

کاربرد نانوذرات مغناطیسی اصلاح شده در استخراج انتخابی آفت کش های ارگانوفسفر: یک مطالعه مروری جامع

نشاط سلیمانی بروجردی^۱، کمال علیزاده^۲، فریبا نظری سررنجه^۳

^۱ دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده شیمی، دانشگاه لرستان، ایران.

^۲ دکتری دانشکده شیمی، دانشگاه لرستان، ایران.

^۳ دکتری آزمایشگاه مرکزی، دانشگاه لرستان، ایران.

نام و نشانی ایمیل نویسنده مسئول:

کمال علیزاده

alizadeh.k@lu.ac.ir

چکیده

استفاده گسترده از آفت کش های ارگانوفسفر در کشاورزی، نگرانی های جدی نسبت به آلودگی محیط زیست و سلامت انسان ایجاد کرده است. این ترکیبات به دلیل خاصیت سمی بالا و پایداری در محیط، نیازمند روش های دقیق و حساس برای شناسایی و اندازه گیری مقادیر آن ها در نمونه های مختلف هستند. نانوذرات مغناطیسی به عنوان موادی با خواص منحصر به فرد، امروزه کاربرد گسترده ای در زمینه استخراج و پیش تغلیظ این آفت کش ها پیدا کرده اند. این نانوذرات با داشتن خاصیت ابرپارامغناطیسی، قابلیت جداسازی سریع و آسان از مخلوط واکنش را دارند و همچنین به دلیل سطح ویژه بالا و قابلیت اصلاح سطح، ظرفیت جذب مناسبی برای آفت کش های ارگانوفسفر از خود نشان می دهند. استفاده از این نانوذرات در روش استخراج فاز جامد مغناطیسی (MSPE) باعث بهبود عملکرد استخراج، کاهش مصرف حلال، کاهش زمان آنالیز و افزایش دقت آزمایش شده است. اصلاح سطح این نانوذرات با مواد مختلفی مانند مایعاتیونی، پلیمرها، ساختارهای متخلخل مانند MOF و COF و همچنین لایه های کربنی، انتخاب پذیری و کارایی بیشتری را در استخراج فراهم کرده است. همچنین توسعه کامپوزیت های هیبریدی و چندعاملی این نانوذرات، امکان طراحی جاذب های هوشمند و اختصاصی برای آفت کش های مختلف را فراهم کرده است. این روش ها به دلیل سادگی، مقرون به صرفه بودن و سازگاری با روش های آنالیز مختلف، مورد توجه بسیاری از آزمایشگاه های تحقیقاتی و کنترل کیفی قرار گرفته اند.

واژگان کلیدی: نانوذرات مغناطیسی، آفت کش های ارگانوفسفر، استخراج فاز جامد مغناطیسی، آماده سازی نمونه.

مقدمه

آفت‌کش‌های ارگانوفسفر (OPPs) به عنوان یکی از مهم‌ترین دسته‌های حشره‌کش‌ها، نقش اساسی در تولیدات کشاورزی ایفا می‌کنند. این ترکیبات شامل کلرپیریفوس، دیازینون، مالاتیون، پاراتیون و فنیتروتیون هستند که به دلیل فعالیت نوروتوکسیک خود، مکانیزم عمل آن‌ها بر مهار آنزیم استیل کولین استراز استوار است. (Chen, Ma et al. 2021) با وجود مزایای کاربردی، باقیمانده این آفت‌کش‌ها در محصولات کشاورزی، محیط آبی و خاک، تهدیدات جدی برای سلامت انسان و اکوسیستم محیطی ایجاد می‌کند. تعیین دقیق و حساس این ترکیبات در ماتریس‌های پیچیده، چالش‌های عمده‌ای در آنالیزهای معمول آزمایشگاهی ایجاد می‌کند. حضور ترکیبات مداخله‌گر، غلظت‌های پایین آنالیت‌ها و پیچیدگی ماتریس‌های طبیعی، نیاز به روش‌های آماده‌سازی قدرتمند و انتخابی را آشکار می‌سازد. تکنیک‌های سنتی استخراج مایع-مایع و استخراج فاز جامد کلاسیک، اغلب با محدودیت‌هایی چون مصرف بالای حلال‌های آلی، زمان‌بر بودن فرآیند و کارایی پایین مواجه هستند.

نانوذرات مغناطیسی، به ویژه اکسیدهای آهن مانند مگنتیت (Fe_3O_4) و مگمیت ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)، دارای خواص فیزیکوشیمیایی منحصر به فردی هستند که آن‌ها را به عنوان جاذب‌های ایده‌آل برای کاربردهای آنالیزی مطرح می‌کند (González, Avivar et al. 2017). ابر پارامغناطیس این نانوذرات در اندازه‌های زیر ۲۰ نانومتر، امکان جداسازی سریع و آسان آن‌ها از محیط واکنش با اعمال میدان مغناطیسی خارجی را فراهم می‌کند. نسبت سطح به حجم بالا، واکنش‌پذیری سطحی قابل توجه و قابلیت اصلاح آسان سطح، از مزیت‌های کلیدی این نانومواد محسوب می‌شوند. پایداری شیمیایی مناسب در محیط‌های مختلف، سازگاری زیستی و امکان سنتز با روش‌های ساده و مقرون به صرفه، کاربرد آن‌ها را در آنالیزهای محیطی و غذایی گسترش داده است. توزیع اندازه یکنواخت، خواص مغناطیسی کنترل‌پذیر و قابلیت عملکردسازی سطح با گروه‌های مختلف عاملی، زمینه‌ساز توسعه جاذب‌های اختصاصی برای آنالیت‌های هدف شده است (Alizadeh, Khaledyan et al. 2018). نانو ذرات مغناطیسی با استفاده از FT-IR, SEM, TEM, XRD شناسایی می‌شوند.

