرات، بعد از ترکیب با واکنشگر BF<sub>2</sub>-Curcumin، کاهش یافته است و به ترتیب ۹۳/۷۹ مترمربع بر گرم و ۴ نانومتر می‌باشد که نشان‌دهنده جای گرفتن واکنشگر در داخل حفرات سطحی نانوذرات سیلیس است.

جدول ۱- ویژگی‌های ساختاری نانوذرات سیلیس و واکنشگر نانوذرات سیلیس-BF<sub>2</sub>-Curcumin به دست آمده از آنالیز جذب و واجذب گاز N<sub>2</sub>

**Table 1.** Structural features of silica nanoparticles and silica nanoparticles-BF<sub>2</sub>-Curcumin reagent obtained from N<sub>2</sub> gas adsorption-desorption analysis

Sample	Specific surface area	Min pour diameter	Total pour volume
	cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup>	(nm)	(m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )
SiO <sub>2</sub> Nanoparticles	409.69	10.89	0.95
BF <sub>2</sub> - SiO <sub>2</sub> Nanoparticles	93.79	4.00	0.10

نتایج جذب و واجذب گاز نیتروژن و نمودار توزیع قطر حفرات نانوذرات سیلیس در شکل‌های ۱۳ و ۱۴ در پیوست نشان داده شده است. شکل ۴ مربوط به تصویر FTIR نانوذرات سیلیس، واکنشگر BF<sub>2</sub>-Curcumin و نانوذرات سیلیس-BF<sub>2</sub>-Curcumin است. در نمودار مربوط به نانوذرات سیلیس، سیگنال‌های ارتعاشی متفاوتی در محدوده ۱۰۷۵، ۷۸۰ و ۶۶۵ cm<sup>-1</sup> مشاهده می‌شود که این سیگنال‌ها به ترتیب مربوط به ارتعاشات کششی نامتقارن گروه سیلوکسان Si-O-Si، کششی متقارن و خمشی گروه Si-O است. این سه پیک، از شاخص‌های اصلی در مواد سیلیکاتی هستند. این نتایج با نتایج پژوهش‌های قبلی انجام شده، مشابه است (Das et al., 2017, Ghorbani et al., 2015, He et al., 2017). در نمودار FTIR واکنشگر BF<sub>2</sub>-Curcumin، گروه‌های مربوط به فنول، -OH، C=C، C=O در طیف ۱۳۶۷، ۹۵۸، ۱۶۱۳، ۱۵۰۵ سانتی متر دیده می‌شود. طیف جذبی در محدوده ۱۰۲۳ سانتی متر مربوط به گروه

<sup>1</sup> Mesopore



در pHهای ۹ و ۱۰ بیشترین میزان جذب و تغییر رنگ مشاهده شده، اما به دلیل اینکه نمودار شیفیت پیدا کرده است، pH معادل ۸ به عنوان pH بهینه در طول موج ۶۰۲ نانومتر ثبت شد.

### ۳-۳- بهینه‌سازی پارامترهای فاز جامد

نتایج به دست آمده در فاز جامد نشان داد که غلظت ۱۰۰ میکرومولار واکنشگر BF<sub>2</sub>-Curcumin به دلیل بیشترین میزان شدت پیک در طول موج ۵۲۰ نانومتر، مقدار بهینه است (شکل ۹-ا).

در پژوهشی سنجش آرسنیک در فاز جامد، با غلظت ۵۰ میکرومولار واکنشگر بارگذاری شده بر روی رزین انجام شد که در آن مقدار بهینه واکنشگر ۵۰ میکرومولار گزارش شد (Sirawatcharin et al., 2014). در شکل ۹-ب همچنین برای تعیین زمان بهینه ماند کاغذ فیلتر در ژل سیلیکات BF<sub>2</sub>-Curcumin، زمان‌های ماند متفاوتی در نظر گرفته شد. پس از بررسی، زمان ۴ ساعت به عنوان زمان ماند بهینه ثبت شد. همان گونه که در شکل ۹-ب و ۹-د مشاهده می‌شود، نتایج این پژوهش نشان داد که تشخیص آرسنیک در فاز جامد در غلظت ۰/۰۶ تا ۱۰۰ میکرومولار به روش طیف‌سنجی نوری با ضریب تبیین ۰/۹۴ انجام شده است. با افزایش غلظت آرسنیک از شدت پیک در طول موج ۵۲۰ نانومتر کاسته شد و رنگ ورقه‌ها از سفید به آبی تغییر رنگ داد. در پژوهشی که کورکومین برای سنجش یون سرب به کار گرفته شد، سنجش یون سرب در محدوده ۱۰ تا ۱۰۰۰ میکرومولار کاملاً به صورت خطی بوده و ضریب تبیین آن ۰/۹۹۷ به دست آمده بود (Raj and Shankaran, 2016). در غلظت‌های بالاتر تغییر رنگ با وضوح بیشتری مشاهده شد. این تغییر رنگ را می‌توان در شکل ۹-ب به وضوح دید.

### ۳-۴- سنجش آرسنیک (V)

حساسیت واکنشگر تولید شده در فاز محلول به آرسنیک (V) نیز به طور جداگانه در بازه غلظت ۰/۰۶ تا ۱۱۰ میکرومولار و در شرایط بهینه سنجش، هم با چشم غیرمسلح و هم با روش طیف‌سنجی نوری، بررسی شد (شکل ۱۰-ا). نتایج به دست آمده در شکل ۱۰-ب و ۱۰-ج، نشان داد که سنجش آرسنیک (V) در دو محدوده غلظت ۰/۱ تا ۵ و ۵ تا ۱۱۰ میکرومولار به ترتیب با

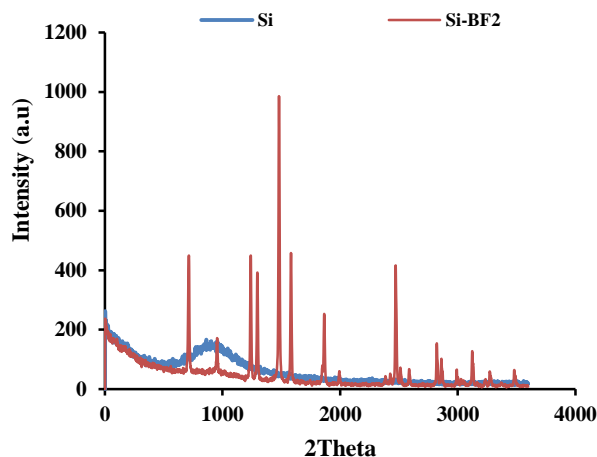


Fig. 5. XRD analysis of silica nanoparticle composite and silica-BF<sub>2</sub>-Curcumin nanoparticle sheet

شکل ۵- آنالیز XRD روی هم‌اندازی شده نانوذرات سیلیس و ورقه نانوذرات سیلیس-BF<sub>2</sub>-Curcumin

### ۳-۲- بهینه‌سازی پارامترها در فاز محلول

واکنشگر BF<sub>2</sub>-Curcumin شامل دو گروه متوکسی فنل است که به عنوان الکترون‌دهنده و بخش دی فلورو برون به عنوان الکترون گیرنده عمل می‌کند. آرسنیک (III) معمولاً در آب به شکل اکسی آنیون (H<sub>2</sub>AsO<sub>3</sub><sup>-</sup>) با ثابت تفکیک اسیدی نسبتاً پایین (Ka=۹/۲)، می‌تواند از گروه هیدروکسیل مولکول BF<sub>2</sub>-Curcumin پروتون دریافت کند و سبب تغییر رنگ شود. نتایج شکل ۶-ا و ۶-ب نشان داد غلظت ۲۰ میکرومولار واکنشگر با ضریب تبیین ۰/۹۷، غلظت بهینه است. نتایج حاصل از بهینه‌سازی غلظت آرسنیک (شکل ۷-ا، ۷-ب و ۷-ج) در فاز محلول نشان داد که سنجش آرسنیک در محدوده‌های صفر تا ۲، ۳ تا ۵۰ و ۶۰ تا ۱۳۰ میکرومولار به ترتیب با ضریب تبیین ۰/۹۸۰۹، ۰/۹۵۷۴ و ۰/۹۹۹ با استفاده از واکنشگر تولید شده با دقت سنجش بالا و قابل قبول انجام شده است. محدوده تشخیص در پژوهش مشابه پیشین ۰/۰۱ تا ۰/۱ میلی‌گرم بر لیتر بوده است، بنابراین محدوده قابل تشخیص با روند خطی در این پژوهش بهبود یافته است.

