

واژه‌های کلیدی:

چارچوب‌های آلی کووالانسی
مغناطیسی،
استخراج مغناطیسی فاز
جامد،
سازوکار استخراج آلاینده‌های
مواد غذایی،
ایمنی مواد غذایی

پلیمرهای متخلخل و پیشرفت‌های اخیر در به کارگیری چارچوب‌های آلی کووالانسی در روش استخراج فاز جامد مغناطیسی برای تجزیه و تحلیل مواد غذایی

پرستو فولادی، میلاد غنی*

مازندران، دانشگاه مازندران، دانشکده شیمی، گروه شیمی تجزیه

چکیده ...

چارچوب‌های آلی کووالانسی مغناطیسی (Magnetic Covalent Organic Frameworks)، از جاذب‌های مورد استفاده در روش استخراج فاز جامد مغناطیسی (Magnetic Solid-Phase Extraction) هستند که به دلیل ستر آسان، سازگاری با محیط زیست، تخلخل بالا، تغییرات آسان گروه‌های عاملی و ساختارهای از پیش مهندسی شده، به طور گسترده در استخراج و تجزیه و تحلیل مواد غذایی مورد استفاده قرار گرفته‌اند. در این مقاله، به تشریح روش MSPE مبتنی بر پلیمر MCOF پرداخته خواهد شد. همچنین، آخرین روش‌های طراحی و ساخت MCOFهای مختلف به طور خلاصه توضیح داده می‌شود. توسعه و کاربرد MCOFs همراه با فناوری MSPE ظرفیت زیادی در نظارت بر ایمنی مواد غذایی نشان می‌دهد. MCOFها به دلیل خواص ساختاری و شیمیایی منحصر به فردشان مانند خواص مغناطیسی قوی، سطح ویژه زیاد، گروه‌های عاملی، تخلخل دائمی و پایداری شیمیایی عالی، جاذب مغناطیسی عالی در نظر گرفته می‌شوند. گروه‌های عاملی MCOFها با مونومرها یا پلیمرهای حاوی گروه‌های عاملی مختلف، رویکردی علمی برای توسعه MCOFهای جدید هستند که می‌توانند به طور موثر آلاینده‌های موجود در مواد غذایی را جذب کنند. به طور موثر اثر بافت را حذف می‌کنند و بازده استخراج را بهبود می‌بخشد. این بررسی، پیشرفت اخیر کاربرد MCOFs را در پیش‌تخلیظ و تجزیه و تحلیل آفت‌کش‌ها، داروها، افزودنی‌های پلیمری، محصولات گرماکافت و سایر انواع آلاینده‌های غذایی بیان می‌کند. در نهایت، چالش‌های آینده و راه‌حل‌های احتمالی در تجزیه و تحلیل نمونه‌های مواد غذایی را مورد بررسی قرار می‌دهد.

