بسم الله الرحمن الرحيم

مدیریت تحصیلات تکمیلی

دانشکده علوم پایه

گروه شیمی

پایان نامه جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد در رشته شیمی تجزیه

استخراج آهن (III) توسط فاز جامد نانو ذرات نقره از نمونه‌های بیولوژیکی

استاد راهنما :

دکتر مصطفی خواجه

استاد مشاور:

دکتر منصور غفاری مقدم

تهیه و تدوین :

کامران دست افکن

شهریور ۹۱

تشکر و قدردانی

تلاش خالصانه همه ی سرورانی را که یاریم دادند و از لطفشان مستفیض شدم را ارج می نهم و از خداوند منان تمنای بهروزی برای ایشان دارم.

اکنون بر خود لازم می دانم که از استاد بزرگوار و فرزانه ام **جناب آقای دکتر مصطفی خواجه** که در طول انجام این تحقیق از رهنمودهای علمی و عملی ارزشمندشان بهره مند شدم صمیمانه سپاسگزاری نمایم. همچنین از **جناب آقای دکتر منصور غفاری مقدم** که طی انجام این پژوهش دلسوزانه یاری ام دادند و از تجارب ارزنده شان بهره مندم ساختند.

از **آقای دکتر مسعود نجاتی** که زحمت داوری پایان نامه را بر عهده داشتند، واقعاً از دریاچه علمی که داشتند نکاتی ارزشمند به بنده گفتند متشکرم، هرچند با این تقدیر و تشکر قابل جبران نیستند و نیز از جناب آقای دکتر **یوسف الهی** به عنوان نماینده تحصیلات تکمیلی متشکرم.

در پایان از تمامی عزیزان که صمیمانه در تمامی مراحل این دانش نامه یار و غمخوارم بودند و کلیه مهربانانی که یاد و خاطرشان در ذهنم جاودانه است، کمال تشکر و قدردانی را دارم.

کامران دست افکن

شهریور ماه ۱۳۹۱

چکیده

طراحی مواد جدید در مقیاس نانو در سال‌های اخیر بخاطر کاربردهای گسترده آنها در بسیاری از زمینه-ها دارای اهمیت زیادی شده است. از میان این مواد، نانو ذرات فلزی، که به آسانی با مواد بیولوژیکی تشکیل پیوند می‌دهند، تحت بررسی قرار گرفته‌اند. در این تحقیق جهت پیش تغلیظ و جداسازی یون‌های آهن (III) از یک بستر حاوی فاز جامد نانو ذرات نقره-سیلیکاژل استفاده شد. فاز جامد سیلیکاژل-نانو ذرات نقره، ابتدا توسط لیگاند کمپلکس دهنده مورین اصلاح شده و سپس آهن توسط فاز جامد استخراج و عمل آنالیز آن توسط دستگاه طیف سنجی جذب اتمی شعله انجام گرفت. برخی عوامل مؤثر بر استخراج از قبیل pH، سرعت جریان نمونه، مقدار مورین و حداقل مقدار فاز شوینده برای شویش آهن از نانو ذرات نقره-سیلیکاژل، مورد مطالعه قرارگرفت. تحت شرایط بهینه، حد تشخیص، انحراف استاندارد نسبی (RSD) و فاکتور پیش تغلیظ تعیین شد. سپس از این روش تحت شرایط بهینه، برای تعیین مقدار آهن از نمونه‌های خون، کبد و کلیه استفاده گردید.

کلمات کلیدی: استخراج با فاز جامد، آهن (III)، نانو ذرات نقره، سیلیکاژل، نمونه‌های بیولوژیکی

عنوان **صفحه**

فصل اول: مقدمه

۱-۱- مقدمه ۹

۱-۲-آهن و اهمیت اندازه‌گیری آن ۹

۱-۳- روشهای استخراج ۱۲

۱-۳-۱- استخراج با فاز جامد ۱۳

۱-۳-۲- جاذب های استخراج با فاز جامد و حالات بر هم کنش آن ها ۱۶

۱-۴- نانو جاذب ها ۱۸

۱-۴-۱- اصلاح سازی جاذب ها ۱۹

۱-۴-۲- عوامل تاثیرگذار روی مکانیسم جذب سطحی در نانو جاذب ها ۲۱

۱-۴-۳- نانو ذرات نقره ۲۵

۲-۱- مقدمه ۲۸

۲-۲- مروری بر مطالعات انجام شده در مورد روش استخراج با فاز جامد ۲۹

۲-۴- مروری بر مطالعات انجام شده در مورد فاز جامد حاوی نانو ذرات نقره ۳۴

۳-۱- مقدمه ۳۷

۳-۲- تجهیزات ۳۷

۳-۳- مواد مصرفی ۳۸

۳-۴- تهیه جاذب نانوذرات نقره تثبیت شده روی سیلیکاژل ۳۸

۳-۵- فرآیند استخراج ۴۰

۴-۱- مقدمه ۴۶

۴-۲- بررسی تاثیر پارامترهای موثر بر بازیابی ۴۷

۴-۲-۱- اثر pH ۴۷

۴-۲-۲- اثر غلظت لیگاند کمپلکس دهنده ۴۸

۴-۲-۳- اثر حجم و غلظت حلال شوینده ۴۹

۴-۲-۴- اثر سرعت جریان ۵۰

۴-۳- منحنی کالیبراسیون ۵۴

۴-۳-۱- حد تشخیص ۵۵

۴-۳-۲- ضریب تغلیظ ۵۶

۴-۳-۳- حجم حد ۵۷

۴-۴- اعتبار سنجی استخراج با فاز جامد توسط نانو ذرات نقره تثبیت شده روی سیلیکاژل ۵۷