زمان سنجش آرسنیک از ۱ تا ۱۵ دقیقه بررسی شد. در ۳ دقیقه، بیشترین میزان جذب مشاهده شد و به عنوان زمان بهینه ثبت شد (شکل ۸-ا). برای بهینه‌سازی pH، pHهای ۳ تا ۱۰ در فرایند سنجش بررسی شد. همان طور که در شکل ۸-ب مشخص شده است،



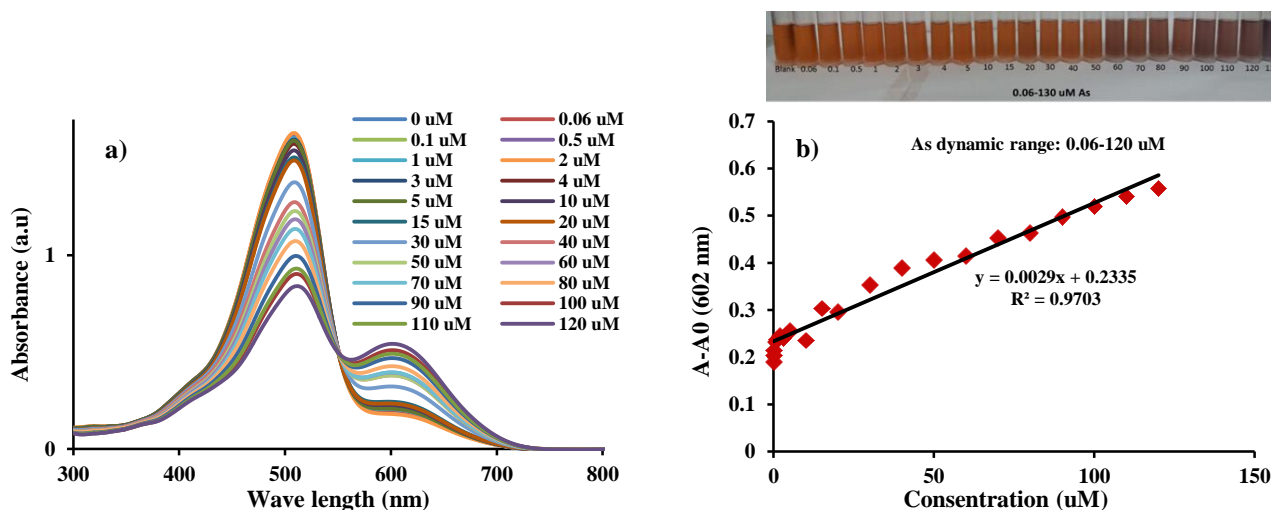


Fig. 6. a) Spectrophotometer peak intensity changes graph of different arsenic (III) concentrations with a concentration of 20 μM BF<sub>2</sub>-Curcumin and b) calibration curve of different concentrations of arsenic (III) at 602 nm

شکل ۶- a) نمودار تغییر شدت پیک اسپکتروفتومتر غلظت‌های مختلف آرسنیک (III) با غلظت ۲۰ میکرومولار BF<sub>2</sub>Curcumin و b) نمودار کالیبراسیون غلظت‌های مختلف آرسنیک (III) در طول موج ۶۰۲ نانومتر

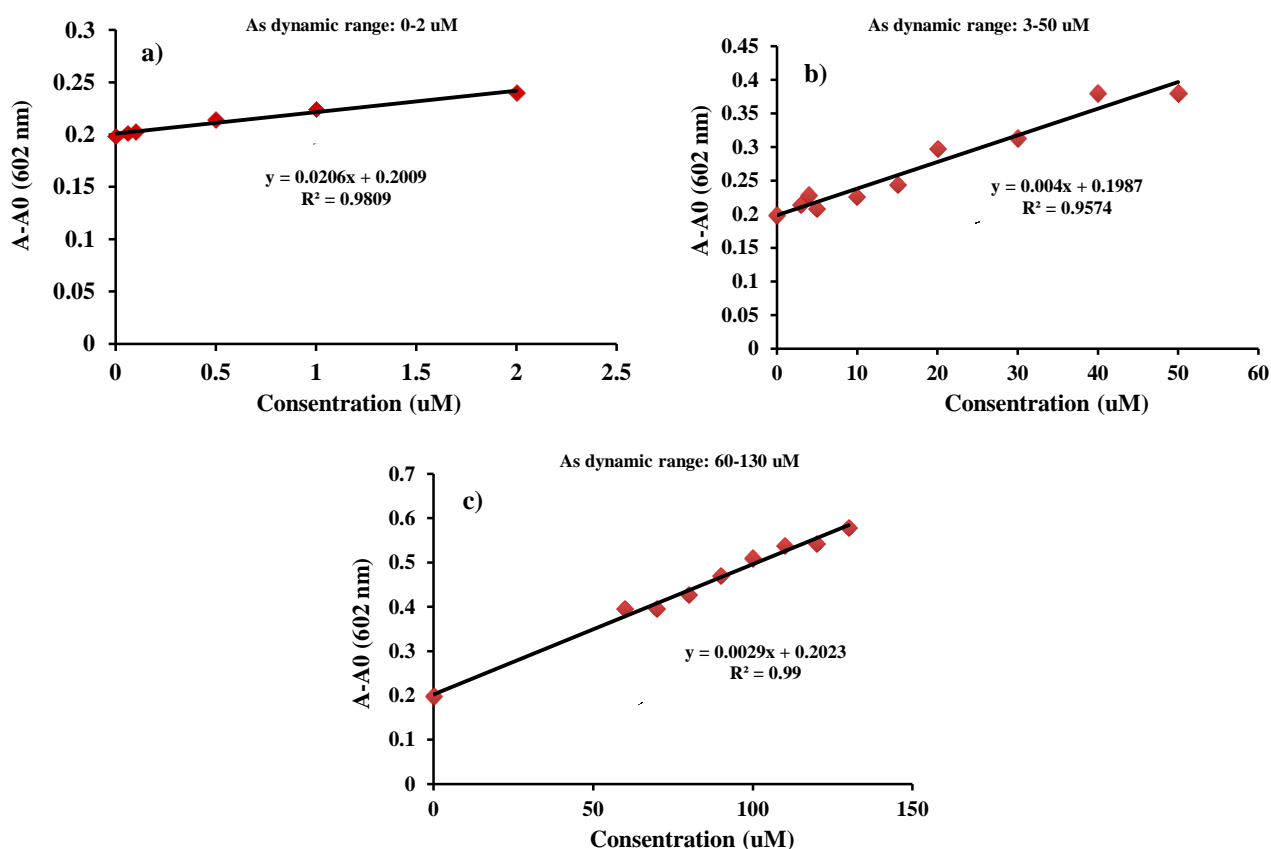
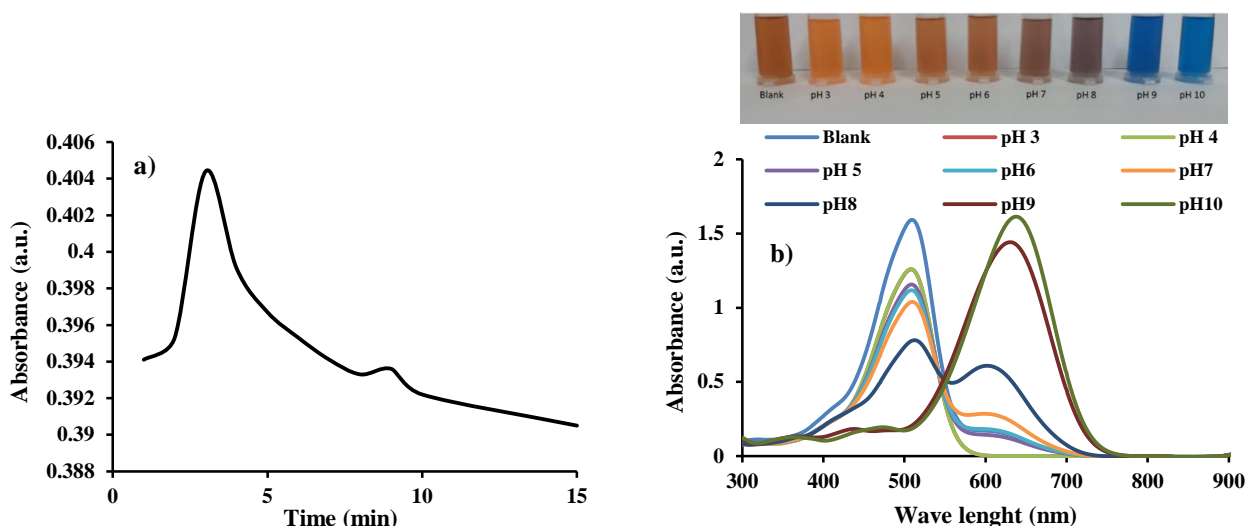


Fig. 7. Calibration curve of arsenic (III) in different concentration ranges: a) 0.06-2 μM, b) 3-50 μM and c) 60-130 μM

شکل ۷- نمودار کالیبراسیون آرسنیک (III) در دامنه‌های متفاوت غلظت: a) ۰/۰۶ تا ۲ میکرومولار، b) ۳ تا ۵۰ میکرومولار و c) ۶۰ تا ۱۳۰ میکرومولار