استخراج فاز جامد مغناطیسی (MSPE) به عنوان نسل جدیدی از تکنیک‌های آماده‌سازی نمونه، مزایای قابل توجهی نسبت به روش‌های متداول ارائه می‌دهد (Ibrahim, Nodeh et al. 2016). این تکنیک بر اساس استفاده از نانوذرات مغناطیسی به عنوان جاذب پراکنده در نمونه عمل می‌کند، که پس از مرحله استخراج، با اعمال میدان مغناطیسی خارجی جداسازی می‌شوند. حذف نیاز به ستون‌های کروماتوگرافی، کاهش چشمگیر زمان استخراج و مصرف حلال، افزایش کارایی استخراج و امکان اتوماسیون فرآیند، از مزیت‌های بارز MSPE محسوب می‌شوند. انعطاف‌پذیری در انتخاب شرایط استخراج، قابلیت کار با حجم‌های کم نمونه و امکان بازیافت و استفاده مجدد جاذب، این تکنیک را به گزینه‌ای جذاب برای آزمایشگاه‌های آنالیز تبدیل کرده است. ساده بودن روش، نیاز به تجهیزات کم‌هزینه و سازگاری با تکنیک‌های تجزیه و آنالیز مختلف، کاربرد آن را در آنالیزهای معمول تسهیل می‌کند (Alizadeh, Khaledyan et al. 2022). متغیرهای متعددی مانند pH، مقدار جاذب و زمان تماس مورد بررسی قرار گرفتند. اصلاح سطح نانوذرات مغناطیسی با لیگاندهای مختلف، راهکار اساسی برای بهبود انتخاب‌پذیری و کارایی استخراج آفت‌کش‌های ارگانوفسفر محسوب می‌شود. (Hejji, Azzouz et al. 2023) اصلاح با مایعات یونی (Ionic Liquids) به دلیل خواص منحصر به فرد این ترکیبات شامل پایداری حرارتی بالا، فشار بخار پایین و قابلیت تنظیم خواص فیزیکوشیمیایی، توجه ویژه‌ای را به خود جلب کرده است. پلی‌مایعات یونی (Poly Ionic Liquids) نیز با ترکیب مزایای مایعات یونی و پلیمرها، پایداری مکانیکی بهتر و ظرفیت جذب بیشتری ارائه می‌دهند. اصلاح با گروه‌های آلکیل سیلان مانند اکتادسیل سیلان (C18)، بر اساس برهمکنش‌های هیدروفوبیک با آفت‌کش‌های ارگانیک عمل می‌کند. استفاده از پلیمرهای عامل دار شده مانند پلی‌آنیلین، پلی‌پیرول و پلی‌متاکریلات، امکان طراحی جاذب‌هایی با خواص اختصاصی برای آفت‌کش‌های مختلف را فراهم می‌کند. مایعات یونی به عنوان نمک‌های مایع در دمای اتاق، ترکیبی از کاتیون‌های آلی و آنیون‌های مختلف هستند که خواص منحصر به فردی مانند پایداری حرارتی و الکتروشیمیایی بالا، قابلیت تنظیم آبدوستی، قطبیت و توانایی تشکیل برهمکنش‌های مختلف با آنالیت‌ها را نشان می‌دهند (Yin, Ling et al. 2021). در روش MSPE، مایعات یونی می‌توانند به عنوان لیگاند سطحی یا حلال استخراج روی نانوذرات عمل کنند. چارچوب‌های آلی فلزی (MOFs) به عنوان مواد متخلخل کریستالی با سطح ویژه بسیار بالا و تنوع ساختاری قابل توجه، پتانسیل فوق‌العاده‌ای در کاربردهای جداسازی نشان می‌دهند (Wan Ibrahim, Nodeh et al. 2015). ترکیب MOFs با نانوذرات مغناطیسی،

مزایای هر دو سیستم را در قالب کامپوزیت‌های $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MOF}$ ارائه می‌دهد. کنترل‌پذیری اندازه حفره‌ها، امکان طراحی جاذب‌هایی با انتخاب‌پذیری مولکولی برای آفت‌کش‌های با اندازه و شکل مشخص را فراهم می‌کند. پایداری حرارتی و شیمیایی مناسب MOFs در شرایط استخراج، همراه با قابلیت بازسازی چندباره، آن‌ها را به گزینه‌ای اقتصادی تبدیل می‌کند. حضور مراکز فلزی غیراشباع و لیگندهای آلی عاملی در ساختار MOFs، امکان تعامل‌های مختلف شامل پیوند هیدروژنی، برهمکنش‌های $\pi-\pi$ و نیروهای واندروالس با آفت‌کش‌های ارگانوفسفر را ایجاد می‌کند. سنتز آسان، تنوع ساختاری بالا و امکان تنظیم دقیق خواص سطحی، MOFs را به پلتفرم مناسبی برای توسعه جاذب‌های نسل جدید تبدیل کرده است.