۴-۵- مقایسه روش پیشنهادی با پژوهشهای مشابه انجام شده ۵۹

نتیجه گیری ۶۰

پیشنهادها ۶۱

عنوان	صفحه

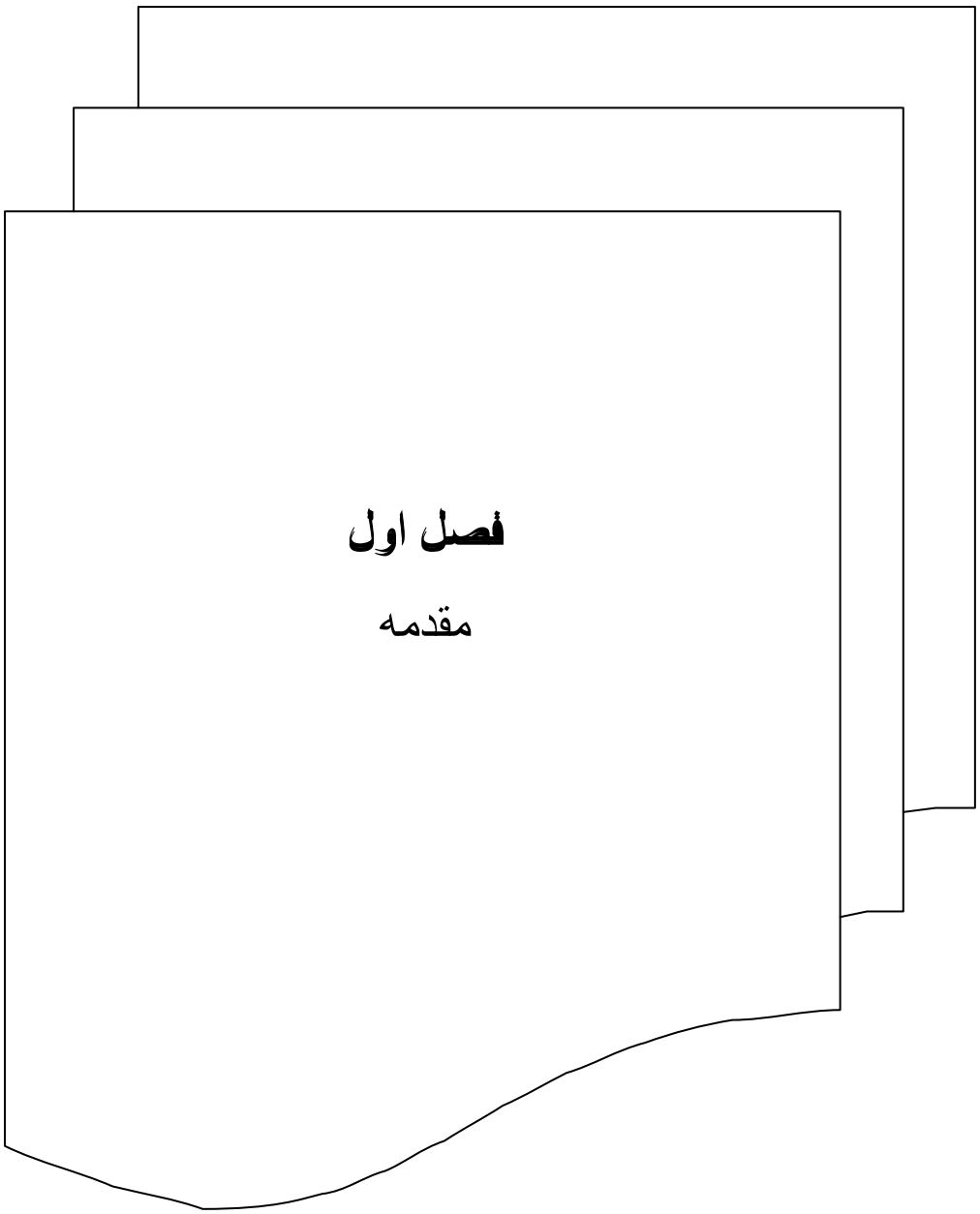
عناوین جداول

جدول۴- ۱: ارزیابی حدود تحمل یون‌های مزاحم روی پیش تغلیظ یون‌های آهن(III) ۵۳
جدول۴- ۲: تعیین آهن در نمونه‌های بیولوژیکی (تعداد اندازه‌گیری = ۳).....۵۸
جدول۴- ۳: تعیین آهن در نمونه‌های بیولوژیکی (تعداد اندازه‌گیری = ۳) ۵۸
جدول۴- ۴: مقایسه روش‌های گزارش شده با روش پیشنهادی در این پژوهش.....۵۹