**Fig. 8.** a) Time optimization of arsenic detection and b) evaluating the effect of pH on reagent (100  $\mu$ M arsenic concentration)

(شکل ۸-ا) بهینه‌سازی زمان سنجش آرسنیک و (ب) بررسی اثر pH بر واکنشگر (غلظت آرسنیک در هر دو نمودار ۱۰۰ میکرومولار است)

می‌شوند دارای انواع کاتیون‌ها و آنیون‌ها با غلظت‌های مختلف هستند. نتایج حاصل از این بررسی نشان داد که در غلظت ۲۰ میلی‌گرم در لیتر، بیشتر یون‌ها در سنجش آرسنیک تداخل ایجاد می‌کنند. در غلظت‌های کمتر به تدریج از میزان این تداخل کم می‌شود، در نهایت در غلظت ۰/۵ میلی‌گرم در لیتر، تمام این تداخل کاتیون‌ها و در غلظت ۱ میلی‌گرم در لیتر، تداخل آنیون‌ها حذف شده و واکنشگر فقط به آرسنیک واکنش نشان می‌دهد. نتایج به‌دست آمده از اثر تداخل در شکل ۱۲-ا و ۱۲-ب نشان داده شده است. نتایج پژوهش‌های پیشین نشان داد که بررسی اثر تداخل یون‌ها در اکثر پژوهش‌ها برای نمونه‌های آب آشامیدنی در غلظت‌های کم انجام شده و در این غلظت‌ها عدم تداخل مشاهده شده است. (Wi and Kim, 2023, Song et al., 2016, Wu et al., 2012, Zhan, 2014)

برای حذف تداخل یون‌های مزاحم در غلظت‌های بالا از نانوجاذب مغناطیسی  $\text{Fe}^{3+}$ -TMSPT-MNPs استفاده شد.

### ۳-۶- حد تشخیص آرسنیک

در این پژوهش، حد تشخیص فاز محلول با استناد به روش پژوهش‌های پیشین برابر ۰/۲۱ میکرومولار به‌دست آمد. در حالی که با روش بیان شده در کتاب Standard Method حد تشخیص در فاز محلول ۴ نانومولار به‌دست آمد. حد تشخیص فاز جامد نیز

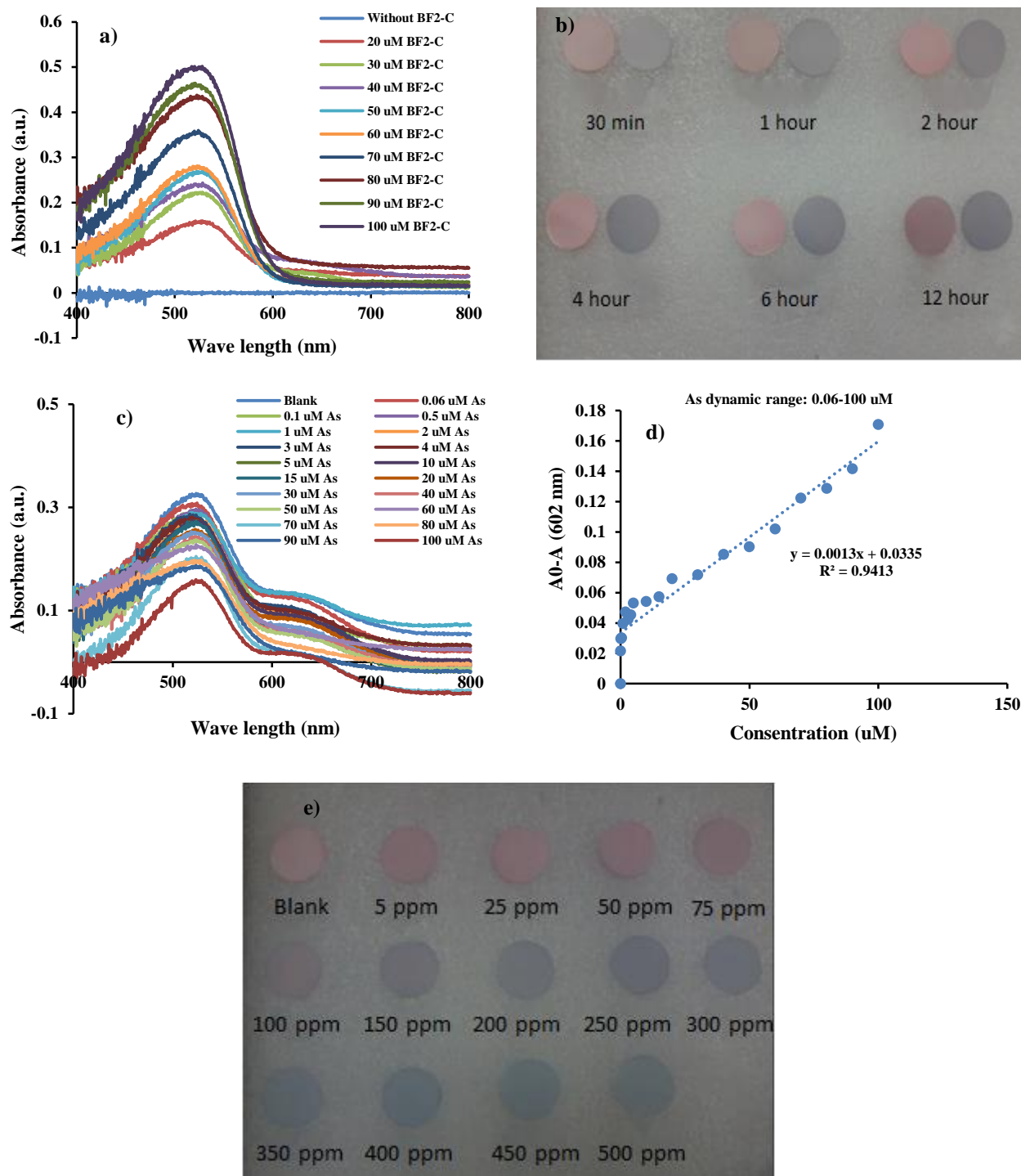
ضریب تبیین ۰/۹۷۳۵ و ۰/۹۶۴۲ دارای رابطه کاملاً خطی است. پتانسیل کاهش (Eh) و pH مهم‌ترین عامل کنترل‌کننده رفتار آرسنیک در آب است. با توجه به دیاگرام Eh-pH در شکل ۱۰-d هر دو گونه آرسنیک (III) و (V) در pH قلیایی معادل ۸ که حالت بهینه سنجش با واکنشگر طراحی شده است به یک شکل درآمده و قابل سنجش هستند. همچنین مقدار Eh هر دو شکل در محدوده ۴۰۰- تا ۴۰۰ میلی‌ولت است. (Smedley and Kinniburgh, 2002)

یکی دیگر از پارامترهای بررسی شده در بحث رنگ‌سنجی، بحث پایداری سنسور است. نتایج به‌دست آمده نشان داد که واکنشگر در فاز محلول در شرایط نگهداری در یخچال را می‌توان تا ۴۸ ساعت بدون تغییر در ماهیت آن استفاده کرد، اما از آنجا که واکنشگر تولید شده در این پژوهش به آسانی آماده‌سازی می‌شود، می‌توان گفت که این واکنشگر نیز پایداری زیادی دارد. همچنین نتایج حاصل از بررسی پایداری سنسور فاز جامد نشان داد که پس از یک کاهش اولیه ۲۴ ساعته، واکنشگر فاز جامد به مدت ۲۰ روز پایدار و قابل استفاده است (شکل ۱۱-ا و ۱۱-ب).

### ۳-۵- بررسی اثر یون‌های مداخله‌گر در فرایند رنگ‌سنجی

بررسی اثر تداخل یون‌های مزاحم یکی از ملزومات روش رنگ‌سنجی است، زیرا نمونه‌های آب که از محیط زیست تهیه