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

m.ghani@umz.ac.ir

۱ مقدمه

ایمنی مواد غذایی، به دلیل ماهیت سمی و بیماری‌زای آلاینده‌های آلی و معدنی موجود در مواد غذایی همواره به‌عنوان مشکل عمده بهداشت عمومی در نظر گرفته شده است. آلاینده‌های موجود در بافت مواد غذایی شامل زمینه‌های متعددی از جمله بقایای آفت‌کش‌ها، بقایای داروهای آنتی‌بیوتیک، افزودنی‌های پلیمری و محصولات گرماکافت، یون‌های فلزات سنگین و سایر آلاینده‌ها هستند که سلامت انسان و تعادل اکولوژیکی را به شدت تهدید می‌کنند. در عمل، روش متداولی برای تجزیه و تحلیل و تشخیص آلاینده‌ها در بافت‌های نمونه غذایی، از ترکیب فنون سوانگاری نوین، از جمله سوانگاری مایع با کارایی بالا (High-Performance Liquid Chromatography)، سوانگاری سیال فوق بحرانی (Supercritical Fluid Chromatography)، سوانگاری نوین (Gas Chromatography)، پلاسمای جفت شده القایی (Inductively Coupled Plasma) و ترکیب آن‌ها با طیف‌سنجی جرمی (Mass Spectrometry) به کار گرفته می‌شود. وجود کربوهیدرات‌ها، پروتئین‌ها، ویتامین‌ها و مواد معدنی به‌عنوان سامانه پیچیده‌ای از بافت نمونه غذایی، مشکلات زیادی را در استخراج آلاینده‌ها ایجاد کرده است. برای آماده‌سازی نمونه، روش‌های مختلف پیش‌تغلیظ، توسعه یافته و مورد استفاده قرار گرفته است، از آن جمله می‌توان استخراج فاز جامد (Solid Phase Extraction)، میکرواستخراج فاز جامد (Solid Phase Microextraction)، استخراج سیال فوق بحرانی (Supercritical Fluid Extraction) و استخراج جذبی با میله همزن (Stir Bar Adsorption Extraction) را نام برد. با توجه به پیچیدگی بافت‌های غذایی، بیشتر این فناوری‌های پیش‌تغلیظ به تجهیزات پیچیده نیاز دارند که گران، پرزحمت و خلاف اصل شیمی سبز هستند [۱]. MSPE به دلیل مزایای فراوان از جمله سریع، سبز، ساده و موثر بودن، به‌طور گسترده در تجزیه و تحلیل نمونه‌های غذایی به‌کار می‌رود و رویکردی امیدوارکننده برای حل نواقص روش‌های معمول استخراج است. علاوه بر این، در سال‌های اخیر محبوبیت MSPE به‌شدت به جاذب‌های مغناطیسی جدید با خواص جذب عالی برای تحلیل باقی‌مانده‌های آلاینده گره خورده است. جاذب‌های مغناطیسی معمولاً از نانوذرات مغناطیسی (Magnetic Nanoparticles) و اجزای اصلاح‌کننده یا گروه‌های عاملی تشکیل شده‌اند. اجزای اصلاح‌کننده یا گروه‌های عاملی، نقش مهمی در فناوری MSPE ایفا می‌کنند که مستقیماً بر بازده استخراج و انتخاب‌پذیری تأثیر می‌گذارد. اخیراً، توسعه ساخت نانومواد متخلخل، کاربرد MSPE را در تجزیه و تحلیل نمونه‌های غذایی به میزان زیادی

ارتقا داده است. گروه‌های عاملی مختلفی بر روی سطح MNP ها پیوند زده شده‌اند، مانند مواد مبتنی بر کربن، چارچوب‌های فلز-آلی (Metal-Organic Frameworks)، COFها و پلیمرهای قالب مولکولی (Molecularly Imprinted Polymers)، که باعث بهبود عملکرد MNPها و کاربرد گسترده آن‌ها در تجزیه و تحلیل مواد غذایی شده است. COFها نوع جدیدی از مواد بلوری متخلخل هستند که از عناصر سبک (C, B, O, Si, N) تشکیل شده و توسط پیوندهای کووالانسی قوی به هم متصل شده‌اند. این مواد در حدود یک دهه گذشته، پیشرفت زیادی داشته و به دلیل مزایای آن از جمله سطح ویژه بالا، تخلخل قابل تنظیم، پایداری شیمیایی عالی، ساختار قابل کنترل و عملکرد آسان، توجه زیادی را در فنون پیش‌تغلیظ به خود جلب کرده است. با این حال، بیشتر COFها چگالی کمی دارند و جداسازی آن‌ها از بافت‌های غذایی پیچیده، دشوار است. این امر استفاده از آن‌ها را در روش‌های جداسازی و غنی سازی محدود می‌کند. استفاده از کامپوزیت‌های مبتنی بر COF با فناوری MSPE در تجزیه و تحلیل نمونه‌های غذایی تنها در سال‌های اخیر پدیدار شده است و نشان‌دهنده پیشرفت در زمینه فعلی کنترل ایمنی نمونه‌های غذایی است. در این مقاله، ابتدا به بررسی پلیمرهای متخلخل پرداخته شده و سپس روش‌های مختلف برای تهیه جاذب‌های مغناطیسی مبتنی بر COF به‌طور خلاصه توضیح داده شده‌اند. همچنین، فرایند MSPE و سازوکارهای استخراج احتمالی برای آلاینده‌های مختلف با جزئیات شرح داده شده‌اند. علاوه بر این، کاربردهای اخیر MCOFs به‌عنوان جاذب MSPE در تجزیه و تحلیل مواد غذایی، به ویژه برای آفت‌کش‌ها، داروها، افزودنی‌های پلیمری و محصولات گرماکافت و سایر انواع آلاینده‌های نمونه‌های غذایی برجسته شده‌اند. در نهایت، چالش‌ها و راه‌حل‌های احتمالی توسعه بیشتر MCOF برای تجزیه و تحلیل ایمنی نمونه‌های غذایی ذکر شده‌اند.