عنوان	صفحه

فهرست شکل‌ها

شکل ۱-۱: ساختار مورین ۲۰
شکل ۱-۲: ساختار نانو ذرات تثبیت شده روی سیلیکاژل- مورین ۲۱
شکل ۱-۳: مقایسه جذب سطحی گونه‌ها روی نانو ذرات و دیگر جاذب‌ها ۲۳
شکل۳- ۱: نانو ذرات نقره تثبیت شده روی سیلیکاژل..... ۴۰
شکل۳- ۲: کارتریج استخراج با فاز جامد..... ۴۱
شکل۳-۳: شماتیک استخراج با فاز جامد یون‌های آهن(III) توسط نانو ذرات نقره تثبیت شده روی سیلیکاژل..... ۴۳
شکل۳- ۴: شماتیک استخراج با فاز جامد برای پیش تغلیظ و استخراج آهن(III)..... ۴۴
شکل۴- ۱: اثر pH روی ظرفیت استخراج یونهای آهن(III)..... ۴۸
شکل ۴-۲: اثر غلظت لیگاند کمپلکس دهنده روی ظرفیت استخراج یون‌های آهن(III)..... ۴۹
شکل ۴-۳: اثر غلظت حلال شوینده..... ۵۰
شکل ۴- ۴: اثر سرعت جریان نمونه..... ۵۱
شکل ۴- ۵: اثر سرعت جریان حلال شوینده..... ۵۲
شکل ۴- ۶: منحنی کالیبراسیون یون آهن(III) در گستره غلظت ppm ۱/۰-۱..... ۵۵



فصل اول

مقدمه

۱-۱- مقدمه

در نتیجه صنعتی شدن جوامع امروزی، یون‌های فلزی واسطه بصورت روزافزون به درون محیط زیست آزاد می‌شوند که به آلودگی زیست محیطی منجر می‌گردد. اندازه‌گیری و تعیین دقیق یون‌های فلزی در مقادیر ناچیز در نمونه‌های گوناگون محیطی، آبی، غذایی و بیولوژیکی بخاطر نقش مهم آنها در زندگی امروز بشر از مهمترین اهداف شیمیدانان تجزیه، بشمار می‌رود. جایی که مرز بین ضروری بودن میزان یون‌های فلزی و میزان مضر بودن آنها بسیار محدود است، یون‌های فلزی واسطه باید با دقت و نیز صحت تجزیه‌ای مورد نیاز، به منظور جلوگیری از ایجاد خسارات زیان بار مورد ارزیابی واقع شوند (Afkhami et al. 2011). بر این اساس، اندازه‌گیری فلزات در غلظت‌هایی در حد میکرو و نانو (فلزات ناچیز)، در بسیاری از زمینه‌ها از قبیل تشخیص پزشکی، سم شناسی، کنترل آلودگی محیط زیست، کنترل کیفی مواد با خلوص بالا، اکتشافات زمین شناختی و غیره بسیار حائز اهمیت می‌باشد (Goswami and Singh, 2002).

۱-۲-آهن و اهمیت اندازه‌گیری آن

آهن مهم‌ترین و فراوان‌ترین عنصر واسطه در سیستم‌های زنده است و ایفاگر نقش‌های بیولوژیکی بیشتری نسبت به هر فلز دیگر در بدن می‌باشد. بیشترین شکل شیمیایی آهن موجود در بدن، آهن

