

مروری بر کاربرد غشاهای متخلخل پلیمری به عنوان بستر جامد در فرایندهای ریز استخراج

زهرا منصور لکوریج، میلاد غنی*

مازندران، بابلسر، دانشگاه مازندران، دانشکده شیمی، گروه شیمی تجزیه

چکیده ...

غشاهای پلیمری متخلخل به عنوان ماده‌ای چندمنظوره و کارآمد برای فرایندهای ریزاستخراج شناخته شده‌اند. این غشاها در فرایندهای تجزیه‌ای، هم به عنوان پشتیبان جامد و هم به عنوان محیط محافظ برای بهبود آماده‌سازی نمونه استفاده می‌شوند. انواع غشا از نظر ساختار و اندازه حفره‌ها به غشاهای متخلخل، غیرمتخلخل و حامل تقسیم می‌شوند. غشاهای متخلخل با تمیز دادن ذرات مختلف بر حسب اندازه‌شان می‌توانند باعث جداسازی اجزای مخلوط شوند. اندازه حفره‌ها و منافذ موجود در این نوع غشاها عاملی است که باعث تنوع آن‌ها شده، هر یک را برای جداسازی مولکول‌هایی مشخص مناسب می‌کند. غشاهای پلیمری متخلخل به دلیل مساحت سطح بزرگ و اندازه منافذ قابل کنترل، مزایای منحصر به فردی در روش‌های ریزاستخراج ارائه می‌دهند که اثر مزاحمت‌های ناشی از حضور مواد مختلف در بافت نمونه‌های پیچیده را حذف کرده، انتخاب‌پذیری را بهبود می‌بخشند. این مقاله به جنبه‌های کلیدی کاربرد غشاهای پلیمری متخلخل در ریزاستخراج فاز مایع و جامد می‌پردازد و چالش‌ها و پیشرفت‌های آن را در تجزیه شیمیایی نمونه‌های غذایی، زیستی و محیطی بررسی می‌کند. ارزیابی سبب‌بودن روش‌های استفاده‌شده برای سنتز آن‌ها و همچنین حلال‌های به کار رفته، از مواردی است که در غشاهای پلیمری متخلخل مورد بررسی قرار می‌گیرد.

واژه‌های کلیدی:

غشاهای پلیمری،
ریزاستخراج فاز جامد،
ریزاستخراج فاز مایع

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

m.ghani@umz.ac.ir

۱ مقدمه

انتقال مواد را بین دو بخش تنظیم می‌کند. انتقال غیرفعال توسط غشاهای، از طریق فرایند انتشار اتفاق می‌افتد و توسط اختلاف پتانسیل شیمیایی به دلیل غلظت، فشار یا تغییرات میدان الکتریکی هدایت می‌شود. از این رو، دو نوع غشا وجود دارد: غشاهای غیرمتخلخل که در ساختار خود منفذی ندارند و غشاهای متخلخل که دارای منافذ هستند [۴]. انتخاب غشای متخلخل پلیمری برای کار تجزیه‌ای، به دلیل تنوع زیاد غشاهای موجود با ویژگی‌های خاص بسیار مهم است. علاوه بر پایداری شیمیایی و مکانیکی و خواص نفوذپذیری مورد نظر، غشا باید تمایل پایینی به مولکول‌های جدا شده داشته باشد تا نفوذ گونه‌ها را تقویت کند. لازم است که به‌طور مختصر به پارامترهای کلیدی که بر ویژگی‌ها و عملکرد غشاهای تأثیر می‌گذارند و همچنین خواص پلیمرها و روش‌های تولید غشاهای پرداخته شود. همچنین از آنجایی که امروزه به پایداری فرایندهای مورد استفاده در فناوری شیمیایی بیشتر توجه می‌شود، ارزیابی سبب‌بودن تولید غشا نیز باید در نظر گرفته شود [۵].

۲-۱ ویژگی‌های غشای متخلخل

شکل‌شناسی غشا، مانند اندازه منافذ و پراکندگی منافذ، از عوامل مهمی هستند که تعیین‌کننده‌ی کاربردهای غشاهای هستند. اندازه‌ی حفره، عامل مهمی است که بر انتقال انتخابی مولکول‌ها از طریق غشا تأثیر می‌گذارد. این نکته، به قطر یا ابعاد منافذ درون ماده مربوط می‌شود. کنترل اندازه منافذ در دستیابی به استخراج انتخابی گونه‌های هدف، در حالی که ترکیبات مزاحم را حذف می‌کنند ضروری است [۶]. اگر غشا دارای پراکندگی منافذ تقریباً یکنواخت در کل غشا باشد، آن را غشای متقارن و اگر دارای پراکندگی منافذ به‌صورت پراکنده باشد، غشای نامتقارن نامیده می‌شود. ضخامت، عاملی کلیدی در فرایندهای غشایی است. زیرا بر انتخاب‌پذیری غشا و مقاومت آن در برابر جریان تأثیر می‌گذارد و نشان‌دهنده فاصله بین دو سطح (بالا و پایین) غشا است [۷].

۲-۱-۱ عوامل عملکرد و پایداری

به‌طور کلی، غشاهای متخلخل به‌عنوان بستر مکانیکی و به‌منظور تثبیت اجزای مایع به کار می‌روند و باید از نظر شیمیایی و حرارتی بی‌اثر باشند تا در طول استفاده، دچار آسیب و تخریب نشوند. پایداری شیمیایی به توانایی غشا در حفظ ساختار و خواص خود در مواجهه با مواد شیمیایی یا محیط‌های شیمیایی و پایداری حرارتی به توانایی غشا در تحمل نوسانات دما بدون تخریب شدن اشاره دارد. همچنین، ویژگی‌های سطحی غشا در