پلیمرها، مولکول‌های بزرگی هستند که از اتصال تعداد زیادی مولکول‌های بسیار کوچک‌تر ساخته شده‌اند. به مولکول‌های کوچکی که مولکول پلیمر را به وجود می‌آورند مونومر می‌گویند. واکنشی که طی آن این مولکول‌ها به هم متصل می‌شوند، پلیمری شدن نامیده می‌شود. از آنجایی که پلیمرها از اتصال تعداد زیادی مونومر ساخته می‌شوند، از جرم مولکولی بالایی برخوردارند. گاهی، پلیمرها را درشت مولکول نیز می‌نامند. درشت مولکول‌ها معمولاً برای مولکول‌های بزرگ با ساختمان پیچیده به کار می‌روند؛ در حالی که عبارت پلیمر برای مولکول‌های بزرگی که از تکرار واحدهای ساده ساخته

بارگذاری آن‌ها بر روی بستر، بازیابی کاتالیزور از محیط واکنش را با مشکل روبه‌رو می‌سازد و امکان جمع‌آوری تمام کاتالیزور استفاده‌شده پس از پایان هر دوره میسر نخواهد بود. به همین دلیل ممکن است بازده واکنش پس از چند چرخه تا حد زیادی کاهش یابد. مورد بعدی، تجمع نانوذرات و به هم چسبیدن آن‌ها در طول انجام واکنش است. حال اگر از پلیمری متخلخل به‌عنوان بستر جامد استفاده شود و نانوذرات در داخل حفرات آن ثابت شوند؛ نه تنها به راحتی از محیط واکنش خارج می‌شوند، بلکه دیگر امکان تجمع نانوذرات با یکدیگر نیز فراهم نخواهد شد. در سال ۲۰۱۳ لی و همکاران فلزات مختلف مانند طلا، پلاتین، مس و روی را در داخل حفرات موجود در هیبرید چارچوب تری‌آزینی آلی/کربن‌نیتريد گرافیتی (g-C₃N₄-CTF) قرار دادند. در ادامه این گروه با استفاده از نانوکامپوزیت‌های چندمنظوره‌ی تهیه‌شده علاوه بر احیای پارا نیترو فنول، اقدام به احیای آب و تولید گاز هیدروژن کردند [۳].

۱-۱- الف- طبقه بندی پلیمرهای آلی متخلخل

پلیمرهای آلی متخلخل بر اساس پارامترهایی همچون مونومرهای سازنده، اتصالات به وجود آمده میان مونومرها یا ساختار نهایی پلیمر به دست آمده در چند دسته‌ی کلی تقسیم می‌شوند که در ادامه به صورت اجمالی به آن‌ها اشاره شده است:

