

کاربرد نانو ساختارها در استخراج فاز جامد

نفیسه سبزرو^۱، طاهره روحانی بسطامی^۲، مجید کریمی^۲، طاهره حیدری^۳

۱- دانشگاه مهندسی فناوری های نوین قوچان، دانشکده مهندسی، گروه مهندسی شیمی قوچان، ایران

۲- پژوهشگاه مهندسی پلیمر و پتروشیمی ایران، گروه مهندسی پلیمریزاسیون تهران، ایران

۳- دانشگاه فردوسی مشهد، دانشکده علوم، گروه شیمی، مشهد، ایران

چکیده

امروزه به علت افزایش جمعیت، رشد روز افزون صنایع غذایی، دارویی و نفتی، سطح آلودگی خاک، آب و هوا در وضعیت بحرانی قرار دارد. بنابراین، محققان به دنبال روش های جدید، آسان، ارزان قیمت و سریع برای تعیین، شناسایی و حذف آلاینده ها از نمونه های مختلف محیط زیستی می باشند. روش های تحلیلی زیادی برای این منظور پیشنهاد شده اند، ولی به علت آنکه مقدار این آلاینده ها در محیط زیست بسیار کم است، اغلب شناسایی کیفی و اندازه گیری کمی آنها را با مشکل رو به رو می کند. برای رفع این مشکل، به منظور پیش تغییر نمونه ها می توان از روش استخراج فاز جامد استفاده نمود. در این مقاله سعی برآن است که عملکرد و تاثیر جاذب های نانو ساختار مانند نانو فایبر ها، نانو ساختار های کربنی و مغناطیسی بر استخراج فاز جامد مورد بحث و بررسی قرار گیرد.

واژه های کلیدی: استخراج فاز جامد، جذب سطحی، نانو فایبر، نانو ساختار های کربنی، نانو ساختار های مغناطیسی

t.rohani@qjet.ac.ir

۱- مقدمه

سلامت غذا به طور مستقیم با سلامت انسان در ارتباط است، بنابراین، صنایع غذایی به طور پیوسته کیفیت فرایند تولید و بسته بندی مواد غذایی را کنترل کرده و سعی دارند که میزان استفاده از افزودنی های غذایی را به حداقل برسانند. اما وجود آلاینده هایی مانند باکتری های سمی و آنتی بیوتیک ها در مواد غذایی، گریز ناپذیر است. همچنین، کیفیت آب آشامیدنی به علت وجود آلاینده های احتمالی در آن، که به طور مستقیم با بدن انسان در تماس قرار می گیرند، حائز اهمیت است. داروها و متابولیت آنها، ترکیبات معطر، لوازم آرایشی و بهداشتی، حلال ها، رنگ ها، آفت کش ها و... از منابع آلوده کننده آب ها می باشند^[۱]. بنابراین، با توجه به اثرات مخرب آلاینده های موجود در محیط زیست، نیاز به روش های مناسب برای اندازه گیری این آلاینده ها در نمونه های مختلف بیولوژیکی و محیط زیستی از اهمیت بسیار زیادی برخوردار است. به طور کلی فرایند اندازه گیری شامل چندین مرحله است: ۱) نمونه برداری (۲) پیش آماده سازی نمونه (۳) جداسازی (۴) برآورد این آلاینده های مذکور است. هدف اصلی همه این روش های حذف مزاحمت ها است^[۲]. هدف اصلی همه این روش های شیمی تجزیه یافتن تکنیک ها، روش کارها و تجهیزات جدید به منظور بهبود حساسیت و انتخاب پذیری و سرعت عملکرد این روش ها است. این هدف نیازمند درک عمیق فرایند های شیمیایی و فیزیکی شیمیایی در تمام مراحل می باشد^[۳]. به علت غلظت خلیلی پایین آلاینده ها در نمونه های حقیقی مانند نمونه های

^۱ Solid phase extraction(SPE)