میکروپلاستیک‌ها غشاهای جایگاه مهمی در فناوری شیمیایی پیدا کرده‌اند و در زمینه‌های متنوعی از جمله تیخیر، صافش، استخراج و غیره به کار می‌روند. در تجزیه شیمیایی، خواص غشاهای، استفاده از آن‌ها به‌عنوان ماده‌ای برای جداسازی بر مبنای اندازه را تسهیل می‌کند تا مولکول‌های بزرگ که در تعیین گونه‌ی هدف اختلال ایجاد می‌کنند، حذف شوند. جداسازی با غشاهای می‌تواند در دماهای پایین و با مصرف انرژی کم‌تر نسبت به سایر روش‌های جداسازی حرارتی انجام شود. علاوه بر این، غشاهای اجازه می‌دهند که فرایندهای جداسازی و پیش‌تخلیظ به‌طور هم‌زمان انجام شوند [۱]. همچنین، در برخی موارد، به‌منظور بهبود انتخاب‌پذیری و حساسیت تجزیه‌ای، استخراج مجدد انجام می‌شود. از سوی دیگر، استفاده از غشاهای در آماده‌سازی نمونه، باعث شده که به سانتریفیوژ یا صافش قبل از آزمون، نیازی وجود نداشته باشد. به‌علت وجود طیف وسیعی از مواد غشایی با مورفولوژی‌های مختلف، خواص و ساختارهای فردی، روش‌های ریزاستخراج مبتنی بر غشا برای تعیین گونه‌های هدف با خواص مختلف در نمونه‌های صنعتی، محیطی، زیستی یا غذایی گسترش یافته‌اند. مفهوم شیمی سبز، توسعه غشاهای مبتنی بر ترکیبات طبیعی مانند آگارز و کیتوسان را بهبود می‌بخشد که منجر به تولید غشاهای و بهبود پایداری تجزیه‌ای آن‌ها می‌شود [۲]. با این حال، تا امروز به‌طور معمول مواد پلیمری برای ساخت غشاهای استفاده می‌شوند، زیرا تعداد زیادی از پلیمرها در دسترس هستند. بنابراین، می‌توان پلیمر مناسبی برای جداسازی انتخاب کرد. هدف اصلی این مقاله، بررسی کاربرد غشاهای متخلخل پلیمری در ریزاستخراج فاز مایع و جامد است. حالت‌های غشا (دو یا سه فازی)، پیکربندی‌ها (غشاهای ورقه‌ای، الیاف توخالی و غشاهای کیسه‌ای) و روش‌هایی برای تسریع فرایند از جمله ریزاستخراج الکتروغشایی (EME) و ریزاستخراج فاز مایع غشای هم‌زن (Stir Membrane Liquid Phase Microextraction) نیز مورد بررسی قرار می‌گیرند. یکی دیگر از موضوعات مورد بحث، کاربرد روش‌های ریزاستخراج مبتنی بر غشا در تجزیه و تحلیل نمونه‌های محیطی، غذایی و زیستی است. در نهایت، مزایا و معایب غشاهای متخلخل پلیمری به‌طور انتقادی ارزیابی می‌شوند [۳].

۲ غشای متخلخل پلیمری: اصول کلی، ویژگی، سنتز و ارزیابی سبب‌بودن آن‌ها

به‌طور کلی، غشا را می‌توان به‌عنوان فاز میانی بین دو فاز مجاور در نظر گرفت که به‌عنوان مانع انتخاب‌پذیر عمل می‌کند و

چرخش مذاب و کشش سرد، فرایندی است که شامل دو مرحله اصلی است: ابتدا رزین پلیمری ذوب شده و سپس در مرحله بعدی جداسازی از طریق نخریسی برای تشکیل لیاف انجام می‌شود که به سرعت سرد شده تا به جامد تبدیل شوند. برقریسی روشی برای تولید مواد مبتنی بر پلیمر است که در آن محلول پلیمری یا مذاب از طریق افشانک یا سوزن ظریف در حالی که در میدان الکتریکی بین افشانک و سطح جمع‌کننده قرار می‌گیرد، اعمال می‌شود. در ادامه مسیر، فیلم یا غشای پلیمری تحت تابش قرار می‌گیرد تا با استفاده از تابش با انرژی بالا، مسیرهایی را ایجاد کند. تف‌جوشی یا سینترینگ فرایندی است که در آن ذرات جامد هنگامی که در معرض دماهای بالا، زیر نقطه ذوب خود قرار می‌گیرند، توسط انتشار اتمی با یکدیگر پیوند برقرار می‌کنند. در قالب‌گیری نرم، ماده، معمولاً پلیمر یا بستر نرم، بر روی سطح قالب با فشار کنترل‌شده فشرده می‌شود. با وارد کردن فشار، ماده با ویژگی‌های قالب تطبیق می‌یابد و الگو یا ساختار خاص خود را می‌گیرد. از قالب‌گیری میکرو یا برای جداسازی فاز از فرایند جداسازی فازی پلیمرها برای تولید ریز ساختارهای پیچیده استفاده می‌شود. کاربرد روش‌های چاپ سه‌بعدی در ساخت غشاهای پلیمری متخلخل شامل استفاده از روش‌های افزایش تولید برای ساخت سازه‌های متناسب با تخلخل کنترل‌شده است. از طریق روش‌هایی مانند مدل‌سازی رسوب ذوب‌شده، لیتوگرافی فضاویژه و چاپ سه‌بعدی، امکان رسوب‌گذاری لایه‌به‌لایه مواد پلیمری و در نتیجه ایجاد ساختارهای متخلخل پیچیده و قابل تنظیم امکان‌پذیر می‌شود [۱۱].