(II) می‌باشد. اما تحت تاثیر عوامل متنوع و زیاد طبیعی یا بیولوژیکی واکنش‌های ردوکس در بدن، به آهن (III) تبدیل می‌شود. تحت سیستم‌های طبیعی الکترون دهنده و گیرنده این دو شکل شیمیایی آهن در بدن به هم تبدبل می‌گردند. اگرچه مجموع اشکال شیمیایی آهن برای تعدادی از کاربردهای حیاتی در بدن مورد نیاز است، اما نقش اصلی آنها انتقال اکسیژن به بافت‌ها می‌باشد. همچنین آهن (بطور کل) برای کارکرد مناسب آنزیم‌های زیادی از جمله در سنتز DNA، متابولیسم انرژی و محافظت در برابر میکروب‌ها و رادیکال‌های آزاد عنصری، ضروری می‌باشد (Bothwell, 1979). میزان آهن در بافت‌های بدن باید به دقت تنظیم شود، زیرا ازدیاد آهن به تخریب بافت، در نتیجه تشکیل رادیکال‌های آزاد، منجر می‌گردد (Lieu, et al. 2001). بیشتر عناصر ناچیز اما ضروری، دارای کاربردهایی در بدن مانند پایدار کننده‌ها، عامل‌های هورمونی و عامل‌های کمکی در فعالیت آنزیم‌ها می‌باشند. مشخص شده است که کاهش عناصر ناچیز و ضروری به شدت می‌تواند مقاومت بدن میزبان را در برابر تنش-های سرطان‌زا آسیب پذیر سازد (Yaman, 2006; Schrauzer, 1980). در حالیکه آهن به عنوان ترکیب ضروری در متابولیسم سلول شناخته شده است، ازدیاد آن باعث تخریب بافت‌های بدن می-گردد. آهن همراه با افزایش عمر در بافت‌های بخصوصی ذخیره می‌گردد، زیرا بدن بخوبی قادر به دفع مقادیر اضافی آن نمی‌باشد (Anderson, 2007; Loh et al. 2009). آهن نقش مهمی در فرایندهای متابولیکی و تخمیر به عنوان فعال کننده آنزیمی، پایدار کننده و ترکیب اصلی پروتئین‌ها ایفا می‌کند (Brewer and Scott, 1983; Townshend and Worsfold, 1995). آهن در مقایسه با دیگر فلزات واسطه به ندرت سمی است، اما مقادیر سمی آهن و ترکیبات آن به مشکلات جدی نظیر ابتلا به افسردگی، تنفس سریع یا کند، کما، تشنج و گرفتگی قلبی منجر می‌گردد (Frost and Ketchum, 2000; Chantiwas et al. 2002; Gundersen and Steinnes, 2003). در تشخیص پزشکی و مطالعات

بیوشیمیایی، اندازه‌گیری مقادیر آهن در نمونه‌های بیولوژیکی همانند اوره، سرم و پلاسمای خون، بافت‌هایی نظیر کبد و کلیه بسیار چشمگیر و حائز اهمیت می‌باشد. آنالیز آهن همچنین نقش مهمی در مطالعات صنعتی مانند صنایع داروسازی و نیز کنترل آلودگی ایفا می‌کند. آهن از جمله عناصر مهمی است که در کنترل کیفی محصولات صنعتی و تجاری مانند نفت خام، آلیاژها، محصولات غذایی، نوشیدنی‌ها و غیره دخالت دارد (Toral et al. 1997). بخاطر کاربردهای صنعتی آهن و ترکیبات آن در مواد ساختمانی مانند لوله‌های آب شرب، رنگ‌های غذایی، رنگدانه‌ها در رنگ‌ها و پلاستیک‌ها، مقادیر زیادی از آهن در اثر فعالیت‌های صنعتی به درون محیط زیست تخلیه می‌گردند (Florence and Batley, 1985; Florence, 1982). از این رو، تعیین مقادیر ناچیز آن بطور روز افزون، بخصوص با توجه به مساله آلودگی محیط زیست، دارای اهمیت می‌شود (Yamini et al. 2003).

مقدار آهن کل در بدن یک فرد بالغ در حدود ۴ گرم می‌باشد و دو سوم این مقدار، برابر با ۷۰ mmol، در هموگلوبین واقع است. آهن بطور عمده در طحال، کبد، کلیه و مغز استخوان ذخیره می-گردد که این مقدار برابر با یک چهارم آهن بدن می‌باشد. مقادیر باقیمانده در میوگلوبین و دیگر پروتئین‌های دارای آهن یا هموپروتئین‌ها موجود است. تنها یک درصد آهن کل بدن در پلاسما وجود دارد که تقریبا تمامی آن به نقل و انتقال پروتئین اختصاص می‌یابد (Sharma and Singh, 2008). کمبود آهن حدود سی درصد جمعیت جهان را در بر می‌گیرد و یکی از مهمترین بیماری‌های مرتبط با کمبود عنصر در اروپا قلمداد شده است (Schuemann and weiss, 2002). برآوردهای اخیر در ایرلند (IUNA, 2001)، هلند (Gezondheidsraad, 2002) و بریتانیا (UK Office for National Statistics, 2003) پیشنهاد داده است که مقادیر ناکافی آهن ورودی به بدن بیشتر در زنان شایع است. آهن بطور گسترده در مواد غذایی توزیع یافته است، بطور نرمال روزانه در حدود یک میلی گرم آهن از طریق غذا