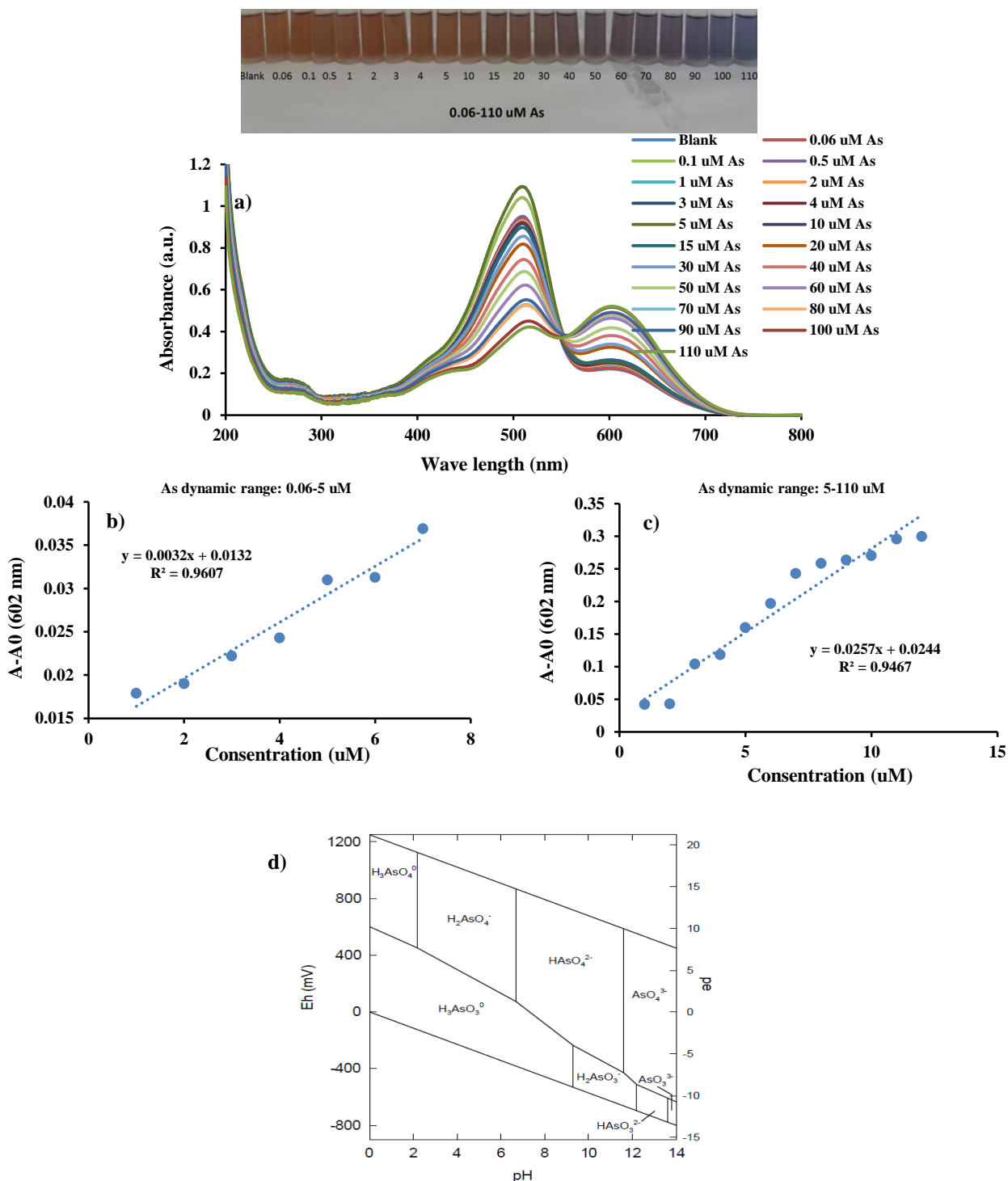




**Fig. 9.** Optimization of variables in solid phase: a) the effect of different concentrations of BF<sub>2</sub>-Curcumin reagent by spectrophotometric method, b) naked eye detection images for reaction time optimization, c, d) arsenic calibration curves and e) naked eye detection images for different arsenic concentrations

شکل ۹- بهینه‌سازی پارامترها در فاز جامد: (a) اثر تغییر غلظت واکنشگر BF<sub>2</sub>-Curcumin به روش اسپکتروفتومتری، (b) تصاویر سنجش چشمی برای بهینه‌سازی زمان واکنش، (c، d) نمودارهای کالیبراسیون آرسنیک و (e) سنجش چشمی در غلظت‌های مختلف آرسنیک

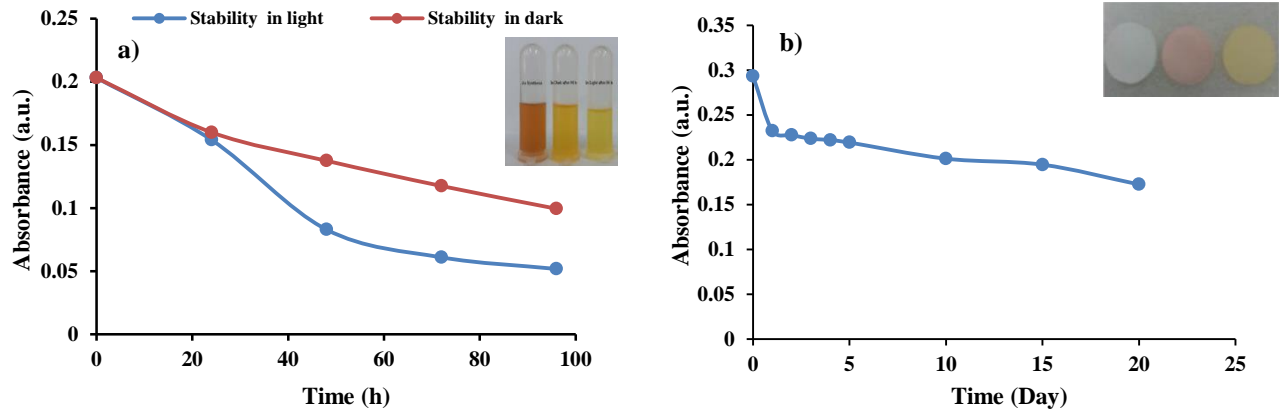




**Fig. 10.** Arsenic(V) detection results in optimal conditions: a) naked and spectrophotometric detection of different arsenic(V) concentrations, b) arsenic(V) calibration curve in the range of 0.1-5  $\mu\text{M}$ , c) arsenic (V) calibration curve in the range of 5-110  $\mu\text{M}$  and d) Eh-pH diagram of arsenic speciation in the As-O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O system at 25 °C and one atmosphere pressure (Smedley and Kinniburgh, 2002)

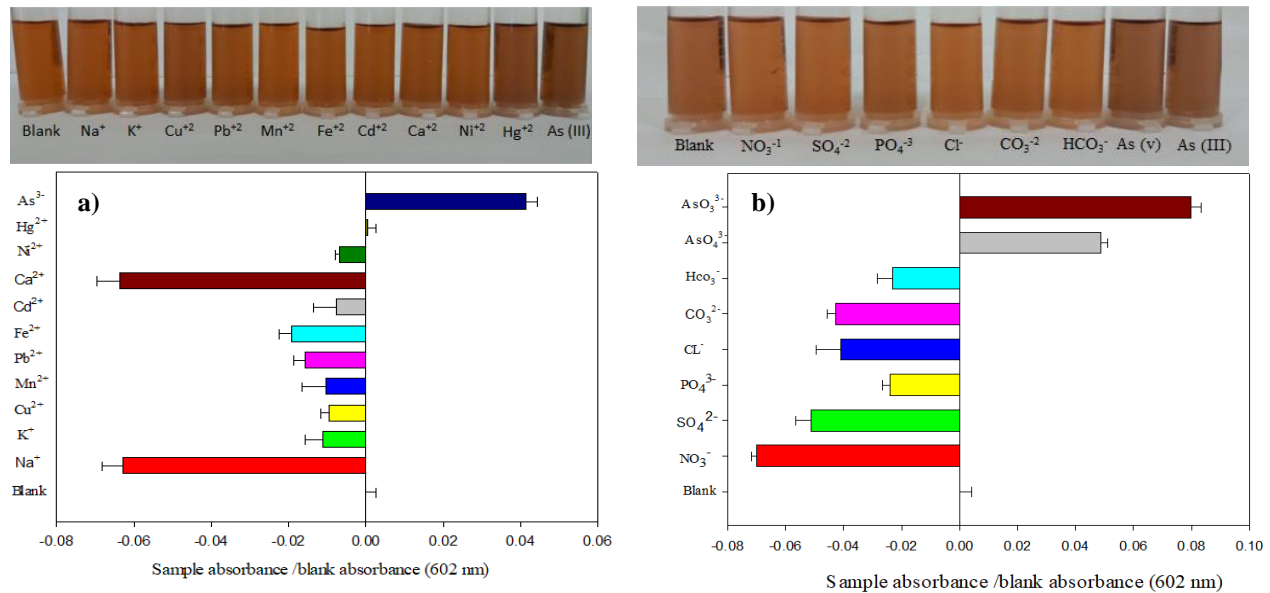
شکل ۱۰- نتایج سنجش آرسنیک (V) در شرایط بهینه: (a) تشخیص چشمی و طیف‌سنجی اسپکترومتری غلظت‌های مختلف آرسنیک (V)، (b) نمودار کالیبراسیون سنجش آرسنیک (V) در محدوده ۰/۱ تا ۵ میکرومولار، (c) نمودار کالیبراسیون سنجش آرسنیک (V) در محدوده ۵ تا ۱۱۰ میکرومولار و (d) دیگرام Eh-pH گونه‌های آرسنیک در سیستم As-O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O در ۲۵ °C و فشار یک اتمسفر (Smedley and Kinniburgh, 2002)