۳-استخراج فاز جامد با استفاده از نانو ساختارها

نانو ساختارها، موادی هستند که حداقل یک بعد نانومتری دارند. از نانو ذرات می توان در زمینه های مختلف پژوهشی، تصفیه‌ی آب، سیستم های دارو رسانی و سنسور های زیستی استفاده کرد[۴]. اکسید فلزاتی مانند Al_2O_3 , TiO_2 , CeO_2 , ZrO_2 , Fe_3O_4 و SiO_2 به علت خواص بر جسته ی خود مثل مساحت سطحی، ظرفیت جذب، سرعت، بازدهی و پایداری شیمیایی، حرارتی و الکترونیکی بالا، وجود اتم های غیر اشباع و روش تولید نسبتاً آسان، برای حذف و پیش تغییض آلینده های دارویی و غذایی، استفاده می شوند. این نانو ذرات همچنین به منظور افزایش انتخاب پذیری، مساحت سطحی و ظرفیت جذب، با مواد دیگر اصلاح می شوند[۱۱]. به عنوان مثال از نانو ذرات ZnO و TiO_2 برای پیش تغییض کارمابازپین[۱۲] و از نانو ذرات ZrO_2 برای شناسایی آفت کش ها در روغن های خوارکی استفاده شده است و با استفاده از این نانو ذرات حداقل ۰/۰۱ میکرو گرم آفت کش در یک میلی لیتر آب قابل اندازه گیری است[۱۳].

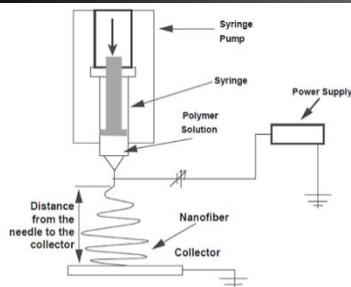
۴-استخراج فاز جامد با استفاده از نانو ساختار های کربنی

در میان نانو ساختار های کربنی موجود که به عنوان جاذب استخراج استفاده می شوند، فولرین ها، نانو لوله های کربنی و گرافن بیشتر مورد توجه هستند نانو ساختار های کربنی به اشکال مختلف به عنوان جاذب استخراج استفاده می شوند[۱۴]. فولرین ها اولین بار در سال ۱۹۸۶ تولید شدند و دو نوع اصلی آن C_{60} و C_{70} می باشد. از فولرین ها برای پیش تغییض نمونه های حاوی یون های فلزی استفاده شده است[۱۵]. به علت خواص منحصر به فرد نانو لوله های کربنی مانند مساحت سطحی زیاد، ظرفیت جذب بالا، امکان اصلاح سطح آنها با گروه های عاملی به صورت کوالانسی و غیر کوالانسی و پایداری بالای فیزیکی و شیمیایی، به طور گسترشده های برای جداسازی و پیش تغییض داروها، یون های فلزی، آلینده های آرایشی و بهداشتی مانند پارابن استفاده می شوند[۱۶]. نانو لوله های کربنی در مقایسه با کربن فعال و دیگر جاذب های کربنی تجاري ظرفیت جذب و انتخاب پذیری بالاتری دارند و برای پیش تغییض و جذب نمونه های آلوده در شرایط یکسان مقدار کمتری از نانو لوله های کربنی استفاده می شود[۱۷]. گرافن ها نوع جدیدی از نانو ساختارهای کربنی می باشند که اولین بار در سال ۲۰۰۴ معرفی شدند. این ترکیبات از یک لایه از اتم های کربن تشکیل شده اند و امکان جذب آلینده بر هر دو سطح آن وجود دارد، در حالی که در نانولوله های کربنی و فولرین ها آلینده ها تنها بر دیواره ی داخلی آنها جذب می شوند. یکسانی حرارتی و مکانیکی، رسانایی حرارتی و مساحت سطحی پایداری از فلزات هستند، درحالی که گرافن ها از صفحات گرافیت استفاده می شوند، بنابراین، نانولوله های کربنی شامل مقادیر زیادی از فلزات هستند، درحالی که گرافن ها از صفحات گرافیت بدون حضور کاتالیست های فلزی تولید می شوند، که امکان

دارند، بنابراین جاذب های نانو ساختار که از سطح ویژه بالایی برخوردارند، عملکرد بهتری برای استخراج فاز جامد نشان می دهند. در سال های اخیر نانوفایبرهای پلیمری و نانو ساختار های کربنی بسیار مورد توجه قرار گرفته اند[۱]. نانو مواد به علت خواص منحصر به فرد مانند مساحت سطحی زیاد، قابلیت عامل دار شدن آسان، بازدهی جذب بالا، امکان استفاده ی مجدد و سطح تطبیق پذیر با بسیاری از آلینده ها به طور گستره به عنوان جاذب به منظور حذف، جداسازی، پیش تغییض، خالص سازی نمونه های مختلف محیط زیستی استفاده می شوند. در این مقاله، عملکرد برخی از نانو جاذب ها که برای پیش تغییض داروها، آفت کش ها و رنگ ها از نمونه های غذایی، دارویی و آبی، استفاده می شوند را بررسی می نماییم.