جذب بدن می‌گردد. منابع گیاهی آهن شامل غلات و سبزیجات می‌باشند. رژیم‌های غذایی گیاهی دارای مقادیر متوسط آهن بوده و شایع ترین عامل کمبود آهن در کشورهای در حال توسعه بشمار می‌رود. دسترس پذیری بیولوژیکی پایین آهن در رژیم‌های غذایی گیاهی بخاطر حضور فیلات‌ها و اگزالات‌ها بوده که در جذب آهن به بدن ایجاد مزاحمت می‌کنند. مقادیر آهن در شیر نیز در همه گونه‌های پستاندار پایین می‌باشد. مقدار متوسط آهن در شیر انسان کمتر از یک میکرو گرم بر میلی لیتر می‌باشد (Sharma and Singh, 2008). از این رو، رژیم‌های غذایی غنی شده با آهن سهم ارزشمندی در میزان آهن ورودی به بدن دارند که در برخی گروههای جمعیتی شامل کودکان و نوجوانان ناکافی است (Serra-Majem, 2001; Sichert-Hellert et al. 2000). اما مقادیر بالای آهن ذخیره شده، اثرات مخرب و جانبی معده‌ای و روده‌ای به همراه دارد. مخصوصا زمانیکه به معده خالی وارد گردند. این خطر توسط موسسه پزشکی-غذایی و انجمن تغذیه در ایالات متحده آمریکا در سال ۲۰۰۱ برای تشخیص سطح تحمل آهن ورودی به بدن در حدود ۴۵ میلی گرم روزانه انجام شد (Institute of Medicine, Food and Nutrition Board 2001). آهن برای فرایندهای فیزیولوژیک نرمال ضروری است، اما مقادیر ورودی بیش از حد به منزله یک تهدید برای سلامتی بدن بشمار می-رود. بنابراین توجه ویژه‌ای در انتخاب رژیم غذایی برای این عنصر لازم است.

۱-۳- روش‌های استخراج

تعیین مستقیم گونه‌ها مانند فلزات سنگین در بافت نمونه، بخاطر پایین‌تر بودن غلظت آنها از حد تشخیص دستگاه‌های تجزیه‌ای و نیز مشکل بافت پیچیده نمونه، از مشکلات همیشگی بر سر راه شیمیدانان تجزیه است. توسط روش‌های پیش تغلیظ و استخراج پیش از مرحله تشخیص و اندازه-

گیری دستگاهی، می‌توان بر این محدودیت‌ها غلبه کرد. روش‌های متنوعی برای این امر تاکنون ابداع شده است که از جمله می‌توان به استخراج سوکسله، استخراج مایع-مایع،استخراج مایع-مایع پخشی، استخراج با فاز جامد، میکرو استخراج با فاز جامد، استخراج به کمک امواج مایکروویو اشاره کرد.

۱-۳-۱- استخراج با فاز جامد

در میان تمام روش‌های جداسازی و پیش تغلیظ، استخراج با فاز جامد (SPE)[1] از پرکاربردترین روش-ها به شمار می‌رود. در مواقعی که با بافت پیچیده نمونه و یا غلظت ناچیز آنالیت مواجه‌ایم، این روش قادر به فراهم آوردن شرایط کاری انعطاف پذیر و در نتیجه استخراج ساده تر می‌باشد (Moyano et al. 1999). بخاطر مزایای متعددی، استخراج با فاز جامد جایگزین روش استخراج مایع-مایع (LLE)[2] می-باشد (Pyrzynska and Trojanowicz, 1999). که عبارتند از :

۱- انعطاف پذیری[3]

۲- هزینه پایین بخاطر پایین آوردن مصرف معرف‌ها

۳- نبود فرایند مزاحم امولسیون

۴- سرعت و سادگی روش

۵- نمونه برداری میدانی

۶- سازگاری با محیط زیست از نظر نمونه‌ها و خروجی‌های زیان آور کمتر

۷-سهولت اتوماسیون روش

[1] Solid phase extraction
[2] Liquid-liquid extraction
[3] Flexibility

این روش بطور عمده بر پایه بهره‌گیری از جاذب‌های جامد آلی و معدنی مانند رزین‌های XAD (Guo et al. 2004)، رزین‌های تعویض یون (Abollino et al. 2000)، سیلیکاژل (Jal et al. 2004)، مشتقات سلولوزی (Gurnani et al. 2003)، کف پلی اورتان (Pohl and Prusisz, 2004) و کربن فعال (Narin et al. 2000) استوار می‌باشد. استخراج و جداسازی یون‌های فلزی توسط این جاذب‌ها شناخته شده است و بطور عمده بر پایه فعالیت سطح و ویژگی‌های جذبی همراه با این فازهای جامد می‌باشد (Liu et al. 2000). از طرف دیگر عیب اساسی این جاذب‌ها نبود گزینش پذیری کافی برای یون‌های فلزی بوده که به مزاحمت بالای دیگر گونه‌های موجود در بافت نمونه منجر می‌گردد (Mottola and Steimetz, 1992). برای غلبه بر این مشکل اصلاح پذیری شیمیایی یا فیزیکی سطح جاذب با برخی ترکیبات آلی انجام می‌شود که معمولا آغشته کردن سطح جاذب با برخی اتم‌های دهنده الکترون این ترکیبات مانند اکسیژن، نیتروژن، گوگرد و فسفر صورت می‌گیرد (Mahmoud et al. 2000).