**Fig. 11.** a) Photometric diagram and image of the stability of the BF<sub>2</sub>-Curcumin reagent in light (ambient temperature) and in dark (-4 °C) after 96 hours and b) diagram and image of the stability of the sheet coated with silica nanoparticles BF<sub>2</sub>-Curcumin- after 20 days

(شکل ۱۱-ا) نمودار فوتومتری و تصویر پایداری واکشنر BF<sub>2</sub>-Curcumin در روشنایی (دمای محیط) و در تاریکی (-۴°C) پس از ۹۶ ساعت و (b) نمودار و تصویر پایداری ورقه پوشش‌دار شده با نانوذرات سیلیس-BF<sub>2</sub>-Curcumin پس از ۲۰ روز



**Fig. 12.** Investigating the interference of ions in arsenic detection: a) the interference of cations at a concentration of 0.5 mg/L and b) the interference of anions at a concentration of 1 mg/L

(شکل ۱۲-ا) اثر تداخل یون‌ها در سنجش آرسنیک: (a) تداخل کاتیون‌ها در غلظت ۰/۵ میلی‌گرم در لیتر، (b) تداخل آنیون‌ها در غلظت ۱ میلی‌گرم در لیتر

راولا و ماندال ، سطح تشخیص ۸ میکروگرم در لیتر (ppb) گزارش شده است .(Ravula and Mandal, 2024, Wang et al., 2016, Yang et al., 2015, Zhai et al., 2013)

آنالیز نمونه‌های حقیقی در این پژوهش به روش Spiked sample (آنالیت اضافه شده) انجام شد. نمونه‌های آب از رودخانه‌های شویسه، بیساران و آزاد رود واقع در حوزه آبریز رودخانه سیروان استان کردستان جمع‌آوری شدند. پس از بررسی

با استفاده از روشی که در پژوهش‌های قبلی رنگ‌سنجی بیان شده بود برابر ۱/۹۴ میکرومولار و با استفاده از روش کتاب Standard Method برابر ۳ نانومولار محاسبه شد. در مقایسه با پژوهش‌های دیگر، حد تشخیص آرسنیک در پژوهش ژای و همکاران که با استفاده از حسگر زیستی باکتریایی اشرشیاکلی انجام شده است، برابر ۲۵ میلی‌گرم در لیتر و در پژوهش یانگ و همکاران نیز این مقدار برابر ۵۴ نانومولار گزارش شده است. این مقدار در پژوهش



جدول ۲- سنجش آرسنیک در نمونه‌های واقعی به روش افزودن آنالیت با ۳ تکرار در دو فاز محلول و جامد واکنشگر

**Table 2.** Arsenic measurement in real samples by analyte addition method with 3 repetitions by two reagent solid and solution phases

Water samples	Added analyte concentration (μM)	Analytical value (μM)		Recovery (%)		RSD (%)	
		Solution	Solid	Solution	Solid	Solution	Solid
Reagent phases							
Shuishe River	60	61.10	55.38	101.50	92.34	2.05	2.57
Bisaran River	70	71.71	66.61	102.16	95.19	1.37	3.93
Sarovabad River	80	71.76	74.82	95.86	93.53	1.26	1.55

بازیابی برای غلظت‌های ۱۰، ۲۵، ۵۰ و ۷۵ میکرومولار به ترتیب برابر با ۱۰۹/۴، ۱۰۱/۸، ۹۳/۶ و ۸۹/۴ به دست آمد (Sirawatcharin et al., 2014).

#### ۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش سنجش آرسنیک معدنی در نمونه‌های آبی بررسی شد. برای این منظور از روش رنگ‌سنجی و چشمی که آسان، ساده، سریع و مقرون‌به‌صرفه است، بهره گرفته شد. در این پژوهش واکنشگر BF<sub>2</sub>-Curcumin تولید شد و از آن در رنگ‌سنجی آرسنیک استفاده شد. نتایج به دست آمده نشان داد غلظت بهینه واکنشگر در فاز محلول ۲۰ میکرومولار، زمان بهینه سنجش ۳ دقیقه، pH برابر ۸ و غلظت آرسنیک در سه محدوده صفر تا ۳، ۲ تا ۵۰ و ۶۰ تا ۱۳۰ میکرومولار با ضرایب تبیین بیش از ۰/۹۰ به دست آمد. بررسی تداخل یون‌ها نشان داد در غلظت‌های خیلی زیاد، کاتیون و آنیون‌های همراه آرسنیک، در فرایند سنجش مزاحمت ایجاد می‌کنند. برای حذف این تداخل از نانوجاذب مغناطیسی Fe<sup>3+</sup>-TMSPT-MNPs استفاده شد. سنجش آرسنیک در فاز جامد، در غلظت ۰/۰۶ تا ۱۰۰ میکرومولار با ضریب تبیین ۰/۹۴۱۳ انجام شد. در نهایت سنجش نمونه‌های واقعی در حوزه آبریز رودخانه سیروان با بازیابی ۹۰ تا ۱۰۰ درصد و انحراف استاندارد ۱ تا ۳ درصد انجام شد.

#### ۵- قدردانی

نویسندگان بر خود لازم می‌دانند که از دانشگاه کردستان که حمایت مالی این پژوهش را انجام داد، قدردانی کنند.

ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی و سنجش فلزات سنگین نمونه‌ها، به دلیل بالا بودن غلظت برخی یون‌های مداخله‌گر در نمونه‌های واقعی، ابتدا آرسنیک افزوده شده با استفاده از جاذب مغناطیسی تولید شده در پژوهش نیک‌رفتار و قربانی در سال ۲۰۱۷، جذب و از آن محیط جدا شد (Nikraftar and Ghorbani, 2017).

سپس در یک محیط بدون حضور یون‌های مداخله‌گر واجذب شده و در هر دو فاز، آنالیز نمونه‌های واقعی انجام شد. نتایج حاصل از بررسی نمونه‌ها با یک نمودار کالیبراسیون جداگانه در محدوده ۴۰ تا ۱۰۰ میکرومولار در فاز محلول نشان داد برای نمونه‌های هر سه ایستگاه و با سه بار تکرار هریک از آنها مقدار سنجش شده بسیار نزدیک به غلظت واقعی آرسنیک افزوده شده، است. درصد بازیابی و انحراف استاندارد نسبی داده‌ها مطابق با روش Method Standard محاسبه شد (Clesceri et al., 1998).

درصد بازیابی به دست آمده در هر سه ایستگاه بیش از ۹۰ درصد و انحراف استاندارد نسبی نیز به ترتیب برابر ۲/۰۴۸، ۱/۳۷۱ و ۱/۲۶۰ درصد بود. در پژوهش قبلی انجام شده در زمینه رنگ‌سنجی آرسنیک که با استفاده از حسگر زیستی نانوذرات طلا (Au) تکره (نانو ذرات هسته-پوسته) انجام شد، درصد بازیابی برای سه غلظت ۲، ۶ و ۱۰ میکروگرم در لیتر به ترتیب برابر ۸۶/۳۳، ۹۳/۰۶ و ۹۷/۲۰ درصد بود (Song et al., 2016).

همچنین نتایج به دست آمده در جدول ۲ نشان داد که خوانش نمونه‌های حقیقی در غلظت‌های ۶۰، ۷۰ و ۸۰ میکرومولار با بازیابی بیش از ۹۰ درصد و انحراف استاندارد نسبی قابل قبولی انجام شد. در پژوهشی که سنجش آرسنیت در فاز جامد با استفاده از BF<sub>2</sub>-Curcumin بارگذاری شده روی رزین انجام شده بود درصد