۲-۳ پلیمرهای مورد استفاده برای سنتز غشا

انواع مختلفی از غشاهای پلیمری متخلخل در فرایندهای تجزیه‌ای مورد استفاده قرار می‌گیرند. در بررسی‌های انجام‌شده چندین ماده پلیمری مورد استفاده برای ساخت غشا را مورد بحث قرار خواهیم داد. یکی از مواد پلیمری که در ساخت غشاها استفاده می‌شود، PP است. PP در دو نوع وجود دارد: پلیمر آمورف خالص (آتاکتیک) و نیمه‌بلوری (آتاکتیک، ایزوتاکتیک یا سیندیوتاکتیک). PP ایزوتاکتیک مقاومت فوق‌العاده‌ای در حلال نشان می‌دهد و در دمای بالای ۸۰ درجه سانتی‌گراد، می‌توان آن را در حلال‌هایی مانند ۲،۱،۴-تری‌کلروبنزن، هیدروکربن‌های هالوژن‌دار، کتون‌های آلیفاتیک و زایلن حل کرد. همان‌طور که گفته شد، روش‌های مختلفی برای تولید مواد پلیمری استفاده می‌شود. PVDF پلیمر فلئوئوردار گرمانرمی با درجه تبلور نسبتاً بالایی است. در مقایسه با سایر

انتخاب حلال استخراج مؤثر است [۸]. برای غشاهای متخلخل آب‌گریز، می‌توان از حلال‌های آلی غیرقطبی استفاده کرد. در غیر این صورت، باید از غشاهای آب‌دوست برای اطمینان از سازگاری با حلال‌های آب‌دوست استفاده شود. کیتوسان، استات سلولز و غشاهای سلولزی بازسازی‌شده برای جداسازی ترکیبات یونی یا قطبی از محلول‌های آبی و آلی بسیار مناسب هستند. در مقابل، غشاهای آب‌گریز مانند پلی‌تترافلوروئوتیلن (PTFE)، پلی‌پروپیلن (PP) یا پلی‌وینیلیدین‌فلوراید (PVDF) در شرایطی که حلال‌های غیرقطبی وجود دارند، استفاده می‌شوند. استفاده از غشاهایی که تغییر آن‌ها آسان است و شامل جنبه‌هایی مانند انعطاف‌پذیری، استحکام یا سهولت در خم شدن هستند، انجام آزمایش را تسهیل می‌کنند. به گونه‌ای که در طول فرایند استخراج، عملکرد خوبی خواهند داشت. توانایی تثبیت غشا با گرما، ادغام آن را با سایر مواد در روش‌های آزمایشی به ویژه زمانی که غشا باید به ساختارها یا دستگاه‌های پشتیبان متصل شود، تسهیل می‌کند [۹].

۲-۲ ساخت غشای متخلخل پلیمری

غشاهای پلیمری معمولاً به دو روش تولید می‌شوند: یک روش شامل واکنش‌های شیمیایی مانند پلیمری‌شدن یا عامل‌دار شدن است، در حالی که در روش غیرشیمیایی، پلیمرها در حلال‌های آلی حل می‌شوند و سپس از طریق ریختن محلول و معکوس‌سازی فاز/تبخیر حلال تولید می‌شوند. جداسازی فاز ناشی از حلال، روشی است که به‌عنوان فاز معکوس مرطوب شناخته می‌شود [۱۰]. در این حالت، فیلمی از محلول پلیمری در ظرف غیر حلال، غوطه‌ور می‌شود که جداسازی فاز فیلم به فاز غنی از پلیمر - که به‌عنوان ماتریس غشا عمل می‌کند و فاز عاری از پلیمر که باعث تشکیل منافذ غشا می‌شود را در پی دارد. در جداسازی فاز ناشی از بخار، وارد کردن بخار به محلول پلیمری منجر به جداسازی فاز می‌شود. وقتی که بخار اضافه شود، تعادل بین حلال و غیرحلال را تغییر می‌دهد و در نتیجه جداسازی فاز و تبخیر حلال منجر به تشکیل ساختار متخلخل می‌شود. جداسازی فاز القاشده با حرارت به تغییرات دما برای ایجاد جداسازی فاز در محلول پلیمری متکی است. با تنظیم دما، حلالیت پلیمر در حلال تغییر می‌کند و منجر به جداسازی فاز و تشکیل ساختار متخلخل می‌شود. در جداسازی فاز القاشده با تبخیر حلال، حلال در محلول پلیمری تبخیر شده و جداسازی فاز صورت می‌گیرد. هنگامی که حلال تبخیر می‌شود، جداسازی فاز شروع شده و موجب می‌شود که پلیمر، ساختار متخلخلی را تشکیل دهد.

جهانی کمک می‌کند. در سال‌های اخیر، انواع مختلفی از این حلال‌های سازگار با محیط‌زیست روی کار آمده است، که از بین آن‌ها می‌توان دی‌متیل سولفوکسید (DMSO)، دی‌متیل ایزوسورباید (DMI) و همچنین حلال اوتکتیک عمیق (DES) را نام برد [۱۴]. استفاده از حلال‌های سبز گزینه جالبی برای بهبود پایداری به شمار می‌رود. با این حال، نگرانی مهم که هنوز به آن پرداخته نشده است، شامل پیامدهای زیست‌محیطی مرتبط با تولید این حلال‌ها است. از سوی دیگر، خصوصیات غشاهای پلیمری متخلخل باید در نظر گرفته شوند، زیرا این غشا می‌تواند به‌عنوان ماده پشتیبان یا محافظ عمل کند که نه تنها بر جداسازی نمونه‌ها تأثیر می‌گذارد، بلکه بر قابلیت تکرارپذیری تجزیه شیمیایی به‌طور کلی نیز تأثیر دارد. ارزیابی سبزی بودن تولید غشاهای پلیمری متخلخل بر اهمیت پایداری در انتخاب مواد و فرایندها تأکید می‌کند [۱۵].

۳ ریزاستخراج فاز مایع مبتنی بر غشای متخلخل پلیمری

آماده‌سازی نمونه با ریزاستخراج فاز مایع مبتنی بر غشا، گزینه‌ای امیدوارکننده برای کوچک‌سازی آزمون شیمیایی، جداسازی و پیش‌تغلیظ گونه‌ها و همچنین حذف اثرات بافت نمونه است. در این روش، حلال آلی در منافذ غشای متخلخل پلیمری تثبیت می‌شود. غشا به‌عنوان ماده پشتیبان نقش فعالی در فرایند جداسازی بازی نمی‌کند، اما به‌عنوان تکیه‌گاه ساختاری برای حلال آلی مورد استفاده به‌عنوان فاز استخراج‌کننده عمل می‌کند. با این حال، غشا همچنین توانایی جداسازی مولکول‌های زیستی بزرگ موجود در بافت نمونه، مانند پروتئین‌ها را بر اساس اندازه فراهم می‌کند. در هر موردی که غشا با حلال آلی آغشته شده باشد، به آن غشای مایع پشتیبانی شده (SLM) گفته می‌شود. حلال آلی در SLM توسط نیروهای موینه در منافذ غشای متخلخل آب‌گریز (بستر جامد) نگه‌داری می‌شود، در حالی که خواص انتقال غشا توسط خواص حلال آلی خاص تعیین می‌شود. در MB-LPME، غشاها می‌توانند در دو حالت مختلف دو فازی و سه‌فازی بسته به تعداد فازهای درگیر استفاده شوند (شکل ۱) [۱۶].