این روش برای استخراج و تغلیظ آنالیت‌ها از یک بافت مایع به وسیله توزیع ترکیبات بین یک فاز جامد و یک فاز مایع استفاده می گردد. هدف استخراج با فاز جامد از بین بردن ترکیبات مزاحم و تغلیظ آنالیت با بازیابی خوب و نتایج تکرار پذیر می‌باشد. همچنین این روش بایستی فرآیند شدن همزمان بسیاری از نمونه‌ها را بصورت کار آمد و با سرعت تسهیل نماید (Huck and Bonn, 2000) استخراج با فاز جامد معایبی نیز دارد که از جمله می توان به تکثیر پذیری پایین روش به خاطر تفاوت‌های بین مقادیر دسته‌ای جاذب ها، مشکل بودن استاندارد سازی استفاده از سیستم ایجاد مکش و خلا و ماهیت متنوع مراحل خشک شدن اشاره نمود. با توسعه جاذب های جدید بخصوص نانو مواد بعنوان نسل جدیدی از جاذب ها تکثیر پذیری روش را می توان تا حدود زیادی بهبود بخشید.

فرآیند استخراج با فاز جامد از ۴ مرحله پیاپی تشکیل می گردد:

۱- آماده سازی ستون

۲- پر کردن و عبود دادن نمونه از ستون

۳- شستن ستون

۴- واجذب آنالیت

زمانی که این چنین فرآیندی توسعه می‌یابد، یک ماده جامد مناسب به عنوان جاذب و حلال‌های شوینده مناسب بایستی بر حسب خصوصیات آنالیت و بافت نمونه و هدف فرآیند آنالیز انتخاب گردند. فرآیند آنالیز شامل گزینشی[1] و آنالیز هدف[2] می‌شود. استخراج نهایی نیز بایستی با فرآیند تجزیه‌ای نهایی یعنی مرحله آنالیز نمونه سازگار باشد. مرحله آنالیز نمونه بر حسب ماهیت نمونه می‌تواند گوناگون باشد. از طیف سنجی جذب اتمی گرفته تا دستگاه های کروماتوگرافی نظیر کروماتوگرافی گازی مایع برای مرحله نهایی استخراج های تجزیه‌ای استفاده می‌شود.

انواع مختلفی از مواد استخراج با فاز جامد موجود می‌باشد که معمولا به درون ظروف سرنگ مانندی به نام ستون که در ارتباط با سیستم فشار (مثبت یا منفی) می‌باشد، فشرده می‌گردد. حجم ستون بسته به حجم نمونه انتخاب می شود و مقدار جاذب که بین دو دیسک نگه دارنده فشرده می-گردد، ظرفیت نمونه را که تقریبا ۵ درصد جرم جاذب می‌باشد، تعیین می‌کند. (Walker and Mills, 2002). دیسک های استخراج با فاز جامد که گاهی اوقات به آن ها غشاء نیز می گویند، انواع دیگری از تجهیزات استخراج با فاز جامد می باشند. که برای جلوگیری از برخی نواقص ستون های کلاسیک توسعه یافته اند. از جمله این نواقص بازداری کاهش یافته آنالیت به خاطر شیار دار شدن بستر جاذب که باعث ایجاد مزاحمت برای جریان نمونه گردیده، فرآیند شدن کند نمونه به خاطر ناحیه تقاطعی

[1] Screening analysis
[2] Target analysis

کوچک که توسط ترکیبات ماتریکس نمونه بلوکه می گردد، و تغییر کردن دانسیته جاذب، می‌باشند. دیسک‌ها همچنین به حجم‌های کمتری از حلال‌های آماده سازی ستون و جاذب و حلال‌های شوینده نیاز دارند. کوچک ساختن حجم بستر جاذب در حجم شویشی کوچکتر و در نتیجه عصاره‌های به شدت تغلیظ شده منجر می‌شود (Wille and Lambert, 2007).

۱-۳-۲- جاذب های استخراج با فاز جامد و حالات بر هم کنش آن ها

انواع مختلفی از بر هم کنش بین آنالیت ها و جایگاه‌های فعال روی سطح جاذب وجود دارند. (Wille and Lambert, 2007). این بر هم کنش‌ها شامل برهم کنش‌های آب گریز مانند نیروهای واندروالس و برهم کنش‌های آب دوست مانند برهم کنش‌های دو قطبی- دو قطبی، دوقطبی- دوقطبی القایی، پیوند هیدروژنی و برهم کنش های پای– پای می گردند. دیگر مکانیسم‌ها شامل جاذبه الکترو استاتیک بین گروه‌های باردار موجود در ترکیبات و گروه‌های باردار موجود در سطح جاذب و نیز مکانیسم‌های مولکول نگاری می‌گردند (Van Horne, 1985). جاذب‌های فاز معکوس، فاز نرمال، تعویض یونی و پلیمرهای مولکول نگاری (MIPs[1]) تنها از یکی از برهم‌کنش‌های فوق بهره برداری می‌کند، در حالی که جاذب‌های هیبریدی از چندین نوع مکانیسم استفاده می‌کنند. جاذب‌های با محدودیت دسترسی ماتریکس (RAM[2]) برهم کنش‌های آب گریز یا یونی را ترکیب کرده و ترکیبات بزرگ ماتریکس مانند مولکول های زیستی نظیر پروتئین‌ها توسط گزینش مناسبی از اندازه حفره و یا توسط استفاده از فرآیند دفع شیمیایی (مثلا با به کارگیری یک پوشش آب دوست به سطح جاذب) بازداری می‌شود. نوع بر هم کنش انتخاب شده به هدف روش، برای مثال آنالیز هدف یا آنالیز گزینشی،