۲-استخراج فاز جامد

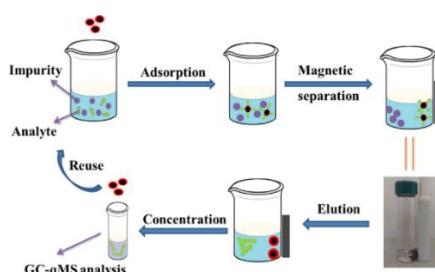
استخراج فاز جامد یک روش آسان، سریع و انتخاب پذیر برای خالص سازی و آماده سازی نمونه ها قبل از اندازه گیری با اکثر روش های مرسوم شیمی مانند کروماتوگرافی[۶]، اسپکتروسکوپی اتمی [۷] و ... است. در روش استخراج فاز جامد به دلیل اندرکش های فیزیکی یا شیمیایی بین آنالیت و جاذب، جذب سطحی انجام می پذیرد و آنالیت از فاز محلول که به آن فاز دهنده می گویند به وسیله ی حلایی مناسب به منظور رفع گردد. سپس جاذب به وسیله ی حلایی مناسب بعد آنالیت جذب آلدگی های احتمالی شسته شده و در مرحله بعد آنالیت رفع شده توسط مقدار کافی حلایل واجذب مناسب، از سطح جاذب جدا می شود. در نهایت برای تعیین میزان آنالیت در این محلول گیرنده، که غلظت آنالیت در آن افزایش یافته است، از آشکارساز های مختلف می توان استفاده نمود[۸]. اولین بار در سال ۱۹۵۱ از بسته شامل ۱.۵ کیلوگرم کربن فعال برای حذف ترکیبات آلی استفاده شد[۹]. برای مقایسه ی بهتر میان روش های پیش تغییض و انتخاب بهترین جاذب، مجموعه ای از ارقام شایستگی مانند دامنه خطی، حد تشخصیص، حد تعیین، انحراف استانداردنسبی، فاکتور غنی سازی و درصد بازیابی تعریف شده است. در دانش استخراج فاز جامد، محققان به دنبال توسعه ی روش هایی برای پیش تغییض نمونه های آلوده بودند و هستند، به طوری که کمترین مقدار جاذب و حلایل استفاده شوند[۱۰]. در پیش تغییض نمونه های آلوده همانطور که در مقدمه ذکر شد، نیاز است از جاذب هایی استفاده شود که مساحت سطحی زیاد داشته باشند تا در شرایط یکسان بتوانند مقدار بیشتری از آلینده را بر سطح خود جذب کنند. با توجه به تکنولوژی نانو فناوری و گسترش آن در همه ی شاخه های دانش و ارئه موادی با مساحت سطحی زیاد و سطوح متخلخل، محققان از این مواد جدید به منظور پیش تغییض نمونه های آلوده، به صورت گستردگی بهره می برند. در بخش های بعد به تشریح جاذب های جدید که می توانند برای پیش تغییض آنالیت مورد نظر در نمونه های آلوده استفاده شوند، پرداخته می شود.



شکل ۱. اجزای اصلی دستگاه الکتروریسی [۲۴].