- ۱) چارچوب‌های آلی کووالانسی (COFs)
 - ۲) پلیمرهای دارای میکروحفره‌های ذاتی (PIMs)
 - ۳) چارچوب‌های آروماتیک متخلخل
 - ۴) پلیمرهای میکرو متخلخل مزدوج و اتصال عرضی شده (HCPs)/(CMPs)
 - ۵) پلیمرهای متخلخل بر پایه‌ی واحدهای کربازول (CPOPs)
 - ۶) پلیمرهایی با اتصالات بنزایمیدازولی (BILPs)
 - ۷) پلیمرهای آلی میکرو متخلخل (MOPs)
 - ۸) شبکه‌های متخلخل بر پایه‌ی اتصالات ایمینی (PINs)
- هر کدام از پلیمرهای بیان‌شده دارای ویژگی‌های منحصر به فرد یا مشترک با دیگر گروه‌ها هستند. به‌عنوان مثال COFها دارای شبکه‌های دو یا سه‌بعدی بلوری و منظم هستند، اما در CMPها ساختارهای کاملاً آمورف مشاهده می‌شود و PIMها از شبکه‌های سه‌بعدی پلیمری ناشی از درهم پیچیدگی زنجیره‌ها و برقراری اتصالات بین‌زنجیره‌ای ایجاد می‌شوند. در چنین پلیمرهایی تنظیم میزان و نوع تخلخل علاوه بر نوع مونومر انتخابی از شرایط انجام فرایند نیز تأثیر می‌پذیرد [۴]. در میان پلیمرهای متخلخل مطرح‌شده، COFها به دلیل داشتن درصد بالایی از اتم‌های ناهمگن در ساختار، وجود هر دو نوع حفره‌ی میکروپور و مزوپور و سنتز نسبتاً آسان در مقایسه با دیگر

می‌شوند به کار می‌رود. تاریخچه کشف پلیمر به سال ۱۸۳۹ برمی‌گردد که در آن چارلز گودیر در اثر وولکانش (پخت کردن) لاستیک طبیعی با گوگرد موفق به تولید لاستیک مصنوعی شد. لاستیک طبیعی شیر آبه یا لاتکسی است که از یک درخت بومی در منطقه آمریکای شمالی و مرکزی استخراج می‌شود. امروزه به افتخار گودیر بزرگ‌ترین شرکت لاستیک سازی گودیر در شهر اکرون در ایالت متحده آمریکا قرار دارد. سال ۱۹۰۹ فنول فرمالدهید موسوم به بالکیت که در تهیه‌ی قطعات الکتریکی کلیدها و پریزها مصرف زیادی دارد ساخته شد. در میانه‌ی جنگ جهانی دوم یعنی سال ۱۹۴۲ نایلون و پلی‌اتیلن ساخته شد. در سال ۱۹۷۴ پلیمرهای هادی یا رسانا که در صنایع الکتریکی کاربرد دارند توسط گروه شیراکاوا ساخته شدند. با توجه به تاریخچه گفته شده تصور زندگی بدون پلیمرها بسیار سخت خواهد بود. انواع مختلفی از پلیمرهای متخلخل وجود دارد که شامل پلیمرهای شبکه‌ای متخلخل، پلیمرهای متخلخل با چارچوب آلی، چارچوب آلی بر پایه تری‌آزین، چارچوب آلی بر پایه بنزایمیدازول و چارچوب آلی کووالانسی می‌شوند که در ادامه به آن‌ها خواهیم پرداخت.