۳-۱ حالت‌ها و پیکربندی‌های ریزاستخراج فاز مایع مبتنی

بر غشا

حالت دو فازی، استخراج مایع-مایع غشای متخلخل نیز نامیده می‌شود و شامل استفاده از غشای آب‌گریز متخلخل آغشته به حلال استخراج آب‌گریز است و به‌عنوان SLM عمل می‌کند. این غشا دو فاز دهنده (فاز آبی) و پذیرنده (فاز آلی) را از هم

پلیمرهای تجاری موجود، PVDF برخی خواص منحصربه‌فرد از جمله مقاومت مکانیکی برتر، پایداری حرارتی، مقاومت شیمیایی و ویژگی‌های آب‌گریز را نشان می‌دهد. PVDF در برخی از حلال‌های رایج مانند N,N-دی‌متیل‌استامید، دی‌متیل‌فرمامید و N-متیل-۲-پیرولیدون محلول است. PTFE با استحکام بالا، بی‌اثری شیمیایی و آب‌گریزی بالا شناخته می‌شود که این ویژگی‌ها به عوامل متعددی از جمله الکترون‌گاتیوی بالا، قطبش‌پذیری کم اتم فلور و شعاع واندروالس کوچک بستگی دارد [۱۲]. PTFE استاندارد، وزن مولکولی بالایی دارد که دلیل اصلی گرانبوی بسیار بالا و خاصیت منحصربه‌فرد آن در ذوب‌نشدن مواد است. همچنین، دارای ساختار بلوری منحصربه‌فرد است که جزو مقاوم‌ترین پلیمرها از نظر شیمیایی در بین گرمانرم‌ها به شمار می‌رود. علاوه بر این، PTFE خواص استثنایی مانند ویژگی‌های نوری عالی و ثابت دی‌الکتریک پایین را نشان می‌دهد. اما استحکام مکانیکی محدودی دارد. پلی‌سولفون (PS) نوعی پلیمر گرمانرم است که اغلب در ساخت غشاهای پلیمری متخلخل استفاده می‌شود. PS پایداری حرارتی خوبی دارد و آن را برای کاربردهایی که ممکن است غشا در معرض دماهای بالا قرار گیرد مناسب می‌سازد. این پلیمر، عموماً آمورف است، به این معنی که فاقد ساختار بلوری منظم و تکرار شونده بوده و ذاتاً آب‌گریز است. از جمله پلیمرهایی که از منابع طبیعی برای تولید غشا به‌دست می‌آید می‌توان سلولز، کیتوسان و آگارز را نام برد [۱۳].

۲-۴ ارزیابی سبزی بودن

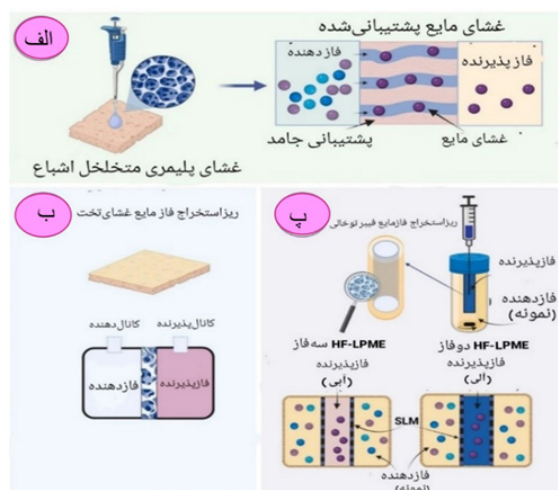
پنج راهبرد برای افزایش پایداری غشا، عمدتاً از طریق جایگزینی پلیمرهای مبتنی بر نفت غیرقابل تجزیه با جایگزین‌های مبتنی بر مواد زیست‌تخریب‌پذیر مانند پلیمرهای زیست‌تخریب‌پذیر، پیشنهاد شده‌اند. استفاده از حلال‌های دوست‌دار محیط‌زیست برای جایگزینی با حلال‌های معمولی مضر در تولید غشا که در مقررات ثبت، ارزیابی و مجوز مواد شیمیایی آمده است، حیاتی است. مرحله بعدی شامل بهینه‌سازی مراحل تولید با استفاده از روش‌های ساده‌تر مانند مخلوط کردن غشا و پوشش فیزیکی سطح، نسبت به فرایندهای شیمیایی پیچیده است. انتخاب حلال‌های سبز، جایگزین راهبردی مؤثر برای بهبود پایداری است. حلال‌های سنتی به‌علت ویژگی‌های مختلفی مانند غیر قابل تجزیه بودن، قابل اشتعال بودن، فراریت بالا، سمیت و غیرقابل تجدید بودن مضر شناخته می‌شوند. بنابراین، تقاضا سمت جایگزینی آن‌ها با حلال‌های سبز و ایمن برای محیط‌زیست رفته است که به رفع نگرانی‌ها در مورد سهم آن‌ها در گرمایش

پذیرنده استفاده می‌شوند. با این حال، در برخی موارد، متانول یا استونیتریل و همچنین DESها برای این منظور پیشنهاد شده‌اند. این حالت عمدتاً برای ترکیبات آب‌گریز اما یونیزه‌شونده استفاده می‌شود، زیرا استخراج به دلیل اختلاف pH ایجاد شده در هر دو طرف غشا انجام می‌شود. انتخاب صحیح مقدار pH فاز دهنده و پذیرنده برای تعیین گونه‌های اسیدی و بازی به خوبی در بررسی‌ها توضیح داده شده است [۱۸].