[1] Moleculary imprinted polumers
[2] Restricted- access-matrix adsorbents

حساسیت مورد نیاز و ساختار نهایی (برای مثال عصاره آلی برای کروماتوگرافی گازی یا عصاره آبی برای کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا) بستگی دارد. نه تنها خصوصیات شیمیایی گروه‌های عاملی روی سطح جاذب باید مناسب باشند، بلکه ویژگی‌های بستر جاذب که این گروه های عاملی به آن اتصال یافته‌اند، دارای اهمیت هستند. اکثر اوقات بستر جاذب بر پایه پلیمرهای آلی یا مواد معدنی مانند سیلیکا می‌باشد. ستون های برپایه سیلیکا تمایل به نگه داری شمار محدودی از گروه های سیلانول آزاد یا مشتق نشده هستندکه به نواحی قطبی و اسیدی روی سطح جاذب منجر می گردد و این در نهایت به بر هم‌کنش‌های ثانوی یونی یا آب دوست، زمانی که ستون‌های تعویض یونی و یا فاز معکوس مورد استفاده هستند، نتیجه می‌شود. این برهم‌کنش‌های ثانوی می‌توانند مورد توجه قرار گرفته و مطلوب واقع شوند، اما تکثیر پذیر نیستند چون سهم بیشتر مسدود شدن بستر جاذب و در نتیجه تعداد سیلانول‌های آزاد از هر مرحله به مرحله دیگر تغییر می‌کند. برای جاذب های فاز نرمال برهم-کنش‌های آب گریز ثانوی به خاطر زنجیره‌های آلکیل کوچکی که گروه‌های عاملی را حمایت می‌کنند، می‌توانند رخ دهند. جاذب‌های بر پایه سیلیکا که با گستره‌ی وسیعی از گروه‌های عاملی موجود هستند، نسبتا ارزان بوده و در گستره pH ۲ تا ۷/۵ پایدار می باشند. جاذب‌های پلیمری (مانند استایرن- دی وینیل بنزن) بیشتر آب گریزاند و بازداری بیشتری دارند و در گستره pH ۰ تا ۱۴ پایدار می باشند و هیچ برهم‌کنش ثانوی در آن‌ها مشاهده نمی‌گردد. پلیمرهای جدید برهم‌کنش‌های آب دوست و آب گریز را ترکیب کرده و همیشه نیازمند به مرحله آماده سازی نیستند و می‌توانند در گستره وسیعی از قطبیت برای استخراج آنالیت‌ها مورد استفاده قرار گیرد. این گونه جاذب‌های پلیمری به خاطر خاصیت آب دوستی، می توانند باعث بازداری آب گردند که ملزوم یک مرحله خشک شدن طولانی می‌باشند(Pyrzynska, 2003).

۱-۴- نانو جاذب ها

آماده سازی و سنتز نانو جاذب‌های استخراج با فاز جامد در روش‌های سنتز مواد نانو ساختار در زمینه علوم مواد اهمیت بخصوصی پیدا کرده است. تکنیک‌های موجود برای تهیه نانو جاذب‌ها به عواملی همچون فشار بالا، دمای بالای حلال و محیط واکنش، روش‌های متنوعی از جمله شیمی تر، روش‌های فیزیکی- مکانیکی، روش‌های سنتز نوری و روش‌های سنتز سبز توسط عوامل زیستی تقسیم می-گردند. تعدادی از روش‌های سنتز شیمیایی نانو ذرات به عنوان یکی از مهم ترین گروه‌های نانو مواد شامل روش Sol-gel، تبخیر گرمایی، هم رسوبی، رسوب دهی توسط سورفکتانت ها، رسوب دهی توسط عوامل مسدودکننده سطح، فرآیندهای رشد ذره توسط پیش ماده‌های آلی- فلزی و انواعی از اکسیدها می‌باشند(Brien et al. 2001; Hyeon et al. 2002; Mao et al. 2003; Song et al. 2004;). خصوصیات فیزیکی نانو ذرات اساسا به ابعاد آن‌ها وابسته است. متاسفانه اکثر روش‌های شناخته شده سنتز، نانو ذراتی با توزیع‌های متنوعی در اندازه ابعادشان به دست می‌دهند. کنترل پارامترهای واکنش همانند دما، سرعت هم زدن، زمان افزودن و غلظت واکنش‌گرها و افزودنی‌های پایدار کننده همیشه موجب کم شدن این گستردگی‌ها در توزیع اندازه ابعاد ذرات نمی‌گردد. از این رو توسعه همزمان فرآیندهای سنتز نانو ذرات با توزیع محدود در ابعاد و تکنیک‌های جداسازی نانو ذرات به بخش‌های با پراکندگی محدود بسیار مورد توجه می‌باشد. این امر توسط رسوب دهی کنترل شده ذرات از محلول‌های پایدار همراه با اعمال سانتریفوژ امکان پذیر است (ذرات درشت تر اولین بخشی هستند که ته نشین می‌گردند). بعد از دکانته کردن، رسوب دوباره در حلال‌های مورد نظر حل شده و فرآیند رسوب دهی– سانتریفوژ دوباره تکرار می‌گردد. این روند تا جایی تکرار می‌شود که بخش‌های