۱-۱- پلیمرهای آلی متخلخل

پلیمرهای متخلخل به دلیل داشتن دو مزیت عمده‌ی تنوع شیمیایی و فرآیندپذیری آسان در میان سایر مواد متخلخل از جایگاه ویژه‌ای برخوردار بوده و طی چند سال گذشته، پیشرفت چشمگیری داشته‌اند. به دلیل طبیعت پیوندهای کووالانسی موجود در این پلیمرها، این ترکیبات نسبت به ژئولیت‌ها که به گونه‌های اسیدی و بازی حساس هستند، از پایداری فیزیکی و شیمیایی بسیار بالاتری برخوردارند. علاوه بر این، وزن مولکولی این ترکیبات به دلیل استفاده از عناصر سبکی مانند O, N, B, H, C، در ساختار آن‌ها پایین است. عوامل ذکر شده در مجموع منجر به صنعتی شدن تولید این دسته از مواد متخلخل شده است [۲]. استفاده‌ی صنعتی از پلیمرهای متخلخل به سال‌های ۱۹۳۰ تا ۱۹۵۰ برمی‌گردد. در ابتدا از این مواد در صنعت تصفیه‌ی آب و صنایع دارویی و غذایی استفاده می‌شد، پس از آن، این ترکیبات کاربرد تجاری پیدا کرده و به‌طور گسترده در باتری‌های یون لیتیوم، ابرخازن‌ها، غشاهای جداسازی، کیسه‌های دیالیز و ستون‌های سوانگاری نفوذ ژل مورد استفاده قرار گرفتند. از جمله کاربردهای این دسته از پلیمرها، استفاده از آن‌ها به‌عنوان بستر فرایندهای کاتالیزوری است. نانوذرات فلزی به‌عنوان کاتالیزورهای قوی و پرکاربرد در فرایندهای کاتالیزوری زیادی مورد استفاده قرار می‌گیرند، با این حال استفاده از این ذرات بدون

تنظیم بودن ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی پلیمر براساس گروه‌های عاملی ایجاد شده مورد توجه فراوان قرار گرفته‌اند. به دلیل پایداری شیمیایی و حرارتی بسیار بالای این گروه از پلیمرها، روش‌های سنتز نسبتاً آسان و همچنین تولید پلیمرهای مقرون‌به‌صرفه که ناشی از فراوانی و سهولت دسترسی به مونومرهای اولیه است این دسته از پلیمرها به‌صورت صنعتی تولید شده و مورد استفاده قرار گرفته‌اند.

۱-۳ الف- طبقه‌بندی COFها

به‌طور کلی COFها بر اساس گروه‌های عاملی ایجاد شده در ساختار شبکه‌ی پلیمری پس از انجام واکنش پلیمر شدن در چهار گروه اصلی طبقه‌بندی می‌شوند. هر یک از این گروه‌ها دارای خواص فیزیکی و شیمیایی کاملاً متفاوتی هستند. به همین دلیل کاربردهای ویژه‌ای را به خود اختصاص می‌دهند [۷].

COFهای با پیوندهای بورونات-استر: این گروه را می‌توان اولین دسته از COFها دانست که نخستین بار در سال ۲۰۰۵ توسط یاغی و همکارانش سنتز شدند.

COFهایی با اتصالات ایمیدی: سنتز این دسته از COFها اولین بار در سال ۲۰۱۴ توسط یان و همکارانش گزارش شد. وی مشاهده کرد که گروه جدیدی از COFها را می‌توان از طریق واکنش‌های ایمیدی شدن تهیه کرد که سطح ویژه بسیار بالایی داشته و پتانسیل فوق‌العاده‌ای در جذب مولکول‌های رنگ و ره‌ایش دارو از خود نشان می‌دهند [۸]. علاوه بر این پلیمرهای تهیه‌شده توسط این گروه اخیراً شیان و همکاران COF جدیدی بر پایه‌ی اتصالات ایمیدی تهیه کرده‌اند که دارای قابلیت نشر فلورسانس بوده است و در حضور پیکریک اسید به‌صورت انتخاب‌پذیر نشر فلورسانس آن خاموش می‌شود [۹]. COFهای ایمینی: گروه دیگری از COFها دارای اتصالات ایمینی بین واحدهای سازنده‌ی خود هستند. این دسته از COFها که اولین بار در سال ۲۰۰۹ توسط یاغی و همکارانش سنتز شدند بر اساس مونومرهای سازنده به دو گروه تقسیم می‌شوند [۱۰]:

۱) COFها: شیف باز

COFهایی که از واکنش میان یک گروه آمینی و یک گروه آلدهیدی تهیه می‌شوند.

۲) هیدرازید COFها:

COFهایی که از واکنش میان یک گروه هیدرازیدی با یک گروه آلدهیدی تهیه می‌شوند.