در MB-LPME، غشاها را می‌توان به‌عنوان غشای ورقه‌ای تخت (ریز استخراج فاز مایع غشای تخت، FM-LPME) یا به‌عنوان غشای لیفچه‌ای توخالی (ریز استخراج فاز مایع لیفچه‌ای توخالی، HF-LPME) پیکربندی کرد. در روش اول، غشای صاف بین محلول‌های دهنده و گیرنده و گیرنده در ماژول ساخته‌شده مخصوص قرار می‌گیرد (شکل ۱-ب). در این حالت، محلول‌های دهنده و گیرنده می‌توانند در حالت جریان از طریق مجاری U شکل یا مارپیچی قرار بگیرند. همچنین می‌توان از ماژول‌های تک‌مجاری استفاده کرد یا استخراج مستقیم را در غشای تخت انجام داد و سپس نمونه را شستشو داد. در مورد پیکربندی لیفچه‌ای توخالی، غشا به شکل مویرگ توخالی به نوک سوزن میکروسرنج متصل می‌شود (شکل ۱-پ). سپس حجم مورد نیاز حلال استخراج شده خارج شده، منافذ غشا خیس می‌شوند و در حفره مویرگ قرار می‌گیرد؛ یا غشا ابتدا آغشته می‌شود و سپس فاز آبی به لیفچه وارد می‌شود تا اختلاف pH ایجاد کند. اجرای حالت سه‌فازی این پیکربندی برای اجرای روش MB-LPME ترجیح داده می‌شود زیرا دارای ویژگی‌های مفیدی مانند خودپشتیبانی، انعطاف‌پذیری خوب و مساحت سطح بزرگ است. عملکرد روش HF-LPME معمولاً با ضریب پیش‌تغلیظ تعریف می‌شود [۱۹].

۲-۳ رویکردهای بهبود ظرفیت نمونه‌برداری

نرخ استخراج در MB-LPME به واسطه انتقال مبتنی بر انتشار محدود می‌شود که باعث کاهش سرعت استخراج و در نتیجه منجر به کاهش ظرفیت نمونه‌برداری می‌شود. آماده‌سازی نمونه معمولاً بیش از ۲۰ دقیقه طول می‌کشد. برای تسریع سرعت استخراج، دو رویکرد پیشنهاد شده است: ریز استخراج الکتروغشایی (EME) که مبتنی بر اعمال میدان الکتریکی خارجی است و ریز استخراج فاز مایع غشایی (SM-LPME) که مبتنی بر کاربرد همزن داخلی است. ایده اصلی EME در سال ۲۰۰۶ توسط پدرسن-بجرگارد و راسموسن ارائه شد و تمرکز آن بر استفاده از دو الکترود متصل به منبع تغذیه خارجی برای تولید پتانسیل الکتریکی در سراسر SLM است. نیروی محرکه



شکل ۱ ریز استخراج فاز مایع مبتنی بر غشا: غشای متخلخل پلیمری اشباع (الف). ریز استخراج فاز مایع غشایی تخت (ب) و ریز استخراج فاز مایع الیاف توخالی (پ)

جدا می‌کند. در حالت دوفازی، غشا با همان حلال آلی که فاز پذیرنده است، آغشته می‌شود. فرایند استخراج در سامانه دو فازی، از طریق توزیع گونه‌های هدف از نمونه به حلال آلی واقع در منافذ غشا و سپس انتشار از طریق غشا به فاز پذیرنده آلی انجام می‌شود. بازده استخراج نمونه به فاز پذیرنده به ضریب توزیع آن بستگی دارد. بنابراین، این حالت برای ترکیبات با ضریب توزیع زیاد در فاز آلی مناسب است. به‌طور معمول، تنها چند میکرولیتر حلال آلی برای اشباع غشا مورد استفاده قرار می‌گیرد. از آنجایی که هیچ تماس فیزیکی بین حلال آلی و نمونه آبی وجود ندارد، فاز آلی در محلول آبی پراکنده نمی‌شود. بنابراین، امولسیون تشکیل نشده و سامانه استخراج نیازی به سانتریفیوژ ندارد. حالت دوفازی عمدتاً برای استخراج ترکیبات آب‌گریز استفاده می‌شود [۱۷].

حالت سه‌فازی همچنین به‌عنوان استخراج مایع-مایع با غشای مایع پشتیبانی‌شده شناخته می‌شود و فرض می‌کند که دو فاز (دهنده و پذیرنده) توسط غشای متخلخل که با فاز حلال آلی (استخراج‌کننده) آغشته شده است، از هم جدا شده‌اند و این فازها با یکدیگر نامحلول هستند. در اینجا، فرایند استخراج با توزیع نمونه‌ها از نمونه‌ها به داخل غشای آغشته به حلال آلی و سپس با نفوذ از طریق غشا، یونیزه شده و نفوذ به محلول پذیرنده انجام می‌شود. در این حالت، نیروی محرکه برای فرایند استخراج توسط مقدار pKa نمونه و ترکیب محلول‌های دهنده و پذیرنده تعیین می‌شود. به‌طور کلی، چنین سامانه‌ای برای جداسازی ترکیباتی که قابلیت یونیزه شدن دارند، به کار می‌رود. معمولاً، محلول‌های آبی اسیدها، بازها یا محلول‌های بافر به‌عنوان فازهای

نرمال‌هگزان و غیره استفاده کرده است. حلال‌ها می‌توانند با سوانگاری مایع (LC) و سوانگاری گازی (GC) سازگار باشند و مرحله تغییر حلال را با خشک کردن و بازسازی حذف کنند. با این حال، حلال‌های مورد استفاده در حالت دو فازی به‌عنوان فاز پذیرنده معمولاً غیر قطبی هستند که با GC سازگار هستند، در حالی که حلال‌هایی که به‌عنوان فاز پذیرنده در حالت سه‌فازی استفاده می‌شوند معمولاً آبی هستند و با LC سازگارتر هستند. برای بهبود فرایند استخراج، قدرت یونی را می‌توان با افزودن الکترولیت‌ها افزایش داد. pH نیز عاملی حیاتی است که باید دقیقاً در حالت سه‌فازی MB-LPME و در طول ریزاستخراج الکتروغشایی کنترل شود [۲۱].