نانو ذرات با اندازه‌های مخصوص و یکنواخت و درجات پراکندگی مطلوب بدست آیند (Gubin, 2000). روش‌های سنتز نانو ذرات نمی‌توانند از فرآیندهای پایدارسازی جدا در نظر گرفته شوند. ایجاد یک محیط به طور کامل خنثی برای ذرات ۱-۱۰ نانو متر با انرژی سطح بالا مشکل می‌باشد، زیرا هر نانو ذره متحمل اثرات اصلاح سازی شیمیایی در سطح خود می‌گردد که به طور قابل توجهی روی خواص نانو ذره تاثیر گذار است (Gubin, 2000) با این وجود فرآیندهای کلی برای سنتز نانو ذرات به طور مستقیم به پایدار سازی مربوط نبوده و جایی که تشکیل نانو ذره با پایدار سازی آن همراه است، هرکدام بصورت جداگانه در نظرگرفته می‌شوند. اگر فرآیندهای مورد استفاده برای تهیه نانو ذرات برحسب نوع پیش ماده و ویژگی‌های عمل کردن آن تقسیم بندی شوند، مباحث زیر را برای تشکیل نانو ذرات می‌توان مورد بررسی قرار داد (Gubin et al. 2005):

۱- تهیه ذرات از مواد ماکروسکوپی توسط فرآیند پراکندگی

۲- سنتز شیمیایی، برای مثال ایجاد تغییر هدفمند در ساختار جسم با پایان دادن فرآیند رشد فاز ایجاد شده (در برخی جهات) در مرحله نانو متریک

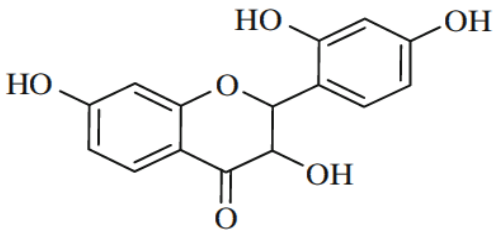
۳- دگردیسی نانو ذرات همراه با ایجاد تغییر در ساختار

۱-۴-۱- اصلاح سازی جاذب ها

اگرچه توسعه نانو جاذب‌ها به عنوان نسل جدیدی از جاذب‌های جداسازی‌های تجزیه‌ای، طیف گسترده‌ای از ویژگی‌های مطلوب و مورد نیاز برای این امر را ایجاد کرده‌اند، از قبیل مساحت سطح ویژه بالا، ظرفیت بالای جذب که باعث افزایش تعداد جایگاه‌های جذب روی سطح جاذب می‌گردد و هم چنین فعالیت بالای شیمیایی سطح جاذب، اما هنوز به خاطر کافی نبودن حساسیت لازم برای

برخی از آنالیت‌ها و نیز بالاتر بردن انتخاب پذیری روش، اصلاح سازی سطح جاذب با انواعی از گروه-های عاملی کیلیت دهنده که بایستی دارای اتم‌های دهنده الکترون از قبیل اکسیژن، نیتروژن، گوگرد و فسفر باشند، صورت می‌گیرد. این گروه‌های اصلاح دهنده سطح عموما مولکول‌های آلی بوده و با ایجاد کمپلکسی بین آنالیت و گروه‌های کیلیت دهنده فرآیند بازداری را سبب می‌گردند(Zou et al. 2009). به عنوان مثال در این تحقیق از نانو ذرات نقره تثبیت شده روی سیلیکاژل به عنوان جاذب و مورین به عنوان اصلاح‌گر کیلیت دهنده استفاده شده است.

فلاونوئیدها[1] مانند مورین[2] گروه‌هایی از مولکول‌های آلی هستند که به عنوان عوامل کیلیت دهنده چند هسته‌ای تاثیر گذار برای امر استخراج و آنالیز طیف سنجی بسیاری از یون‌های فلزی مورد توجه قرار گرفته اند (Geiger and Sandell, 1957). اتم‌های دهنده در این مولکول‌ها قادر به ایجاد پیوند به صورت انتخابی با یون‌های فلزی بخصوص می‌باشند که در نتیجه اثر مزاحمت گونه‌های دیگر در بافت نمونه حذف می‌گردد (Zou et al. 2009). شکل (۱-۱) بیانگر ساختار مورین می‌باشد.



شکل ۱-۱: ساختار مورین

شکل (۱-۲) ساختار نانو ذرات نقره تثبیت شده بر روی بستر سیلیکاژل- مورین را نشان می‌دهد.

[1] Flavonoids
[2] Morin