چارچوب‌های آلی کووالانسی بر پایه‌ی اتصالات ایمینی به دلیل مزایای عمده‌ای که نسبت به گروه‌های دیگر دارند مورد توجه ویژه‌ای قرار گرفته‌اند. پایداری شیمیایی و قابل

گروه‌ها قابل تجاری‌سازی بوده و کاملاً انتخابی مولکول‌ها در مواردی همچون غشاهای به‌کار رفته در سلول‌های سوختی یا میزبان گونه‌های واکنش‌دهنده، گازها، یون‌ها و حتی گونه‌های فلزی باشند. در این راستا ژائو و همکاران پرفلوئورین COF با توانایی بسیار بالا در جذب گاز CO_2 و انتخاب‌پذیری مناسب نسبت به گازهای CO_2 و N_2 را سنتز کرده‌اند [۵].

۱-۲ کامپوزیت‌های COF - پلیمر

پلیمرها متشکل از بسیاری از زیرواحدهای تکراری دارای خواص منحصر به فردی از جمله استحکام، گرانش‌کشسانی، پایداری شیمیایی و تولید متناسب هستند. پلیمرها به دلیل طیف گسترده‌ای از ویژگی‌های ذاتی، نقش مهمی در تشکیل کامپوزیت‌های کاربردی دارند. تاکنون سامانه‌های کامپوزیتی COF-پلیمر با ویژگی‌های منحصر به فرد ایجاد شده است. خارول و همکاران، COF و پلیمر را برای ایجاد غشای ماتریس هیبریدی ترکیب کردند که جزء COF می‌تواند تا ۵۰٪ بارگذاری شود. سپس از کامپوزیت برای جداسازی گاز استفاده شد. با افزایش بارگذاری COF، نفوذپذیری کامپوزیت برای H_2 در یک مخلوط گاز به صورت خطی افزایش می‌یابد. با بارگذاری COF به میزان ۴۰٪، نفوذپذیری H_2 با افزایش انتخاب‌پذیری H_2/CH_4 (از ۱۵۵ به ۱۶۵/۵) و H_2/N_2 (از ۶۹ به ۷۹) سه برابر پلیمر اولیه افزایش می‌یابد. با استفاده از مزایای خواص یکپارچه از هر دو پلیمر و COF، این مطالعات کامپوزیت‌های COF-پلیمر را به زمینه تحقیقاتی متفاوت ارتقا می‌دهد که قادر به مقابله با برخی از مشکلات عملی در زمینه‌های انرژی پاک و پایداری زیست‌محیطی مانند کاتالیز ناهمگن، جذب گاز و جداسازی (به عنوان مثال N_2/CO_2 ، H_2/CO_2 ، CH_4/CO_2) و جداسازی فاز مایع است. هنگامی که آن‌ها به‌صورت غشا ساخته می‌شوند، محصولات کامپوزیت به‌دست آمده انعطاف‌پذیر و قابل پردازش و از پایداری حرارتی و شیمیایی خوبی برخوردار هستند. از آنجا که تشکیل غشاهای کامپوزیتی COF معمولاً نیازمند ترکیب COF با مواد تثبیت‌کننده است، می‌توان برای رفع مشکل چسبندگی سطحی بین COF و مواد تثبیت‌کننده، پیشرفت‌های بیشتری انجام داد تا عملکرد غشای حاصل افزایش یابد [۶].

۱-۳ شبکه‌های آلی کووالانسی (COFs)

در میان پلیمرهای بررسی شده، COFها به دلیل داشتن ساختار شبکه‌ای منظم‌تر نسبت به دیگر گروه‌ها که منجر به کنترل‌پذیری بهتر اندازه و شکل حفرات بر اساس انتخاب مونومر اولیه می‌شود و همچنین تنوع بسیار بالا در ساختار شیمیایی و قابل

تعداد چرخه‌های بالا نشان داد [۱۳]. دیناری و همکاران نیز با استفاده از واکنش نوکلئوفیلی میان ملامین و سیانوریک کلرید، COF بر پایه‌ی واحدهای تری آزین در فشار محیط و دمای پایین سنتز کردند [۱۴]. به‌منظور جذب پارابن از محیط در سال ۲۰۱۸ دیناری و همکاران اقدام به سنتز CTF بر پایه‌ی سیانوریک کلرید با استفاده از واکنش فریدل کرافتس بر روی سطح Fe_3O_4 عامل‌دار شده کردند. CTF سنتز شده توسط این گروه خاصیت مغناطیسی داشته و به راحتی پس از انجام فرایند جذب با استفاده از مغناطیس قابل جداسازی از محیط واکنش است.