۴ غشای متخلخل پلیمری به‌عنوان ماده محافظ

غشای متخلخل می‌تواند به‌عنوان ماده محافظ برای جذب یا نمونه استفاده شود. در این حالت، غشای متخلخل نیز به‌عنوان مانع در فرایند استخراج شرکت می‌کند، اما نیازی به آغشته کردن غشا با حلال‌های آلی نیست. در مقایسه با استخراج فاز مایع، متداول‌ترین پیکربندی، غشای کیسه‌ای شکل است. شروع استفاده از کیسه‌های غشایی برای اهداف استخراج به سال ۲۰۰۶ برمی‌گردد که بشیر و همکاران این مفهوم را معرفی کردند و تهیه کیسه‌ای متشکل از غشای PP متخلخل را توصیف کردند که با چند میکروگرم جذب پر شده و در نمونه لجن فاضلاب غوطه‌ور شد تا سموم ارگانوفسفره استخراج شوند. توسعه غشاهای کیسه‌ای شکل نشان می‌دهد که می‌توان مقادیر کمی از نمونه‌ها را به جای جذب‌ها در چنین کیسه‌ای قرار داد. کیسه را می‌توان در حلال یا محلول غوطه‌ور کرد تا امکان استخراج گونه‌ها فراهم شود. حالت ممکن دیگر غشای مخروطی شکل است که در آن فقط بالای غشا نیاز به آب‌بندی دارد [۲۲].

۴-۱ ریزاستخراج فاز جامد محافظت‌شده با غشای متخلخل

ریزاستخراج فاز جامد محافظت‌شده با غشا (μ -SPE) بر اساس قرارگیری مقدار بسیار کمی جذب (چند میلی‌گرم) در غشای متخلخل است که لبه‌های آن برای تولید کیسه μ -SPE با حرارت مهر و موم شده است (شکل ۲-الف). این نوع آماده‌سازی نمونه برای بافت‌های بسیار پیچیده یا نمونه‌هایی که حاوی مولکول‌هایی هستند که بر کارایی فرایند استخراج تأثیر می‌گذارند، مناسب است. μ -SPE برای اولین بار به‌عنوان جایگزینی برای SPE چندمرحله‌ای معرفی شد. به‌طور کلی کیسه حاوی جذب پس از مهر و موم شدن در حلال مناسب تحت فراصوت شسته و آماده می‌شود. سپس می‌توان آن را تا استفاده بعدی در همان حلال

در این روش ولتاژ اعمالی به الکترودها است. برای تولید میدان الکتریکی، یک الکتروده در فاز دهنده و دیگری در فاز گیرنده قرار می‌گیرد که جهت و بزرگی میدان الکتریکی بر گزینش پذیری استخراج تأثیر می‌گذارد. در این حالت، گونه‌های بازی و اسیدی به‌صورت یونی از محلول دهنده به محلول گیرنده از طریق SLM استخراج می‌شوند. این فرایند شامل ایجاد میدان الکتریکی و تقسیم الکترون‌ها بوده که در نتیجه با مهاجرت آن‌ها مولکول‌های گونه‌های مورد نظر باردار می‌شوند. عامل کلیدی در اینجا pH محلول دهنده و پذیرنده است، زیرا بر وضعیت تفکیک گونه و در نتیجه توانایی آن برای استخراج به محلول پذیرنده تأثیر می‌گذارد. عوامل دیگری که بر گزینش پذیری فرایند استخراج تأثیر می‌گذارند، جهت میدان الکتریکی، بزرگی میدان الکتریکی، ترکیب شیمیایی و مورفولوژی غشا و حلال آلی مورد استفاده برای اشباع غشا است. سرعت استخراج می‌تواند با استفاده از دستگاه هم‌زن تسهیل شود. SM-LPME روشی است که در گروه تحقیقاتی والکارسل در سال ۲۰۱۱ پیشنهاد شد و مزایای ریزاستخراج فاز مایع و هم‌زدن را در یک دستگاه ترکیب می‌کند و امکان جداسازی و پیش‌تغلیظ گونه‌ها را به روشی ساده و کارآمد فراهم می‌آورد. استخراج گونه‌ها و چرخش غشا در محلول نمونه حجیم توسط استخراج ویژه انجام می‌شود که دارای محفظه داخلی برای فاز پذیرنده و هم‌زن، معمولاً میله‌ای فلزی است که دستگاه را تحت تأثیر میدان مغناطیسی خارجی به حرکت در می‌آورد. انتقال جرم گونه‌ها از فاز دهنده به فاز پذیرنده توسط انتشار غیرفعال هدایت می‌شود. علاوه بر این، SM-LPME برای تحلیل نمونه‌های جامد نیز استفاده شده است. در این حالت، فاز دهنده با حلال آلی مناسب پر می‌شود که در آن نمونه جامد پراکنده شده و محلول آبی مناسب به‌عنوان فاز پذیرنده به کار می‌رود. همچنین، تحریک الکتروشیمیایی با ولتاژ پایین در SM-LPME برای بهبود جداسازی گونه‌ی هدف اعمال شده است [۲۰].