چارچوب‌های آلی کووالانسی (COFs) به عنوان پلیمرهای متخلخل کریستالی که از واحدهای آلی سبک‌وزن تشکیل شده‌اند، خواص منحصر به فردی مانند پایداری شیمیایی بالا، سطح ویژه قابل توجه و قابلیت طراحی ساختار در سطح مولکولی را نشان می‌دهند (Nodeh, Ibrahim et al. 2017). در سیستم‌های مغناطیسی $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{COF}$ ، ترکیب خواص مغناطیسی نانوذرات با ویژگی‌های جذبی COFs، عملکرد فوق‌العاده‌ای در استخراج آفت‌کش‌های ارگانوفسفر ارائه می‌دهد. پایداری بالا در برابر شرایط pH، دما و حلال‌های مختلف، COFs را برای کاربردهای تجزیه‌ای مختلف مناسب می‌سازد. قابلیت تنظیم اندازه کانال‌ها و گروه‌های عاملی، امکان طراحی جاذب‌هایی با انتخاب‌پذیری بالا برای آنالیت‌های هدف را فراهم می‌کند. ساختار دوبعدی یا سه‌بعدی منظم COFs، دسترسی آسان آنالیت‌ها به مکان‌های فعال جذب را تضمین می‌کند. ترکیب COFs با عامل‌های مختلف مانند گروه‌های آمینی، کربوکسیلی یا هیدروکسیلی، تنوع بیشتری در مکانیسم‌های جذب ایجاد می‌کند. نانومواد کربنی مغناطیسی شامل کربن فعال، نانولوله‌های کربنی و گرافن مغناطیسی، دارای ویژگی‌های منحصر به فردی هستند که آن‌ها را برای استخراج آفت‌کش‌های ارگانوفسفر مناسب می‌کند. سطح ویژه بسیار بالا، پایداری شیمیایی و حرارتی عالی و قابلیت تشکیل برهمکنش‌های $\pi-\pi$ با ترکیبات آروماتیک، از مزایای کلیدی این مواد محسوب می‌شوند. کربن‌های نانومتخلخل مشتق از MOFs، ترکیبی از مزایای هر دو سیستم را ارائه می‌دهند و عملکرد بهبود یافته‌ای در استخراج نشان می‌دهند. امکان اصلاح سطح با گروه‌های عاملی مختلف، تنوع مکانیسم‌های جذب و در نتیجه بهبود انتخاب‌پذیری را فراهم می‌کند. نانولوله‌های کربنی مغناطیسی با قابلیت‌های جذب سطحی بالا و امکان عامل دار کردن، جاذب مناسبی برای جذب آفت‌کش‌های ارگانوفسفر ارائه می‌دهند. گرافن و اکسید گرافن مغناطیسی نیز به دلیل سطح ویژه فوق‌العاده بالا و حضور گروه‌های اکسیژن‌دار، امکان برهم‌کنش‌های متنوع با آنالیت‌ها را فراهم می‌کنند.

توسعه کامپوزیت‌های هیبریدی چندعاملی، رویکرد نوینی در طراحی جاذب‌های پیشرفته برای MSPE محسوب می‌شود که با ترکیب مزایای چندین ماده، عملکرد فوق‌العاده‌ای ارائه می‌دهد. سیستم‌های $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{polymer}$ ، لایه‌بندی هوشمندانه‌ای را ارائه می‌دهند که در آن سیلیکا به عنوان لایه محافظ و پایدارکننده عمل کرده و پلیمر سطحی انتخاب‌پذیری لازم را فراهم می‌کند. کامپوزیت‌های سه‌گانه شامل نانوذرات مغناطیسی، مایع یونی و MOF، هم افزایی قابل توجهی در بهبود هم‌زمان کارایی و انتخاب‌پذیری استخراج نشان می‌دهند. طراحی ساختارهای Core-Shell-Shell با کنترل دقیق ضخامت و ترکیب هر لایه، امکان بهینه‌سازی دقیق خواص جاذب را فراهم می‌کند. استفاده از تکنیک‌های خود تجمعی ولایه به ولایه در سنتز این کامپوزیت‌ها، کنترل دقیق‌تری بر ساختار نهایی و در نتیجه عملکرد آن‌ها ایجاد می‌کند. ترکیب خواص مکمل مواد مختلف، امکان غلبه بر محدودیت‌های تک‌تک اجزاء و دستیابی به عملکردهای بهینه را فراهم می‌کند.

علی‌رغم پیشرفت‌های قابل توجه در زمینه نانوذرات مغناطیسی برای MSPE، چالش‌هایی همچنان باقی مانده که نیاز به توجه ویژه دارند. کنترل دقیق اندازه و توزیع اندازه نانوذرات، پایداری طولانی‌مدت در شرایط مختلف، و بهینه‌سازی شرایط استخراج برای ماتریس‌های پیچیده، از جمله موضوعات مهم تحقیقاتی آینده محسوب می‌شوند. توسعه روش‌های سنتز سبز و مقرون به صرفه، اهمیت ویژه‌ای در تجاری‌سازی این تکنولوژی دارد. ادغام هوش مصنوعی و یادگیری ماشینی در طراحی و بهینه‌سازی جاذب‌های جدید، پتانسیل قابل توجهی برای تسریع فرآیند توسعه دارد. استانداردهای پروتکل‌های MSPE و اعتبارسنجی روش‌ها برای کاربردهای متداول آزمایشگاهی، ضروری است. تحقیقات آینده باید بر روی توسعه سیستم‌های چندعاملی هوشمند، بهبود قابلیت‌های بازیافت و استفاده مجدد، و کاهش تأثیرات زیست‌محیطی متمرکز شود. همچنین، توسعه میکروسیت‌های تجزیه‌ای مبتنی بر MSPE برای کاربردهای زیادی است.

روش تحقیق

در این مطالعه مروری، به منظور دستیابی به اطلاعات جامع و به روز در خصوص کاربرد نانوذرات مغناطیسی اصلاح شده در استخراج انتخابی آفت کش های ارگانوفسفر، از منابع علمی معتبر داخلی و خارجی موجود در پایگاه های اطلاعاتی معتبر بین المللی مانند ScienceDirect، Springer، Google Scholar و PubMed استفاده شد. علاوه بر این، مقالات علمی منتشر شده در فاصله زمانی سال های ۲۰۱۲ تا ۲۰۲۴ به عنوان منبع اصلی اطلاعات مورد استناد قرار گرفتند. این بازه زمانی امکان دسترسی به تحولات اخیر و روند تکاملی کاربرد نانوذرات مغناطیسی در زمینه استخراج آفت کش ها را فراهم کرد.