## References

- Bhandari, R., Gupta, P., Dziubla, T. and Hilt, J. Z., 2016. Single step synthesis, characterization and applications of curcumin functionalized iron oxide magnetic nanoparticles. *Materials Science and Engineering: C*, 67, 59-64. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2016.04.093>.
- Bhat, A., Hara, T. O., Tian, F. and Singh, B., 2023. Review of analytical techniques for arsenic detection and determination in drinking water. *Environmental Science Advances*, 2, 171-195. <https://doi.org/10.1039/D2VA00218C>.
- Chunta, S., Phongthai, S. and Jarujamrus, P., 2023. Simple colorimetric assay using pectin hydrogel reagent coupled with camera-based photometry for trace arsenic determination. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 415, 4603-4614. <https://doi.org/10.1007/s00216-023-04762-z>.
- Clesceri, L. S., Greenberg, A. E. and Eaton, A. D., 1998. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 20<sup>th</sup> Edition. American Public Health Association. Vol. 6. Washington DC., USA. [Link]
- Das, S., Batuta, S., Alam, M. N., Fouzder, C., Kundu, R., Mandal, D., et al. 2017. Antioxidant flavone analog functionalized fluorescent silica nanoparticles: synthesis and exploration of their possible use as biomolecule sensor. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 157, 286-296. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2017.05.074>.
- Dhanasekaran, K., Tamizhselvi, R., Mohandoss, S., Beena, M., Palaniappan, A. and Napoleon, A. A., 2024. A thiazole-based colorimetric and photoluminescent chemosensors for As<sup>3+</sup> ions detection: density functional theory, test strips, real samples, and bioimaging applications. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 316, 124325. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2024.124325>.
- Gazda, D. B., Fritz, J. S. and Porter, M. D., 2004. Determination of nickel(II) as the nickel dimethylglyoxime complex using colorimetric solid phase extraction. *Analytica Chimica Acta*, 508, 53-59. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2003.11.044>.
- Ghorbani, F., Sanati, A. M. and Maleki, M., 2015. Production of silica nanoparticles from rice husk as agricultural waste by environmental friendly technique. *Environmental Studies of Persian Gulf*, 2, 56-65. (In Persian) [Link]
- He, Y., Liang, S., Long, M. and Xu, H., 2017. Mesoporous silica nanoparticles as potential carriers for enhanced drug solubility of paclitaxel. *Materials Science and Engineering: C*, 78, 12-17. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2017.04.049>.
- Khansili, N., 2023. Advances in material for colorimetric and fluorescent detection of arsenic. *Biosensors and Bioelectronics: X*, 15, 100410. <https://doi.org/10.1016/j.biosx.2023.100410>.
- Kordatos, K., Gavela, S., Ntziouni, A., Pistiolas, K. N., Kyritsi, A. and Kasselouri-Rigopoulou, V., 2008. Synthesis of highly siliceous ZSM-5 zeolite using silica from rice husk ash. *Microporous and Mesoporous Materials*, 115, 189-196. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.12.032>.
- Gong, L., Du, B., Pan, L., Liu, Q., Yang, K., Wang, W., et al. 2017. Colorimetric aggregation assay for arsenic(III) using gold nanoparticles. *Microchimica Acta*, 184, 1185-1190. <https://doi.org/10.1007/s00604-017-2122-6>.
- Liu, J., Wu, D., Yan, X. and Guan, Y., 2013. Naked-eye sensor for rapid determination of mercury ion. *Talanta*, 116, 563-568. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2013.07.035>.
- Lu, P. and Hsieh, Y. L., 2012. Highly pure amorphous silica nano-disks from rice straw. *Powder Technology*, 225, 149-155. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2012.04.002>.



- Margulis, K., Magdassi, S., Lee, H. S. and Macosko, C. W., 2014. Formation of curcumin nanoparticles by flash nanoprecipitation from emulsions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 434, 65-70. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.07.040>.
- Nikraftar, N. and Ghorbani, F., 2017. Synthesis of magnetic nanohybrid of Fe<sup>3+</sup>-TMSPT-MNPs as a novel adsorbent: optimization of Cr(VI) adsorption by response surface methodology. *Desalination and Water Treatment*, 76, 241-253. <https://doi.org/10.5004/dwt.2017.20625>.
- Perumal, G., Pappuru, S., Chakraborty, D., Maya Nandkumar, A., Chand, D. K. and Doble, M., 2017. Synthesis and characterization of curcumin loaded PLA-Hyperbranched polyglycerol electrospun blend for wound dressing applications. *Materials Science and Engineering: C*, 76, 1196-1204. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2017.03.200>.
- Raj, S. and Shankaran, D. R., 2016. Curcumin based biocompatible nanofibers for lead ion detection. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 226, 318-325. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.12.006>.
- Ravula, R. and Mandal, T. K., 2024. A photoresistor-based portable digital sensor for rapid colorimetric detection of Arsenic. *Microchemical Journal*, 196, 109574. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2023.109574>.
- Saadati, A., Farshchi, F., Hasanzadeh, M., Liu, Y. and Seidi, F., 2022. Colorimetric and naked-eye detection of arsenic(iii) using a paper-based microfluidic device decorated with silver nanoparticles. *RSC Advances*, 12, 21836-21850. <https://doi.org/10.1039/D2RA02820D>.
- Shrivasa, K., Shankar, R. and Dewangan, K., 2015. Gold nanoparticles as a localized surface plasmon resonance based chemical sensor for on-site colorimetric detection of arsenic in water samples. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 220, 1376-1383. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.07.058>.
- Sirawatcharin, S., Saithongdee, A., Chaicham, A., Tomapatanaget, B., Imyim, A. and Praphairaksit, N., 2014. Naked-eye and colorimetric detection of Arsenic(iii) using difluoroboron-curcumin in aqueous and resin bead support systems. *Analytical Sciences*, 30, 1129-1134. <https://doi.org/10.2116/analsci.30.1129>.
- Smedley, P. L. and Kinniburgh, D. G., 2002. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry*, 17, 517-568. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(02\)00018-5](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(02)00018-5).
- Sobhanardakani, S., Talebani, S. and Maanijou, M., 2014. Evaluation of As, Zn, Pb and Cu concentrations in groundwater resources of Toyserkan Plain and preparing the zoning map using GIS. *Journal of Mazandaran University of Medical Sciences*, 24, 120-130. [Link;]
- Song, L., Mao, K., Zhou, X. and Hu, J., 2016. A novel biosensor based on Au@Ag core-shell nanoparticles for SERS detection of arsenic(III). *Talanta*, 146, 285-290. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2015.08.052>.
- Tahmasbi, L., Sedaghat, T., Motamedi, H. and Kooti, M., 2018. Mesoporous silica nanoparticles supported copper(II) and nickel(II) Schiff base complexes: synthesis, characterization, antibacterial activity and enzyme immobilization. *Journal of Solid State Chemistry*, 258, 517-525. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2017.11.015>.
- Wang, Y., Lin, L., Liu, J., Mao, X., Wang, J. and Qin, D., 2016. Ferric ion induced enhancement of ultraviolet vapour generation coupled with atomic fluorescence spectrometry for the determination of ultratrace inorganic arsenic in surface water. *Analyst*, 141, 1530-1536. <https://doi.org/10.1039/C5AN02489G>.
- Wi, E. and Kim, Y., 2023. Highly selective paper-based and colorimetric detection for arsenic(V) with methylene blue-functionalized gold nanoparticles. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 124, 481-489. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2023.05.003>.



- Wu, Y., Liu, L., Zhan, S., Wang, F. and Zhou, P., 2012. Ultrasensitive aptamer biosensor for arsenic(iii) detection in aqueous solution based on surfactant-induced aggregation of gold nanoparticles. *Analyst*, 137, 4171-4178. <https://doi.org/10.1039/C2AN35711A>.
- Xue, X., Wang, F. and Liu, X., 2008. One-step, room temperature, colorimetric detection of mercury ( $Hg^{2+}$ ) using DNA/nanoparticle conjugates. *Journal of the American Chemical Society*, 130, 3244-3245. <https://doi.org/10.1021/ja076716c>.
- Yang, B., Chen, X., Liu, R., Liu, B. and Jiang, C., 2015. Target induced aggregation of modified Au@Ag nanoparticles for surface enhanced Raman scattering and its ultrasensitive detection of arsenic(iii) in aqueous solution. *RSC Advances*, 5, 77755-77759. <https://doi.org/10.1039/C5RA15954G>.
- Zhai, J., Yong, D., Li, J. and Dong, S., 2013. A novel colorimetric biosensor for monitoring and detecting acute toxicity in water. *Analyst*, 138, 702-707. <https://doi.org/10.1039/C2AN36160D>.
- Zhan, S., Yu, M., Lv, J., Wang, L. and Zhou, P., 2014. Colorimetric detection of trace arsenic(iii) in aqueous solution using arsenic aptamer and gold nanoparticles. *Australian Journal of Chemistry*, 67, 813-818. <https://doi.org/10.1071/CH13512>.



## پیوست

۱- تعیین ویژگی‌های ساختاری نانوذرات سیلیس و ورقه نانوذرات سیلیس-BF<sub>2</sub>-Curcumin و جاذب مغناطیسی

مشخصات وسایل و دستگاه‌های ابزار دقیق استفاده شده در انجام آزمایش‌های این پژوهش در جدول ۳ آمده است.

Table 3. Characteristics of applied advanced instruments

جدول ۳- مشخصات دستگاه‌های ابزار دقیق استفاده شده

Made in	Model	Instruments
USA	AMETEK	ICP
BRUKER, USA	VECTOR22	FTIR
Holland	X'Pert MPD	XRD
Japan	Sorp mini volumetric	BET
Holland	30PHILIPS CM	TEM
Czech Republic	MIRA3TESCAN	SEM
Germany	Universal320R	Centrifuge
Germany	Nabertherm	Vacume Oven
Germany	Nabertherm	Furnace
Germany	PLUS210Speccord	Spectrophotometer

نشان می‌دهد. آنالیز EDX برای تشخیص ترکیب عناصر موجود در نمونه در نقاط معینی از آن و یا نقشه‌ای از توزیع عناصر موجود در نمونه با توجه به سطح تصویربرداری شده استفاده شد.