غشاهای متخلخل پلیمری پتانسیل زیادی برای استخراج فاز مایع دارند. مهمترین عواملی که برای ایجاد جداسازی موثر گونه‌ی هدف باید در نظر گرفته شوند، خواص غشا و نوع حلال مورد استفاده برای تشکیل SLM است. از یک طرف، اندازه منافذ غشا، اثر بافت را از بین می‌برد. از طرف دیگر، بر حجم حلالی که می‌تواند برای آغشته کردن غشا استفاده شود، تأثیر می‌گذارد. نوع حلال تأثیر عمده‌ای بر توزیع گونه‌ها دارد. بنابراین ترجیح داده می‌شود از حلالی استفاده شود که گونه‌ها دارای ضریب توزیع بالایی باشند. تاکنون، MB-LPME از ۱-اکتانول، سیکلو هگزان، تولوئن و ۲-نیتروفنیل اکتیل‌تر،

مس (II) ایزونیکوتینات، کربن فعال، اکسیدگرافن، یا پلی (متاکریلیک اسیداتیلن گلیکول دی متاکریلات)، C18 معمولی، نانولوله‌های کربنی چندجداره و همچنین مواد جاذب سل-ژل به‌عنوان جاذب طبیعی، در کیسه/پاکت غشایی متخلخل محصور شده‌اند. غشای مورد استفاده در μ -SPE باید مقاومت شیمیایی خوبی نسبت به بافت نمونه و محیط حلال داشته باشد و انعطاف‌پذیر باشد، زیرا سختی غشا در طول استخراج یا جذب می‌تواند منجر به شکستگی شود. به این دلایل، غشاهای PP بیشتر در μ -SPE مورد استفاده قرار می‌گیرند [24].

۴-۲ نمونه‌های پر شده با غشای متخلخل

روش نمونه‌های پر شده با غشای متخلخل (PMS) به‌عنوان حالت اصلاح‌شده μ -SPE توسعه داده شده است و استخراج مستقیم نمونه‌ها از نمونه‌های جامد (خاک) به حلال انتخابی را بیان می‌کند. در این روش، جاذب در داخل کیسه غشایی محصور نمی‌شود و اصطلاح μ -SPE را نامناسب می‌کند که بعداً به اختصار UASE-PMS (استخراج نمونه‌های پر شده با غشای متخلخل به کمک امواج فراصوت) نامیده شد. در این حالت، کیسه غشایی با نمونه جامد پر شده و در حلال غوطه‌ور گشت که به‌عنوان حلال استخراج عمل می‌کرد. استفاده از فراصوت، فرایند استخراج را تسریع کرد و در نهایت منجر به نفوذ گونه‌ها از طریق غشا و حضور آن‌ها در حلال شد. در این روش، هیچ پیش‌تغلیظی صورت نمی‌گیرد، اما گزینش‌پذیری افزایش می‌یابد و در بیشتر موارد نیازی به صافش یا سانتریفیوژ نیست [25].

۵ نتیجه‌گیری

استفاده از غشاهای متخلخل پلیمری در ریزاستخراج، نویدهای زیادی داشته است. این غشاها سطح بزرگ و اندازه منافذ کنترل‌شده را فراهم و امکان انتقال جرم موثر گونه‌ها را فراهم می‌کنند و در عین حال تداخل اجزای بافت را به حداقل می‌رسانند. انتخاب مواد غشایی را می‌توان برای کاربردهای خاص تنظیم کرد و از سازگاری با بافت نمونه و گونه‌های هدف اطمینان حاصل کرد. استفاده از غشاها، حساسیت، گزینش‌پذیری و سهولت کار را افزایش می‌دهد و آن‌ها را به ابزارهای ارزشمندی در شیمی تجزیه تبدیل می‌کند.



شکل ۲ غشای متخلخل پلیمری به‌عنوان ماده محافظ و کاربرد آن در ریزاستخراج فاز جامد محافظت‌شده با غشای متخلخل (الف) و نمونه‌های جامد پر شده با غشای متخلخل (ب).

ذخیره کرد. برای استخراج، کیسه μ -SPE از حلال خارج شده و خشک می‌شود. سپس کیسه در محلول نمونه قرار می‌گیرد و با سرعت معینی برای دوره زمانی بهینه می‌چرخد یا هم زده می‌شود تا جاذب گونه‌ها را از طریق غشا به داخل جاذب در دستگاه μ -SPE فراهم کند. پس از استخراج، کیسه از محلول نمونه خارج شده، با آب خالص شسته شده و خشک می‌شود. سپس کیسه با گونه‌های جذب‌شده به ظرفی منتقل شده و با افزودن مقدار کمی حلال مناسب، گونه‌ها را استخراج کند. این جداسازی معمولاً تحت فراصوت صورت می‌گیرد. در نهایت، ماده استخراج شده برای تعیین گونه‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد. مزیت اصلی μ -SPE انجام فرایند استخراج، خالص‌سازی و پیش‌تغلیظ گونه‌های هدف در یک مرحله است. از آنجایی که غشای متخلخل از جاذب محافظت می‌کند، نیازی به خالص‌سازی بیشتر ماده استخراج‌شده نیست. علاوه بر این، مانند SPE سنتی، در μ -SPE دومرحله‌ای جذب و واجذبی وجود دارد. اما مقدار جاذب، حجم حلال واجذبی و کل زمان مورد نیاز کمتر است. همچنین، این روش، آسان، پایدار، بادوام، قابل حمل و مقرون‌به‌صرفه است [23].

انتخاب جاذب در درجه اول به خواص گونه‌ی استخراج‌شده بستگی دارد. تا به امروز، انواع جاذب‌ها در μ -SPE برای استخراج طیف وسیعی از ترکیبات هدف به کار رفته است. جاذب‌های مناسب برای μ -SPE باید مساحت سطح بزرگی ایجاد کنند. علاوه بر این، جاذب‌های μ -SPE نباید به غشای متخلخل استفاده‌شده بچسبند. جاذب‌های چسبنده می‌توانند در فرایند آب‌بندی حرارتی پس از قرارگیری اختلال ایجاد کنند. چنین جاذب‌هایی باعث باز شدن کیسه در هنگام هم‌زدن در طول فرایند استخراج می‌شوند. جاذب‌های مختلف، از جمله