روش گردآوری اطلاعات شامل جستجوی کلیدواژه های مرتبط با موضوع مطالعه (نانوذرات مغناطیسی، آفت کش های ارگانوفسفر، استخراج فاز جامد مغناطیسی) بوده و مقالات مرتبط با موضوع از لحاظ محتوایی بررسی و خلاصه سازی شدند. این مطالعات شامل مقالات تخصصی، مروری و همچنین منابع اولیه در زمینه سنتز، اصلاح و کاربرد نانوذرات مغناطیسی در تکنیک های آماده سازی نمونه، به ویژه MSPE، بوده اند. داده های استخراج شده به صورت دسته بندی شده براساس موضوعاتی چون انواع نانوذرات مغناطیسی، روش های اصلاح سطحی، ساختارهای کامپوزیتی و کاربردهای عملی در استخراج آفت کش ها آنالیز و ارائه شدند. این رویکرد کتابخانه ای، امکان شناسایی روندها، چالش ها و دستاوردهای مهم در این حوزه را فراهم کرد.

یافته های تحقیق:

۱- ویژگی های بنیادی نانوذرات مغناطیسی و مکانیسم های استخراج

نانوذرات مغناطیسی، به ویژه اکسیدهای آهن مانند مگنتیت (Fe_3O_4) و مگمیت ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)، به دلیل ویژگی های یایستناخود به عنوان جاذب های ایده آل در کاربردهای تجزیه ایشناخته می شوند. خاصیت ابرپارامغناطیسی این نانوذرات در ابعاد کمتر از ۲۰ نانومتر، امکان جداسازی سریع و آسان آن ها را از محلول های واکنشیتنها با اعمال یک میدان مغناطیسی خارجی فراهم می کند. سطح به حجم بالای این مواد نانویی، واکنش پذیری سطحی چشمگیری ایجاد کرده و اصلاح پذیری آسان سطح آن ها را به مزیت بر جسته تبدیل کرده است. علاوه بر این، پایداری شیمیایی بالا در شرایط مختلف، سازگاری زیستی و امکان سنتز ساده و کم هزینه، موجب گسترش استفاده از این نانوذرات در آنالیزهای زیست محیطی و مواد غذایی شده است. یکنواختی توزیع اندازه، کنترل پذیری ویژگی های مغناطیسی و قابلیت تغییر سطح با گروه های عاملی متنوع، مسیر طراحی جاذب های خاص برای آنالیز آنالیت های هدف را هموار ساخته است. این ترکیب ویژگی ها، پایه ای قوی برای توسعه روش های نوآورانه در استخراج و پیش تغلیظ آفت کش های ارگانوفسفر فراهم کرده اند.

استخراج فاز جامد مغناطیسی (MSPE)، به عنوان یکی از تکنیک های نوین در آماده سازی نمونه، مزایای چشمگیری نسبت به روش های سنتی دارد. در این روش، از نانوذرات مغناطیسی به عنوان جاذب پراکنده در نمونه استفاده می شود که پس از فرآیند استخراج، با اعمال یک میدان مغناطیسی خارجی به سادگی جداسازی می گردند. این تکنیک با حذف نیاز به ستون های کروماتوگرافی، کاهش قابل توجه زمان انجام کار و مصرف حلال، افزایش راندمان استخراج و امکان خودکار سازی فرآیند، جایگاه ویژه ای پیدا کرده است. انعطاف در تنظیم شرایط استخراج، توانایی کار با مقادیر کم نمونه و امکان بازیافت و استفاده مجدد از جاذب نیز از دیگر ویژگی های برجسته این تکنیک هستند که آن را برای آزمایشگاه های تجزیه ای بسیار جذاب می کنند. همچنین، سادگی عملیات، هزینه پایین تجهیزات مورد نیاز و سازگاری بالا با تکنیک های مختلف تجزیه ای باعث شده است که به سهولت در آنالیزهای مرسوم مورد استفاده قرار گیرد. پژوهش ها نشان داده اند که MSPE توانایی دستیابی به راندمان استخراجی بیش از ۹۵ درصد را برای بسیاری از آفت کش های ارگانوفسفر دارد.

آفت کش های ارگانوفسفر (OPPs) شامل کلرپیریفوس، دیازینون، مالاتیون، پاراتیون و فنیتروتیون، دارای ساختارهای شیمیایی پیچیده ای هستند که امکان برهمکنش های متنوع با سطح نانوذرات مغناطیسی را فراهم می کنند (Chen and Yang 2024). مکانیسم عمل این آفت کش ها بر مهار آنزیم استیل کولین استراز استوار است که به دلیل فعالیت نوروتوکسیک آن ها، تعیین دقیق و حساس این ترکیبات در ماتریس های مختلف ضروری است. برهمکنش های هیدروفوبیک، پیوندهای هیدروژنی، نیروهای واندروالس و برهمکنش های $\pi\text{-}\pi$ از جمله مکانیسم های اصلی جذب این ترکیبات روی سطح نانوذرات مغناطیسی محسوب می شوند.

حضور گروه‌های فسفات در ساختار OPPs، امکان تشکیل برهمکنش‌های الکترواستاتیک قوی با مراکز فلزی روی سطح جاذب‌ها را فراهم می‌کند. تنوع ساختاری آفت‌کش‌های ارگانوفسفر، نیاز به طراحی جاذب‌های چندعاملی با قابلیت تشخیص انتخابی برای هر کدام از این ترکیبات را آشکار می‌سازد. بهینه‌سازی شرایط pH، قدرت یونی و دما، نقش حیاتی در تعیین کارایی و انتخاب‌پذیری فرآیند استخراج دارد.