۱-۳- طیف‌سنجی پراش پرتو ایکس<sup>۴</sup>

برای تعیین الگوی ساختاری سیلیس استخراج شده از پوسته برنج، نانوذرات سیلیس استخراج شده از پوسته برنج و نیز پودر نانوذرات سیلیس-BF<sub>2</sub>-Curcumin سنتز شده از روش XRD و دستگاه طیف‌سنج پرتو ایکس مدل X'Pert MPD Holland استفاده شد. الگوهای XRD با استفاده از تشعشع Co K $\alpha$  و با طول موج ۱/۷۸۹ آنگستروم و در ولتاژ ۴۰ کیلوولت و با شدت ۴۰ میلی‌آمپر به دست آمدند که برای تعیین الگوی ساختاری سیلیس، نانوذرات سیلیس و نیز پودر نانوذرات سیلیس-BF<sub>2</sub>-Curcumin سنتز شده زاویه پراش در مقیاس 2 $\theta$  از ۱۰ تا ۸۰ درجه اسکن شد.

۱-۴- طیف‌سنجی عبوری مادون قرمز فوریر<sup>۵</sup>

ساختار واکنشگر BF<sub>2</sub>-Curcumin و نانوذرات سیلیس استخراج شده از پوسته برنج و نیز پودر نانوذرات سیلیس-BF<sub>2</sub>-Curcumin سنتز شده با استفاده از FTIR و با دستگاه مدل VECTOR 22 (BRUKER, USA) و در محدوده طول موج ۴۰۰ تا ۴۰۰۰ cm<sup>-1</sup> با به کار بردن روش قرص KBr انجام شد. در این آنالیز نمونه و قرص KBr به نسبت ۱:۱۰۰ مخلوط و در هاون به حالت پودر یکنواخت درآمدند. سپس قرص از پودر تهیه شده به دست آمد و طیف‌سنجی انجام شد.

## ۱-۵- آنالیز جذب و واجذب گاز نیتروژن

جذب و واجذب گاز نیتروژن توسط سطح مواد تولید شده در دمای ثابت نیتروژن مایع (۷۷ درجه کلوین) انجام شد. در این آنالیز، اندازه قطر حفرات برحسب نانومتر به روش BJH(D<sub>BJH</sub>) محاسبه شد. این تئوری روشی برای محاسبه اندازه حفره‌ها برای ایزوترم‌های آزمایشی، به روش پر کردن منافذ مدل کلوین است. مساحت سطح مخصوص برحسب مترمربع بر گرم به روش BET (S<sub>BET</sub>) و حجم

۱-۱- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی<sup>۱</sup>

ویژگی‌های سطحی سیلیس استخراج شده از پوسته برنج، نانوذرات سیلیس و همچنین ورقه نانوذرات سیلیس-BF<sub>2</sub>-Curcumin سنتز شده و جاذب مغناطیسی با استفاده از تصاویر به دست آمده از FESEM مدل MIRA3TESCAN Czech Republic بررسی شد. برای آنالیز نمونه‌های سیلیس و نانوذرات سیلیس و ورقه نانوذرات سیلیس-BF<sub>2</sub>-Curcumin و نانوذرات MNPs سنتز شده با دستگاه، سطح مواد با لایه نازکی از طلا یا آلیاژ طلا پوشش داده و تصاویر مورد نظر تهیه شد.

۱-۲- طیف‌سنجی پراش انرژی الکترونی اشعه ایکس<sup>۲</sup>

آنالیز تفرق انرژی EDX برای شناسایی عناصر تشکیل دهنده پودر نانوذرات سیلیس-BF<sub>2</sub>-Curcumin استفاده شد. این آنالیز یک قابلیت می‌باشد که قادر است با آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی<sup>۳</sup> ترکیب شود. بنابراین می‌تواند آنالیز عنصری دقیق تری در مورد نانو مواد نمایش دهد. به دلیل تابش پرتوی الکترون بر سطح نمونه، اشعه ایکس ساطع می‌شود که مشخصه‌های عنصری نمونه را

<sup>1</sup> Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM)<sup>2</sup> Energy- Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDX)<sup>3</sup> Scanning Electron Microscopy (SEM)<sup>4</sup> X-Ray Diffraction (XRD)<sup>5</sup> Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)

نمونه‌های طبیعی استفاده شد که نتایج آن در جدول ۴ نشان داده شده است.

#### ۱-۷- میکروسکوپ الکترونی عبوری<sup>۲</sup>

در این پژوهش برای بررسی ساختار نانوسیلیس از آنالیز TEM با استفاده از دستگاه مدل PHILIPS CM30 Holand انجام شد. TEM، نوعی میکروسکوپ الکترونی است که در آن پرتویی از الکترون‌ها از یک نمونه فوق‌العاده نازک عبور می‌کنند و در اثر تعامل الکترون‌های عبوری با نمونه، تصویر تشکیل می‌شود.

**Table 4.** Determination of heavy metals by ICP-MS method, mercury by ICP-OES method

جدول ۴- سنجش فلزات سنگین با روش ICP-MS

جیوه به روش ICP-OES

Variables	Unit	Detection Limit	Kurdistan rivers sampling sites			
			Shuishheh	Bisaran	Azad	
1	As (Total)	ppb	0.50	0.55	0.79	1.04
2	Cd <sup>2+</sup>	ppb	0.10	0.53	0.54	0.55
3	Cu <sup>2+</sup>	ppb	1.00	1.00>	1.00>	1.00>
4	Fe <sup>3+</sup>	ppm	0.01	0.24	0.47	0.19
5	K <sup>+</sup>	ppm	0.01	1.41	1.39	1.40
6	Mn <sup>2+</sup>	ppm	0.01	0.02	0.07	0.02
7	Ni <sup>2+</sup>	ppb	1.00	1.25	4.33	2.86
8	Hg <sup>2+</sup>	ppb	0.50	0.50>	0.50>	0.50>

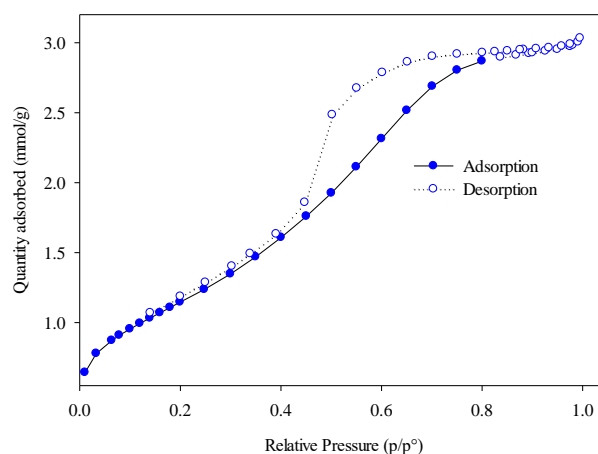
#### ۱-۸- آنالیز مغناطیس‌سنج ارتعاشی<sup>۳</sup>

دستگاه‌های مغناطیس‌سنج برای محاسبه قدرت اشباع مغناطیسی مواد و استخراج اطلاعاتی در رابطه با قدرت مواد مغناطیسی و نحوه عملکرد آن تحت میدان مغناطیسی شدید استفاده می‌شوند. بررسی ویژگی‌های مغناطیسی MNPs و TMSPT-MNPs و Fe<sup>3+</sup> (VSM, Lake Shore) با استفاده از دستگاه VSM انجام شد. شکل ۱۵ منحنی VSM را نشان می‌دهد. این منحنی حلقه پسماند سه ترکیب MNPs و TMSPT-MNPs

<sup>2</sup> Transmission Electron Microscopy (TEM)

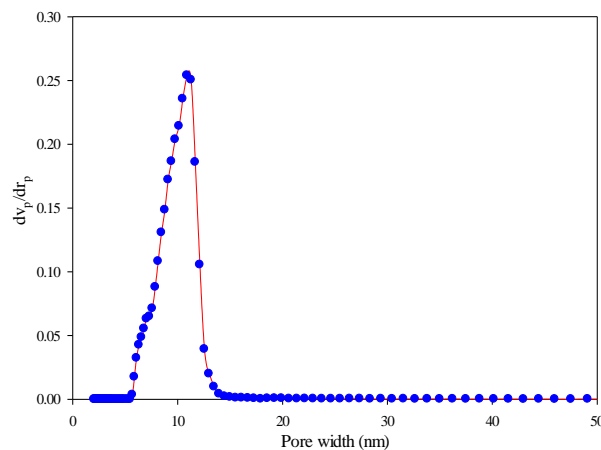
<sup>3</sup> Vibrating Sample Magnetometer (VSM)

کلی حفره‌ها ( $V_{total}$ ) برحسب سانتی‌متر مکعب بر گرم به دست آمد. این آنالیز برای نمونه‌های نانوذرات سیلیس و پودر نانوذرات سیلیس-BF<sub>2</sub>-Curcumin با استفاده از دستگاه مدل Sorp Japan mini volumetric انجام شد. نتایج جذب و واجذب نیتروژن و نمودار توزیع قطر حفرات نانوذرات سیلیس در شکل‌های ۱۳ و ۱۴ نشان داده شده است.