۲ طبقه‌بندی و طراحی استخراج‌کننده مبتنی بر MCOFs

تهیه جاذب‌های مغناطیسی، نقشی اساسی در فناوری MSPE ایفا می‌کند. به‌دلیل ویژگی‌هایی از جمله سنتز بسیار آسان، مغناطیس‌سازی قابل کنترل، قابلیت استفاده مجدد و هزینه کم تلفیق COFs و مواد مغناطیسی برای ساخت MCOFs، این ترکیبات به‌طور فزاینده‌ای در فناوری MSPE استفاده می‌شود. تا کنون روش‌های مختلفی برای تهیه MCOF بر اساس خواص مورد انتظار و اثرات هم‌افزایی جاذب‌ها ایجاد شده‌است. توسعه فنون‌های مختلف منجر به تهیه MCOF با ظرفیت مغناطیسی و جذب بالا برای جداسازی سریع آلاینده‌های هدف از مواد غذایی پیچیده شده‌است. برای بهبود بیشتر بازده استخراج، حذف تداخل‌کننده‌ها از بافت‌ها و ساده‌سازی روش‌های تحلیل، MCOFهای مختلف با ویژگی‌های ساختاری و عاملی ویژه به‌طور مداوم مورد بررسی قرار گرفته‌اند. بر اساس این روش‌های سنتز پیشرفته، انواع MCOFهای جدید در سال‌های اخیر طراحی شده‌اند. پیشرفت‌های این MCOFهای جدید، دلگرم‌کننده و باعث توسعه سریع آماده‌سازی نمونه بر اساس فناوری MSPE می‌شود.

– طبقه‌بندی استخراج‌کننده MSPE مبتنی بر MCOFs: با توجه به ترکیب و گروه‌های عاملی، MCOFها عمدتاً به سه دسته تقسیم می‌شوند: MCOF، MCOFهای اصلاح‌شده و MCOFهای مبتنی بر فلزات (Fe/Co/Ni).

به‌طور خلاصه، ساخت MCOFها فقط شامل MNP و COF است. گروه‌های عاملی و ساختار خود اجزای آلی MCOFها، میل ترکیبی خاصی به آلاینده‌های آلی و مواد معدنی خاص، از خود نشان می‌دهد. برای MCOFهای اصلاح‌شده، جزء کاربردی سوم به‌عنوان مثال، فلزات نجیب، چارچوب‌های آلی، سطح‌فعال‌ها یا کمپلکس‌های یونی معرفی شده‌است که به MCOFها، گروه‌های عاملی خاصی را می‌بخشد و کاربرد MCOFها را در فناوری MSPE گسترش می‌دهد. نوع دیگری

نسبت به ساختارهای حاوی بور در اغلب حلال‌های آلی و محیط‌های آبی بسیار بالاتر است. همچنین این ساختارها ویژگی‌های بلوری و تنظیم پذیری بهتری نسبت به شبکه‌های تری آزینی از خود نشان می‌دهند.

اتم‌های نیتروژن موجود در این ساختارها مکان‌های جذب فعالی برای یون‌های فلزی و مولکول‌های آلی مختلف هستند به همین خاطر این ترکیبات به‌طور گسترده در جذب فلزات سنگین و رنگ‌های موجود در پساب‌های صنعتی مورد استفاده قرار گرفته‌اند. در سال ۲۰۱۶ سان و همکاران، به‌منظور جذب و جداسازی فلز جیوه از آب دریا و تصفیه‌ی آب شرب اقدام به ساخت غشاهایی بر پایه‌ی COFهای ایمینی کردند. این گروه در ابتدا COF مورد نظر را سنتز کرده، سپس ساختار تهیه‌شده را با استفاده از گروه‌های تیولی در حضور کاتالیزور آزو بیس ایزوبوتیرونیتریل اصلاح کردند.