تعیین آفت‌کش‌های ارگانوفسفر در ماتریس‌های پیچیده، چالش‌های عمده‌ای در آنالیزهای متداول آزمایشگاهی ایجاد می‌کند که نیاز به روش‌های آماده سازی قدرتمند و انتخابی را آشکار می‌سازد. حضور ترکیبات مداخله‌گر، غلظت‌های پایین آنالیت‌ها و پیچیدگی ماتریس‌های طبیعی از جمله موانع اصلی در این زمینه محسوب می‌شوند. تکنیک‌های سنتی استخراج مایع-مایع و استخراج فاز جامد کلاسیک، اغلب با محدودیت‌هایی چون مصرف بالای حلال‌های آلی، زمان‌بر بودن فرآیند و کارایی پایین مواجه هستند. باقیمانده این آفت‌کش‌ها در محصولات کشاورزی، محیط آبی و خاک، تهدیدات جدی برای سلامت انسان و اکوسیستم محیطی ایجاد می‌کند که ضرورت توسعه روش‌های حساس و دقیق تجزیه ای را دوچندان می‌سازد. حدود تشخیص پایین مورد نیاز برای کاربردهای تنظیمی، نیاز به تکنیک‌های پیش تغلیظ قدرتمند را اجتناب‌ناپذیر می‌کند. در همین راستا، MSPE به عنوان راه‌حلی نوین و کارآمد، قابلیت غلبه بر بسیاری از این محدودیت‌ها را نشان داده است.

مزیت‌های عملیاتی و اقتصادی MSPE، این تکنیک را به گزینه‌ای جذاب برای آزمایشگاه‌های تجزیه ای مختلف تبدیل کرده است. کاهش قابل توجه زمان آنالیز، افزایش بهره‌وری آزمایشگاه‌ها و کاهش هزینه‌های عملیاتی را به همراه دارد. مصرف کم حلال‌های آلی، علاوه بر کاهش هزینه‌ها، تأثیرات زیست‌محیطی مثبتی نیز داشته و با اصول شیمی سبز همخوانی دارد. امکان بازیافت و استفاده مجدد جاذب‌های مغناطیسی تا ۱۰ بار بدون کاهش قابل توجه کارایی، صرفه‌جویی اقتصادی قابل ملاحظه‌ای ایجاد می‌کند. قابلیت اتوماسیون کامل فرآیند MSPE، امکان پردازش همزمان تعداد زیادی نمونه و کاهش خطاهای انسانی را فراهم می‌کند. سادگی طراحی و راه‌اندازی سیستم‌های MSPE، نیاز به تجهیزات پیچیده و گران‌قیمت را حذف کرده و این تکنیک را برای آزمایشگاه‌های با بودجه محدود نیز قابل دسترس می‌سازد. انطباق‌پذیری بالا با تکنیک‌های تجزیه ای مختلف مانند GC-MS، HPLC و LC-MS/MS، تنوع کاربردی قابل توجهی را ارائه می‌دهد.

۲- استراتژی‌های نوین اصلاح سطح و عملکردسازی

مایعات یونی به عنوان نمک‌های مایع در دمای اتاق، ترکیبی از کاتیون‌های آلی و آنیون‌های مختلف هستند که خواص منحصر به فردی مانند پایداری حرارتی و الکتروشیمیایی بالا، قابلیت تنظیم هیدروفوبیسیته و قطبیت، و توانایی تشکیل برهمکنش‌های مختلف با آنالیت‌ها را نشان می‌دهند. در سیستم‌های MSPE، مایعات یونی می‌توانند به عنوان لیگاند روی نانوذرات عمل کنند. کاتیون‌های رایج شامل ایمیدازولیوم، پیریدینیوم، آمونیوم و فسفونیوم هستند که هر کدام خواص متفاوتی در تعامل با آفت‌کش‌های ارگانوفسفر نشان می‌دهند. آنیون‌هایی مانند هگزافلوروفسفات، تترافلوروبورات و بیس(تری‌فلورومتیل‌سولفونیل)آمید نیز بر قطبیت کلی مایع یونی و در نتیجه انتخاب‌پذیری استخراج تأثیر می‌گذارند. طراحی هوشمندانه ساختار مایع یونی بر اساس ویژگی‌های هدف آنالیت‌ها، امکان دستیابی به کارایی‌های استخراج بالای ۹۵٪ را فراهم می‌کند. ترکیب مایعات یونی با نانوذرات مغناطیسی، موجب بهبود هم‌زمان انتخاب‌پذیری و کارایی استخراج ایجاد می‌شود که در مطالعات مختلف به اثبات رسیده است.

چارچوب‌های آلی فلزی (MOFs) به عنوان مواد متخلخل کریستالی با سطح ویژه بسیار بالا و تنوع ساختاری قابل توجه، پتانسیل فوق‌العاده‌ای در کاربردهای جداسازی نشان می‌دهند. ترکیب MOFs با نانوذرات مغناطیسی، مزایای هر دو سیستم را در قالب کامپوزیت‌های $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MOF}$ ارائه می‌دهد. کنترل‌پذیری اندازه حفره‌ها، امکان طراحی جاذب‌هایی با انتخاب‌پذیری مولکولی برای آفت‌کش‌های با اندازه و شکل مشخص را فراهم می‌کند. پایداری حرارتی و شیمیایی مناسب MOFs در شرایط استخراج، همراه با قابلیت بازسازی چندباره، آن‌ها را به گزینه‌ای هزینه کم تبدیل می‌کند. حضور مراکز فلزی غیراشباع و لیگاند‌های آلی عاملی در ساختار MOFs، امکان تعامل‌های مختلف شامل پیوند هیدروژنی، برهمکنش‌های $\pi-\pi$ و نیروهای واندروالس با آفت‌کش‌های ارگانوفسفر را ایجاد می‌کند. سنتز آسان، تنوع ساختاری بالا و امکان تنظیم دقیق خواص سطحی، MOFs را به پلتفرم مناسبی برای توسعه جاذب‌های نسل جدید تبدیل کرده است. مطالعات اخیر نشان داده‌اند که کامپوزیت‌های $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MOF}$ قابلیت استخراج بیش از ۹۰٪ آفت‌کش‌های ارگانوفسفر را از ماتریس‌های پیچیده دارند.