**Fig. 13.** Graph of sorption-desorption of nitrogen gas related to silica nanoparticles-BF<sub>2</sub>-Curcumin reagent

شکل ۱۳- نمودار جذب و واجذب گاز نیتروژن مربوط به واکنشگر نانوذرات سیلیس - BF<sub>2</sub>-Curcumin



**Fig. 14.** Pore diameter distribution curve of silica nanoparticles

شکل ۱۴- نمودار توزیع قطر حفرات نانوذرات سیلیس

#### ۱-۶- آنالیز پلاسمای جفت شده القایی<sup>۱</sup>

در این پژوهش از این روش برای سنجش فلزات سنگین در

<sup>1</sup> Inductively Coupled Plasma (ICP)



### ۳- سنجش نمونه‌های حقیقی

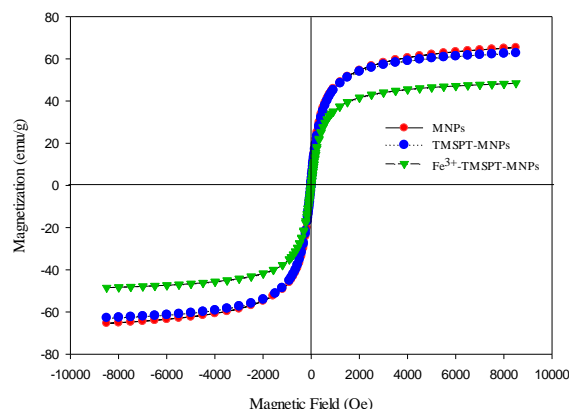
برای آنالیز نمونه‌های واقعی آب، ابتدا ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی نمونه‌های جمع‌آوری شده در ۳ ایستگاه رودخانه‌های شویشه، بیساران و آذرود واقع در حوزه آبریز رودخانه سیروان در غرب استان کردستان به دست آمد که نتایج آن در جدول ۵ نشان داده شده است. سنجش فلزات سنگین نیز با روش ICP-MS و جیوه به روش ICP-OES انجام شد (جدول ۴). برای سنجش آرسنیک در نمونه‌های حقیقی از روش آنالیت افزوده استفاده شد. به دلیل حضور یون‌های مداخله‌گر در نمونه‌های آب، از روش جذب و واجذب آرسنیک توسط نانوجاذب مغناطیسی استفاده شد (آرسنیک از محیط دارای یون‌های مداخله‌گر توسط نانوجاذب مغناطیسی جذب شد و سپس به محیط بدون یون مزاحم انتقال یافت). پس از تنظیم pH محلول حاوی آرسنیک به ۸، فرایند سنجش نمونه‌های حقیقی انجام شد. شکل ۱۶ و ۱۷ کالیبراسیون در دو فاز محلول و جامد با استفاده از واکنشگر تولید شده را نشان می‌دهد.

**Table 5.** Physicochemical characteristics of real samples

جدول ۵- ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی نمونه‌های واقعی آب

Variable	Kurdistan rivers sampling sites <sup>1</sup>		
	Azad	Bisaran	Shuishheh
EC ( $\mu\text{s}/\text{cm}$ )	738	861	685
TDS (mg/L)	482.7	503.6	432.1
Turbidity (NTU)	225.2	84	6.98
TOC (mg/L)	2.30	2.72	2.41
$\text{PO}_4^{3-}$ (mg/L)	0.13	0.22	0.09
$\text{NO}_2^-$ (mg/L)	0.063	0.066	0.058
$\text{NO}_3^-$ (mg/L)	9.74	10.64	6.3
$\text{SiO}_2$ (mg/L)	7.6	14.5	6.6
Na (mg/L)	4.12	5.07	4.73
K (mg/L)	1.3	1.22	1.91
Ca (mg/L)	44.05	51.83	56.07
$(\text{mg}/\text{L}_{\text{CaCO}_3}) \text{CO}_3^{2-}$	30	40	20
$\text{HCO}_3^-$ ( $\text{mg}/\text{L}_{\text{CaCO}_3}$ )	135	125	170
$\text{Cl}^-$ (mg/L)	3.4	4.5	3.6
F (mg/L)	0.29	0.46	0.44
$\text{SO}_4^{2-}$ (mg/L)	9	11	9

$\text{Fe}^{3+}$ -TMSPT-MNPs را در میدان خارجی بین ۸۵۰۰ تا ۸۵۰۰ اورستد و در دمای اتاق نشان می‌دهد. همان طور که مشخص است منحنی مغناطیس ذرات از مبدأ عبور می‌کند و در آنها میدان وادارندگی و مغناطیس پسماند صفر است که تأییدی بر خاصیت سوپر پارامغناطیس ذرات است.



**Fig. 15.** Vibrating-sample magnetometry (VSM) curve of MNPs, TMSPT-MNPs and  $\text{Fe}^{3+}$ -TMSPT-MNPs (Nikraftar and Ghorbani, 2017)

شکل ۱۵- منحنی مغناطیس سنج ارتعاشی MNPs و

$\text{Fe}^{3+}$ -TMSPT-MNPs و TMSPT-MNPs

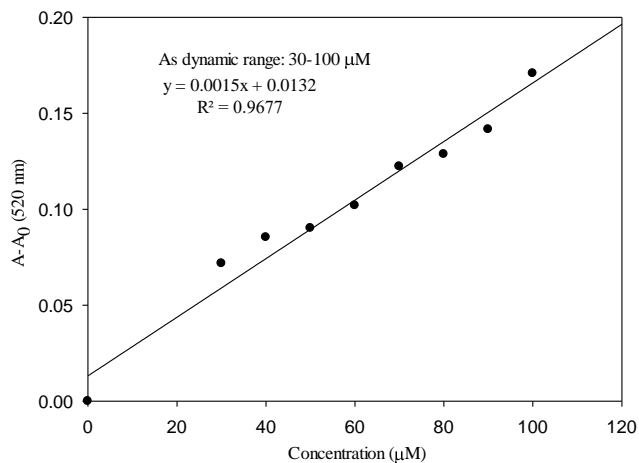
(Nikraftar and Ghorbani, 2017)

### ۲- استخراج سیلیس از پوسته برنج

سیلیس پوسته برنج به روش آماده‌سازی اسیدی و کلسینه کردن به دست آمد که مراحل تولید آن به صورت زیر است (Ghorbani et al., 2015).

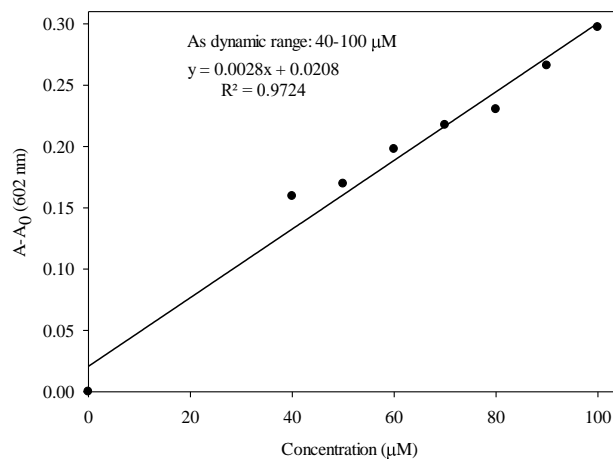
به طور خلاصه، مقدار ۱۰۰ گرم پوسته برنج پس از توزین، چند مرتبه با آب شیر و سپس یک مرتبه با آب مقطر شستشو داده شد. سپس به مدت ۱ ساعت در دمای ۱۰۰ درجه سلسیوس و در محلول اسید کلریدریک ۱ نرمال آماده‌سازی شد. پس از آماده‌سازی، چند مرتبه با آب شیر شستشو داده تا pH محلول برابر ۷ شد، سپس یک بار با آب مقطر شستشو داده شد. به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط نگه داشته شد تا رطوبت آن کاهش یافت. سپس به مدت یک شب یا ۱۲ ساعت در دمای ۷۰ درجه سلسیوس آن خشک شد. در نهایت در داخل کوره به مدت ۶ ساعت و دمای ۶۰۰ درجه سلسیوس احتراق یافت.





**Fig. 17.** Calibration curve of measuring arsenic concentration in real samples by the method of spiking sample in the solid phase colorimetric detection

شکل ۱۷- نمودار کالیبراسیون سنجش غلظت آرسنیک در نمونه‌های واقعی به روش افزودن آنالیت در فاز جامد رنگ‌سنجی



**Fig. 16.** Calibration curve of measuring arsenic concentration in real samples by the method of spiking sample in the aqueous phase colorimetric detection

شکل ۱۶- نمودار کالیبراسیون سنجش غلظت آرسنیک در نمونه‌های واقعی به روش افزودن آنالیت در فاز محلول رنگ‌سنجی