۶- استخراج فاز جامد با استفاده از نانو ساختارهای مغناطیسی

جادب های مورد استفاده در استخراج با فاز جامد در کارتريچ ها، ديسک ها و صفحات چند دیواره قرار می گيرند. اين تجهيزات بازدهی استخراج کم، افت فشار زياد دارند، زمان بر هستند و برای فرايند پيش تغليظ مقدار جاذب زيادي لازم است، بنابراین، در سال هاي اخير روش هاي ديجيري برای استخراج با فاز جامد پيشنهاد شده است. در بين اين روش ها، استخراج فاز جامد مغناطیسي که فاز جامد پراکنده پس از فرايند جذب يا واجذب توسط يك ميدان مغناطیسي خارجي از فاز دهنده يا گيرنده جدا مي شود، روش بسيار مناسب تري است. جاذب های مغناطیسي به محلول نمونه اضافه شده و آلينده های موردنظر بر سطح جاذب مغناطیسي جذب مي شوند. آلينده - جاذب مغناطیسي از محلول با استفاده از يك ميدان مغناطیسي خارجي جدا شده و بعد از شستشو با حال هاي مناسب، آلينده بازيابي شده، آتاليز مي شود (تصویر ۲) [۲۵]. از مزايای استخراج فاز جامد مغناطیسي مي توان به انتقال جرم سريع، عدم نياز به ستون هاي استخراج بر فاز جامد، عدم نياز به سانتريفيوژ و تجهيزات پيچيده و گران قيمت، عدم نياز به مراحل فيلتراسون، جداسازي آسان و سريع آلينده، اشاره نمود [۲]. به علت مزايای استفاده از استخراج بر فاز جامد مغناطیسي، محققان به دنبال روش هاي برای مغناطیسي نمودن نانوساختارهای مختلف که می توانند به عنوان فاز جاذب استفاده شوند، می باشند.



شکل ۲. تصویری از مراحل عملیاتی استخراج فاز جامد مغناطیسی [۲۵].

در میان نانو ساختارهایی که در بخش ۳ ذکر شد، نانو ذرات فریت مغناطیسی (Fe_3O_4) (به شکل کلی MFe_2O_4) M^{2+} : Fe^{2+} , M^{2+} : CO^{2+} , Cu^{2+} .. سنگین، ترکیبات دارویی، نمونه های بیولوژیکی، آنزیم ها و پروتئین

دستیاری به گرافن های خالص تر را ممکن می سازد [۱۶]. گرافن به طور گستردگی برای پیش تغليظ و شناسایی آفت کش ها و آلاینده های موجود در مواد غذایی و محصولات بهداشت فردی به کار می رود [۱۸]. مالاشیت سبز به عنوان داروی آنتی باکتریایی برای صنایع پرورش ماهی تجویز می گردد، زمان نیمه عمر آن در بافت ماهی ۶۷ ساعت و زمان نیمه عمر متابولیسم های آن بیش از این زمان است. به علت سمیت و خواص سرطان زایی این ماده در سال ۲۰۰۳ مصرف آن برای صنایع پرورش ماهی ممنوع شد. می توان برای اندازه گیری مقادیر کم مالاشیت سبز در بافت ماهی ها از گرافن به عنوان بستر جاذب استفاده نمود [۱۹]. یان^۱ و همکارانش، از ۳ میلی گرم گرافن برای اندازه گیری سولفونو آمید ها^۲ در شیر استفاده نمودند و با استفاده از این روش توانستند حداقل ۰/۰۰۴ میکرو گرم از سولفونو آمید ها را در ۱ گرم شیر اندازه گیری نمایند [۲۰].

۵- استخراج فاز جامد با استفاده از نانوفایبرهای پلیمری فایبر ها به طور کلی رشته های باریکی هستند که نسبت طول به قطر بالایی دارند و از پلیمر های طبیعی و مصنوعی تولید می شوند. قطر فایبر ها معمولاً بین ۵ تا ۵۰۰ میکرومتر است. همانطور که در بخش های قبل ذکر شد، تحقیقات به سمت پیش می روند که پیش تغليظ محلول های آلوهد با کمترین مقدار جاذب و حلال حاصل شود. بنابراین، به طور گستردگی از نانوفایبرهای پلیمری به علت مساحت سطحی بالا به عنوان جاذب استفاده می شود، نانوفایبرها (با قطر های بین چند نانومتر تا چند میکرومتر) تخلخل و مساحت سطحی بسیار زیاد، اتم های غیر اشباع، استحکام و انعطاف پذیری بالایی دارند [۲۱]. در بين روش های موجود برای تولید نانوفایبرهای پلیمری، الکتروریسی- به علت آسان بودن تکنولوژی، بازدهی اقتصادی بالا و کستول مورفوولوژی فایبر با استفاده از تغییر شرایط عملیاتی، محلولی و محیطی در زمان الکتروریسی، بیشتر مورد توجه است. اولین بار در سال ۱۹۳۴، از تکنولوژی الکتروریسی برای تولید فایبر ها استفاده گردید [۲۲]. در تصویر ۱ اجزای اصلی دستگاه الکتروریسی ارائه شده است. زانگ^۳ و همکارانش، از ۲/۵ میلی گرم نانوفایبر های نانویان ۶ با قطر میانگین بین ۴۰۰ تا ۸۰۰ نانومتر، برای پیش تغليظ نوعی دارویی ضد سرطانی از نمونه های خون خرگوش به همراه تکنیک کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا استفاده نمودند، آنها با استفاده از این روش توانستند به حد تشخیص ۲ نانوگرم آلينده در یک میلی لیتر خون دست یابند [۲۳].