چارچوب‌های آلی کووالانسی (COFs)، که به‌عنوان پلیمرهای متخلخل کریستالی متشکل از واحدهای آلی سبک توصیف می‌شوند، ویژگی‌های فوق‌العاده‌ای نظیر پایداری شیمیایی بالا، مساحت سطح قابل توجه و امکان طراحی ساختار در سطح مولکولی را ارائه می‌دهند. در سیستم‌های مغناطیسی $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{COF}$ ، ترکیب ویژگی‌های مغناطیسی نانوذرات با قابلیت‌های جذبی COFs به عملکردی بی‌نظیر در استخراج آفت‌کش‌های ارگانوفسفر منجر می‌شود. این مواد به دلیل پایداری بالای خود تحت شرایط مختلف pH، دما و حضور حلال‌های گوناگون، برای طیف وسیعی از کاربردهای آنالیزی مناسب هستند. توانایی تنظیم اندازه کانال‌ها و گروه‌های عاملی در COFs، امکان طراحی جاذب‌هایی با انتخاب‌پذیری بالا برای آنالیت‌های خاص را فراهم می‌کند. ساختار منظم دوبعدی یا سه‌بعدی آنها نیز دسترسی راحت‌تر آنالیت‌ها به مکان‌های فعال جذب را تضمین می‌کند. علاوه بر این، ترکیب COFs با گروه‌های عاملی گوناگون مانند آمین، کربوکسیل یا هیدروکسیل، تنوع در مکانیسم‌های جذب را افزایش می‌دهد و امکان استخراج انتخابی چندین آفت‌کش مختلف را تنها با یک جاذب یکسان فراهم می‌آورد. از سوی دیگر، نانومواد کربنی مغناطیسی شامل موادی مانند کربن فعال، نانولوله‌های کربنی و گرافن مغناطیسی از ویژگی‌های استثنایی برخوردارند که آنها را به گزینه‌هایی ایده‌آل برای استخراج آفت‌کش‌های ارگانوفسفر تبدیل می‌کنند. از جمله این مزایا می‌توان به مساحت سطح بسیار زیاد، پایداری شیمیایی و حرارتی عالی و قابلیت تشکیل برهمکنش‌های $\pi-\pi$ با ترکیبات آروماتیک اشاره کرد. کربن‌های نانومتخلخل مشتق شده از چارچوب‌های فلزی-آلی (MOFs) نیز با ترکیب مزایای هر دو سیستم، عملکرد بهینه‌تری در استخراج ارائه می‌دهند. قابلیت اصلاح سطح آنها با گروه‌های عاملی گوناگون، مکانیسم‌های جذب متنوع‌تری را ممکن ساخته و انتخاب‌پذیری فرایند را بهبود می‌بخشد. در همین راستا، نانولوله‌های کربنی مغناطیسی، با توان جذب سطحی بالا به‌عنوان جاذب‌های مناسبی برای جذب آفت‌کش‌های ارگانوفسفر مطرح شده‌اند. همچنین، گرافن و اکسید گرافن مغناطیسی به دلیل مساحت سطح فوق‌العاده بالا و حضور گروه‌های اکسیژن‌دار روی سطح خود، امکان برقراری برهمکنش‌های متنوعی با آنالیت‌ها را فراهم می‌کنند. این نانومواد توانایی استخراج چندین آفت‌کش به‌صورت هم‌زمان و با راندمان بالا را از خود نشان می‌دهند.

توسعه کامپوزیت‌های هیبریدی چندعاملی نمایانگر رویکردی نوآورانه در طراحی جاذب‌های پیشرفته برای روش MSPE است که با بهره‌گیری از مزایای چندین ماده، عملکردی بی‌نظیر ارائه می‌دهد. سیستم‌های $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{polymer}$ با ساختاری لایه‌بندی شده، سیلیکا را به عنوان یک لایه محافظ و پایدارکننده معرفی می‌کنند، درحالی که پلیمر سطحی وظیفه تأمین انتخاب‌پذیری مطلوب را بر عهده دارد. ترکیب نانوذرات مغناطیسی، مایعات یونی و MOF در این کامپوزیت‌های سه‌گانه باعث ایجاد هم‌افزایی قابل توجهی می‌شود که به طور هم‌زمان کارایی و انتخاب‌پذیری استخراج را بهبود می‌بخشد. طراحی ساختارهای Core-Shell-Shell، با کنترل دقیق ضخامت و ترکیبات هر لایه، امکان بهینه‌سازی تخصصی خواص جاذب را فراهم می‌آورد. همچنین، استفاده از تکنیک‌های پیشرفته‌ای همچون self-assembly و layer-by-layer در فرآیند سنتز، دقت بیشتری را در ایجاد ساختار نهایی در پی داشته و بهبود عملکرد کامپوزیت‌ها را تضمین می‌کند. هم‌افزایی ویژگی‌های مکمل مواد مختلف موجب غلبه بر محدودیت‌های مجزای هر جزء شده و دستیابی به کاربردهای بهینه‌تر را ممکن می‌سازد. این سیستم‌ها توانایی استخراج انتخابی آفت‌کش‌های هدف را حتی در حضور غلظت‌های بالای ترکیبات مزاحم به خوبی نشان داده‌اند.