مراجع

- Ulbricht M., Advanced Functional Polymer Membranes, *Polymer*, 47, 2217-2262, **2006**.
- Almeida M.I.G., Cattrall R.W., Kolev S.D., Polymer Inclusion Membranes (PIMs) in Chemical Analysis-a Review, *Analytica Chimica Acta*, 987, 1-14, **2017**.
- Rabiee N., Sharma R., Foorginezhad S., Jouyandeh M., Asadnia M., Rabiee M., Saeb M.R., Green and Sustainable Membranes: A Review, *Environmental Research*, 231, 116133, **2023**.
- Ulbricht M., Membrane Separations Using Molecularly Imprinted Polymers, *Journal of Chromatography B*, 804, 113-125, **2004**.
- Valappil R.S.K., Ghasem N., Al-Marzouqi M., Current and Future Trends in Polymer Membrane-based Gas Separation Technology: A Comprehensive Review, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 98, 103-129, **2021**.
- Abdelrasoul A., Doan H., Lohi A., Cheng C.H., Morphology Control of Polysulfone Membranes in Filtration Processes: A Critical Review, *ChemBioEng Reviews*, 2, 22-43, **2015**.
- Tanis-Kanbur M.B., Peinador R.I., Calvo J.I., Hernández A., Chew, J.W., Porosimetric Membrane Characterization Techniques: A Review, *Journal of Membrane Science*, 619, 118750, **2021**.
- Sheng Z., Zhang J., Liu J., Zhang Y., Chen X., Hou X., Liquid-based Porous Membranes, *Chemical Society Reviews*, 49, 7907-7928, **2020**.
- Sajid M., Woźniak M.K., Płotka-Wasyłka J., Ultrasound-assisted Solvent Extraction Of Porous Membrane Packed Solid Samples: A New Approach for Extraction of Target Analytes from Solid Samples, *Microchemical Journal*, 144, 117-123, **2019**.
- Pendergast M.M., Hoek E.M., A Review of Water Treatment Membrane Nanotechnologies, *Energy & Environmental Science*, 4, 1946-1971, **2011**.
- Tan X., Rodrigue D., A Review on Porous Polymeric Membrane Preparation. Part I: Production Techniques with Polysulfone and Poly (vinylidene fluoride), *Polymers*, 11, 1160, **2019**.
- Artusio F., Castellví A., Sacristán A., Pisano R., Gavira J.A., Agarose Gel as a Medium for Growing and Tailoring Protein Crystals, *Crystal Growth & Design*, 20, 5564-5571, **2020**.
- Tabani H., Alexovič M., Sabo J., Payán M.R., An Overview on the Recent Applications of Agarose as a Green Biopolymer in Micro-extraction-based Sample Preparation Techniques, *Talanta*, 224, 121892, **2021**.
- Yadav P., Ismail N., Essalhi M., Tysklind M., Athanassiadis D., Tavajohi N., Assessment of the Environmental Impact of Polymeric Membrane Production, *Journal of Membrane Science*, 622, 118987, **2021**.
- Huijbregts M.A., Steinmann Z.J., Elshout P.M., Stam G., Verones F., Vieira M., Van Zelm R., ReCiPe2016: a Harmonised life Cycle Impact Assessment Method at Midpoint and Endpoint Level, *The International Journal of Life Cycle Assessment*, 22, 138-147, **2017**.
- Prosen H., Applications of Hollow-fiber and Related Microextraction Techniques for the Determination of Pesticides in Environmental and Food Samples—a Mini Review, *Separations*, 6, 57, **2019**.
- Tajik M., Yamini Y., Esrafil A., Ebrahimpour B., Automated Hollow Fiber Microextraction Based on Two Immiscible Organic Solvents for the Extraction of Two Hormonal Drugs, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 107, 24-31, **2015**.
- Chaikhan P., Udman Y., Ampiah-Bonney R.J., Chaiyasith, W.C., Deep Eutectic Solvent-based Electromembrane Hollow Fiber Liquid Phase Microextraction for Determining Pb in Water and Food Samples, *Journal of Food Composition and Analysis*, 118, 105214, **2023**.
- Gjelstad A., Jensen H., Rasmussen K.E., Pedersen-Bjergaard S., Kinetic Aspects of Hollow Fiber Liquid-phase Microextraction and Electromembrane Extraction, *Analytica Chimica Acta*, 742, 10-16, **2012**.
- Vakh C., Likanov G., Bulatov A., Stir Flat Sheet Membrane Liquid Phase Microextraction for the Selective Chemiluminescence Determination of Ofloxacin and Fleroxacin in Human Urine, *Microchemical Journal*, 163, 105913, **2021**.
- Shishov A., Terno P., Besedovsky M., Bulatov A., Stir Membrane Liquid-phase Microextraction Based on Milk Fats Hydrolysis and Deep Eutectic Solvent Formation: Determination of Bisphenols, *Food Chemistry*, 403, 134408, **2023**.
- Sánchez-González J., Taberero M.J., Bermejo A.M., Bermejo-Barrera P., Moreda-Piñeiro A., Porous Membrane-protected Molecularly Imprinted Polymer Micro-solid-phase Extraction for Analysis of Urinary Cocaine and Its Metabolites Using Liquid Chromatography–Tandem Mass Spectrometry, *Analytica Chimica Acta*, 898, 50-59, **2015**.
- Sajid M., Basheer C., Mansha M., Membrane Protected

Micro-solid-phase Extraction of Organochlorine Pesticides in Milk Samples Using Zinc Oxide Incorporated Carbon Foam as Sorbent, *Journal of Chromatography A*, 1475, 110-115, **2016**.

24. Tan F., Deng M., Liu X., Zhao H., Li X., Quan X., Chen J., Evaluation of a Novel Microextraction Technique for Aqueous Samples: Porous Membrane Envelope Filled with Multiwalled Carbon Nanotubes Coated with Molecularly Imprinted Poly-

mer, *Journal of Separation Science*, 34, 707-715, **2011**.

25. Mao X., He M., Chen B., Hu B., Membrane Protected C18 Coated Stir Bar Sorptive Extraction Combined with High Performance Liquid Chromatography-ultraviolet Detection for the Determination of Non-steroidal Anti-inflammatory Drugs in Water Samples, *Journal of Chromatography A*, 1472, 27-34, **2016**.