¹ Yan

² Sulfonamide

³ Niping Zhang

سویی پیش می روند که از ستون های گران قیمت و پیچیده‌ی استخراج فاز جامد استفاده نشود. برای دست یابی به این منظور، از نانو ذرات مغناطیسی به طور گستردگی می‌توان استفاده نمود. مشکل اصلی استفاده از نانو ذرات تجمع کردن و بازیابی سخت از محلول های آلوده می‌باشد، برای رفع این مشکل اغلب آنها را با محلول های پلیمری مخلوط و سپس الکترو ریسی می‌کنند.

۸-منابع

- [1] Andrade-eiroa, A.; Leroy-cancellieri, V. Trends Anal. Chem 2015, 42, 1.
- [2] Zhang, B. T.; Zheng X. Anal. Chim. Acta 2013, 784, 1
- [3] Chigome, S.; Torto, N. Adv. Nanofibers, 2013.
- [4] Yamini, Y.; Tahmasebi, E. Trace Elem. Res 2012, 147, 378.
- [5] Patrolecco, L.; Ademollo, N. Microchem. J 2013, 107, 165.
- [6] Aboul-Enein,Y; Gazi,Y. Univ. J 2011, 24, 679.
- [7] Shamsipur, M.; Fattahi, N. M. Talanta 2014, 130, 26.
- [8] K. Yamjal.; M. S. Nainar. Food Chem 2016, 192, 813.
- [9] Chigome, S; Torto, N. Trends Anal. Chem 2012, 38, 21.
- [10] Plotka-Wasylka, J.; Szczepanska, N. trends Anal. Chem 2016, 77, 23 .
- [11] Parham, H.; Rahbar, N. Biomed. Anal 2009, 50, 58.
- [12] Teixeir, S.; Gurke, R. Environ .chem Eng 2016, 4, 287.
- [13] Tuzimski, T.; Rejczak, T. Food Chem 2016, 190, 71.
- [14] Shi, R.; Yan, L. J. Chromatogr 2015, 1375, 1.
- [15] Munoz, J.; Gallego, M. Chromatogr. A 2004, 1055, 185 .
- [16] Liu, Q.; Shi, J. J. Chromatogr 2011, 1218, 197.
- [17] Dahane, S.; Gil García, M. D. J. Chromatogr. A 2013, 1297, 17.
- [18] Guan, W.; Li, Z. J. Chromatogr. A 2013, 1286, 1.
- [19] Bergwerff, A. A.; Kuiper, R. V. Aquaculture 2004, 233, 55.
- [20] Yan, H.; Sun, N. Food Chem 2014, 158, 239.
- [21] Chen, L.; Liu, Z. Procedia Environ. Sci 2001, 8, 588.
- [22] Mirjalili, M.; Zohoori, S. J. Nanostructure Chem 2016, 1
- [23] Xu, Q.; Zhang, N. J. Chromatogr. B Anal 2010, 878, 2403
- [24] Neves, N. M.; Int. J. Nanomedicine 2007, 2, 433.
- [25] Qiao, Z.; Perestrelo, R. J. Chromatogr. A 2015, 1393, 18.
- [26] Davarpanah, M.; Ahmadpour, A.; Bastami, T. R. J. Magn. Magn. Mater 2015, 375, 177 .
- [27] Bastami, T. R.; Entezari, M. H. Chem. Eng 2012, 210, 510 .
- [28] Bastami, T. R.; Entezari, M. H. Adv. Environ. Res 2015, 4, 69.
- [29] Han, Q.; Wang, Z. Talanta 2012, 101, 38.