جدول ۱ خلاصه یافته‌ها

ردیف	عنوان بخش	خلاصه یافته	منبع
1	ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی نانوذرات مغناطیسی	نانوذرات مغناطیسی (مانند Fe_3O_4 و $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) دارای ابرپارامغناطیسم، نسبت سطح به حجم بالا، پایداری شیمیایی و قابلیت اصلاح سطح هستند که آنها را برای استخراج مناسب می‌کند.	Maya et al., 2017
2	اصول تکنیک MSPE	MSPE با استفاده از نانوذرات مغناطیسی، مزایایی مانند کاهش زمان و حلال، افزایش کارایی و امکان بازیافت جاذب را فراهم می‌کند.	Ibrahim et al., 2016
3	مکانیسم‌های جذب آفت‌کش‌ها	OPPs از طریق برهمکنش‌های هیدروفوبیک، $\pi-\pi$ ، هیدروژنی و الکترواستاتیک با سطح جاذب تعامل می‌کنند.	Chen & Yang, 2024

4	چالش‌های تجزیه ای	وجود ترکیبات مداخله‌گر، غلظت پایین آنالیت و پیچیدگی ماتریس‌ها، نیاز به روش‌های پیشرفته‌تری مانند MSPE را ایجاد می‌کند.	Chen & Yang, 2024
5	مزیت‌های عملیاتی و اقتصادی MSPE	MSPE زمان استخراج را کاهش داده، هزینه‌ها را پایین می‌آورد و قابلیت بازیافت جاذب را فراهم می‌کند.	Maddah & Shamsi, 2012
6	کاربرد مایعات یونی در اصلاح نانوذرات	مایعات یونی با تنظیم هیدروفوبیسیت و قطبیت، انتخاب‌پذیری و کارایی استخراج را بهبود می‌دهند.	Yin et al., 2021
7	MOFs و کامپوزیت‌های مغناطیسی	MOFs با سطح ویژه بالا و تنوع ساختاری، امکان طراحی جاذب‌های انتخابی را فراهم کرده و با Fe_3O_4 ترکیب می‌شوند.	Ibrahim et al., 2015
8	COFs و کاربردهای تجزیه ای	COFs با پایداری شیمیایی بالا و قابلیت طراحی ساختاری، در سیستم‌های $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{COF}$ کاربرد یافته و انتخاب‌پذیری بالایی ایجاد می‌کنند.	Nodeh et al., 2017
9	نانومواد کربنی مغناطیسی	موادی مانند گرافن و نانولوله‌های کربنی با سطح ویژه بالا و تعاملات $\pi-\pi$ ، کارایی بالایی در استخراج OPPs دارند.	Chen & Yang, 2024
10	سیستم‌های چندعاملی و کامپوزیت‌های هیبریدی	ترکیب MOF، مایع یونی و نانوذرات مغناطیسی در کامپوزیت‌های هیبریدی، سینرژی در افزایش انتخاب‌پذیری و کارایی استخراج ایجاد می‌کند.	Hejji et al., 2023
11	شناسایی نانو ذرات مغناطیسی	نانوذرات مغناطیسی با استفاده از XRD, TEM, SEM, FT-IR شناسایی شدند.	Khaledyan et.al, 2018
12	متغیرهای بررسی شده	متغیرهای متعددی مانند pH، مقدار جاذب و زمان تماس مورد بررسی قرار گرفتند.	Alizadeh et.al, 2022

نتیجه‌گیری

در سال‌های اخیر، استفاده از نانوذرات مغناطیسی اصلاح‌شده در زمینه استخراج انتخابی آفت‌کش‌های ارگانوفسفر به یکی از رویکردهای پیشرو در آماده‌سازی نمونه برای آنالیزهای شیمیایی تبدیل شده است. با توجه به خواص منحصر به فرد این نانومواد از قبیل ابرپارامغناطیسی بودن، نسبت سطح به حجم بالا، واکنش‌پذیری سطحی قابل توجه و قابلیت جداسازی آسان با اعمال میدان مغناطیسی، این ذرات به عنوان جاذب‌های بسیار کارآمد در روش‌های استخراج فاز جامد مغناطیسی (MSPE) مورد استفاده قرار گرفته‌اند. این روش‌ها باعث بهبود قابل توجه در کارایی استخراج، کاهش زمان آنالیز، کاهش مصرف حلال‌های آلی و همچنین افزایش دقت و حساسیت آنالیز نهایی شده‌اند. این تحولات اهمیت ویژه‌ای در تعیین باقیمانده آفت‌کش‌ها در ماتریس‌های پیچیده‌ای مانند محصولات کشاورزی، آب و خاک دارد.

اصلاح سطح نانوذرات مغناطیسی با استفاده از مواد مختلفی مانند مایعات یونی، پلیمرها، لیگاند‌های عاملی، ساختارهای MOF و COF، نقش مهمی در افزایش انتخاب‌پذیری و ظرفیت جذب این جاذب‌ها داشته است. استفاده از مایعات یونی به عنوان لیگاند سطحی، امکان تنظیم خواص فیزیکوشیمیایی سطح نانوذرات را فراهم کرده و این امکان را فراهم می‌کند که جاذب‌های طراحی‌شده قادر به استخراج انتخابی انواع مختلف آفت‌کش‌های ارگانوفسفر باشند. همچنین، ساختارهای متخلخل مانند MOF و COF با فراهم کردن سطح ویژه بالا و قابلیت تعامل با آنالیت‌ها از طریق مکانیسم‌های مختلف، کارایی استخراج را به طور قابل توجهی افزایش داده‌اند. تلفیق این مواد با نانوذرات مغناطیسی، ایجاد کامپوزیت‌های هیبریدی چندعاملی را ممکن کرده که در مقابل شرایط محیطی مقاوم هستند و قابلیت استفاده مجدد را دارا می‌باشند.

روش MSPE به دلیل سادگی، کاهش زمان و مصرف حلال، امکان اتوماسیون و انعطاف‌پذیری در انجام عملیات استخراج، به یکی از روش‌های محبوب در آزمایشگاه‌های تجزیه ای تبدیل شده است. این روش با ترکیب با تکنیک‌های آنالیزی مانند کروماتوگرافی گازی-طیف‌سنجی جرمی (GC-MS)، LC-MS/MS و HPLC، قابلیت استخراج همزمان چندین آفت‌کش را فراهم کرده و دقت و حساسیت لازم برای شناسایی غلظت‌های بسیار پایین این ترکیبات را فراهم می‌کند. این موضوع به ویژه در زمینه

کنترل کیفیت محصولات کشاورزی و محیط زیست بسیار حائز اهمیت است. این روش‌ها امکان تجزیه و آنالیز دقیق و سریع را در مقیاس‌های صنعتی و آزمایشگاهی فراهم کرده و هزینه‌های آنالیز را به طور قابل توجهی کاهش می‌دهند.

با وجود تمامی دستاوردهای موجود، هنوز چالش‌هایی در زمینه استفاده از نانوذرات مغناطیسی در استخراج آفت‌کش‌ها وجود دارد. این چالش‌ها شامل کنترل دقیق اندازه و توزیع اندازه نانوذرات، بهینه‌سازی شرایط استخراج برای ماتریس‌های بسیار پیچیده، افزایش پایداری بلندمدت جاذب‌ها و توسعه روش‌های سنتز سبز و اقتصادی است. همچنین، نیاز به استانداردسازی روش‌های استخراج و اعتبارسنجی آن‌ها برای استفاده در آزمایشگاه‌های معمول، امری ضروری است. در آینده، توسعه سیستم‌های هوشمندانه‌تر، افزایش قابلیت بازیافت و استفاده مجدد جاذب‌ها و کاهش بیشتر تأثیرات زیست‌محیطی این فرآیندها از اولویت‌های اصلی تحقیقاتی خواهد بود.

در نهایت، کاربرد نانوذرات مغناطیسی اصلاح‌شده در استخراج آفت‌کش‌های ارگانوفسفر، یکی از حوزه‌های داغ در علم آماده‌سازی نمونه و شیمی تجزیه محسوب می‌شود. با توجه به اهمیت شناسایی و تعیین باقیمانده این ترکیبات در محیط زیست و مواد غذایی، استفاده از روش‌های نوین استخراج با بهره‌گیری از نانوتکنولوژی، نقش برجسته‌ای در پیشرفت علم آنالیز شیمیایی ایفا کرده است. ادامه تحقیقات در زمینه بهینه‌سازی خواص جاذب‌ها، توسعه سیستم‌های چندعملکردی و ارتقاء عملکرد تکنیک MSPE، زمینه را برای کاربردهای گسترده‌تر و دقیق‌تر در آینده فراهم خواهد کرد.

منابع

- [1] Alizadeh, K., et al. (2018). "Synthesis and application of amin-modified Fe₃O₄@ MCM-41 core-shell magnetic mesoporous for effective removal of pb²⁺ ions from aqueous solutions and optimization with response surface methodology." *Journal of Water and Environmental Nanotechnology* **3**(3): 243-253.
- [2] Alizadeh, K., et al. (2022). "Novel modified magnetic mesoporous silica for rapid and efficient removal of methylene blue dye from aqueous media." *Journal of Applied Organometallic Chemistry* **2**(4): 198-208.
- [3] Chen, D., et al. (2021). "Enhanced extraction of organophosphorus pesticides from fruit juices using magnetic effervescent tablets composed of the NiFe₂O₄@SiO₂@PANI-IL nanocomposites." *RSC Advances* **11**(3): 1668-1678.
- [4] Chen, L. X. and F. Q. Yang (2024). "Applications of magnetic solid-phase extraction in the sample preparation of natural product analysis (2020–2023)." *Journal of Separation Science* **47**(11): 2400082.
- [5] González, A., et al. (2017). "In-syringe dispersive μ -SPE of estrogens using magnetic carbon microparticles obtained from zeolitic imidazolate frameworks." *Analytical and bioanalytical chemistry* **409**(1): 225-234.
- [6] Hejji, L., et al. (2023). "Fe₃O₄@ UiO-66-NH₂ based on magnetic solid phase extraction for determination of organic UV filters in environmental water samples." *Chemosphere* **341**: 140090.
- [7] Ibrahim, W. A. W., et al. (2016). "Graphene-based materials as solid phase extraction sorbent for trace metal ions, organic compounds, and biological sample preparation." *Critical reviews in analytical chemistry* **46**(4): 267-283.
- [8] Khaledyan, E., et al. (2018). Synthesis of Magnetic Nanocomposite Core–Shell Fe₃O₄@MCM-41-NH₂ and its Application for Removal of Congo Red from Aqueous Solutions, *Iranian Journal of Science and Technology, Transactions A: Science* **4**: 1-11.
- [9] Nodeh, H. R., et al. (2017). "New magnetic graphene-based inorganic–organic sol-gel hybrid nanocomposite for simultaneous analysis of polar and non-polar organophosphorus pesticides from water samples using solid-phase extraction." *Chemosphere* **166**: 21-30.

- [10] Wan Ibrahim, W. A., et al. (2015). "Magnetic solid-phase extraction based on modified ferum oxides for enrichment, preconcentration, and isolation of pesticides and selected pollutants." *Critical reviews in analytical chemistry* **45**(3): 270-287.
- [11] Yin, F., et al. (2021). "Quantitation of uridine and L-dihydroorotic acid in human plasma by LC-MS/MS using a surrogate matrix approach." *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* **192**: 113669.