ها استفاده می‌شوند [۲۶]. در این میان، نانو ذرات Fe_3O_4 به دلیل قابلیت جداسازی سریع و آسان به وسیله‌ی میدان مغناطیسی-خارجی (مغناطش بالا در حضور میدان مغناطیسی-) و ظرفیت جذب سطحی زیاد نسبت به سایر نانوذرات فربت مغناطیسی-بیشتر به کار می‌روند. به منظور بهبود خواص، افزایش پایداری در محیط‌های اسیدی، افزایش مساحت سطحی، کاهش اکسیداسیون و تجمع نانو ذرات Fe_3O_4 ، سطح این ذرات را با مواد آلی و غیر آلی مانند سیلیکا، پلیمرها، سیالات یونی، پروتئین‌ها و آنزیم‌ها اصلاح نموده اند، و از این نانو ذرات مغناطیسی- به طور گستردگی برای حذف و یا استخراج فلزات سنگین مانند نقره و نیکل، آفت کش‌ها و آلینده‌های رادیو اکتیو مانند اورانیل بهره می‌برند [۲۷]. به عنوان مثال، یمینی و همکارانش برای حذف ویتامین ب ۱۲ از نانو ذرات Fe_3O_4 استفاده نمودند، به علت آنکه این آلینده در محیط‌های قلیایی جذب بالایی نداشت، سطح نانو ذرات را با سدیم دو دسیل سولفات اصلاح کردند. یمینی با استفاده از تغليظ محلول ویتامین ب ۱۲، به حد تشخیص ۱ میکرو گرم ویتامین ب ۱۲ در یک لیتر محلول های دارویی دست یافت [۴]. یکی دیگر از نانوساختارهایی که با استفاده از نانوذرات مغناطیسی اصلاح شده است، نانوساختارهای کربنی می‌باشد. نانو ساختارهای کربنی دو مشکل عمده دارند که عملکرد آنها را محدود می‌نماید: حلالیت کم در آب و بازیابی سخت آنها بعد از پراکنده شدن در نمونه مورد بررسی. اگر سطح نانوساختارهای کربنی به وسیله‌ی اتصال نانو ذرات مغناطیسی- اصلاح شود، این دو مشکل مرتفع می‌گردد [۲۸]. به علت آنکه قدرت پراکنده‌ی گرافن در نمونه‌های آبی بسیار زیاد است، حتی با سانتریفیوژ‌های سرعت بالا نمی‌توان آن را از نمونه‌های آبی جدا کرد. برای رفع این مشکل از گرافن مغناطیسی- می‌توان استفاده نمود. محققان از گرافن اکسید مغناطیسی- برای پیش تغليظ و اندازه گیری هیدروکربن‌های چند حلقه‌ای آروماتیک و دیگر آلینده‌های موجود در محیط زیست استفاده نمودند [۲۹]. همانطور که ذکر شد، از نانو ذرات مغناطیسی به طور گستردگی برای جداسازی، پیش تغليظ و حذف آلینده‌ها می‌توان استفاده نمود. اما امکان باقی ماندن و تجمع آنها در محلول ها وجود دارد و می‌توانند به عنوان آلینده‌ی ثانویه عمل کنند. برای رفع این مشکل، جاذب‌های نانوساختار یا میکروساختار را بر پوشش‌های نانو فایبری قرار می‌دهند. از نانو فایبرهای پلیمری هم به صورت جاگانه و هم در ترکیب با نانوساختارها به طور گستردگی در پیش تغليظ نمونه‌های آلوده استفاده می‌شود [۳۰].

۷-نتیجه گیری

امروزه از روش استخراج فاز جامد برای پیش تغليظ نمونه‌های آلوده، به منظور افزایش حساسیت اندازه گیری، استفاده می‌شود. محققان به دنبال روش‌های آسان، اقتصادی، زیست سازگار و دارای دقت بالا برای پیش تغليظ نمونه‌ها می‌باشند. تحقیقات به