۴-۱ COFهای تری آزینی (CTFs):

آخرین گروه از COFها، CTFها هستند. برخی از محققان برای این گروه سرشاخه‌ای مجزا با عنوان پلیمرهای آلی کووالانسی بر پایه‌ی تری آزین تخصیص می‌دهند و این به‌دلیل تفاوت در برخی از خواص همچون حد بلوری شدن و تخلخل در ساختار است. در سال ۲۰۰۸ توماس و همکارانش برای اولین بار، شبکه‌ی تری آزینی را با استفاده از واکنش خودتراکمی مونومرهای دی‌سیانوبنزن سنتز کردند [۱۱]. در این روش، CTFها در ماه‌های نسبتاً بالایی سنتز شده و با استفاده از یک محیط اسیدی غلیظ خلص‌سازی می‌شوند که شرایط مذکور موجب پایین آمدن خاصیت بلوری و کم‌شدن میزان تخلخل نهایی در پلیمر می‌شود. از طرف دیگر تعداد مونومرهایی که قادر به تحمل چنین شرایط سختی برای سنتز باشند بسیار کم است و این امر سنتز این ترکیبات را با مشکل روبرو کرده‌است. اخیراً تان همکارانش گزارش واکنشی تراکمی را منتشر کرده‌اند که در آن CTFها در شرایط ملایم‌تر و دمای پایین‌تر با استفاده از گروه‌های عاملی آمیدین سنتز می‌شوند [۱۲]. کارایی بسیار بالای CTFها در تهیه‌ی باتری‌های یون لیتیوم، جذب گازها و فعالیت فوتوکاتالیزوری موجب شد تا محققان تلاش‌های بیشتری در این زمینه انجام داده و به روش‌های سنتز جدیدی دست یابند. با استفاده از مونومرهای دارای واحدهای تری آزین بومیلک و همکارانش CTF جدیدی را با استفاده از واکنش تراکمی شیف باز میان گروه‌های آلدهیدی و آمینی تهیه کردند. پلیمر تهیه‌شده نتایج بسیار خوبی در ذخیره‌سازی انرژی با ظرفیت حداکثر 354 Fg^{-1} و امکان استفاده و بازیابی مجدد را در

مونومر از COFs بر روی گروه‌های عاملی MNPs با یک روش مونومر واسطه پیوند می‌شود. سپس، مونومر دیگری از طریق واکنش تراکم در پلیمری شدن درجای COFها روی پوسته MNPها شرکت می‌کند. متداول‌ترین مسیر، اصلاح با سیلیکای دارای گروه عاملی آمینو بر روی سطح MNPها از طریق ترکیب تترا اتیل ارتوسیلیکات و عوامل جفت‌کننده سیلان و یا عامل دار کردن آمینو در محل MNPها با پلی‌دوپامین است. سپس، آلدئید موجود بر روی مونومرهای COF با گروه‌های آمینو از طریق واکنش تراکمی ترکیب می‌شود. پس از آن، MNPهای پیوندشده با مونومرهای آلدئید در COFها به‌عنوان پل عمل می‌کنند و مونومر آمینو دیگری در واکنش تراکم بعدی برای به دست آوردن MCOF با ساختارهای ایمین شرکت می‌کند. اصلاح سطح MNPها محل اتصال کووالانسی مشخصی را ارائه می‌دهد که الگوی دقیقی برای رشد درجا COFها فراهم می‌کند. در همین حال، اصلاح موثر از مشکلات تجمع و اکسایش جلوگیری می‌کند و مسیری امکان پذیر برای ساخت موفقیت آمیز جاذب‌های MCOF فراهم می‌کند.

روش سنتز درجا، روش سنتز درجا، COFهای عاملی سنتز شده را در محلول پیش‌ساز یون‌های فلزی مغناطیسی پراکنده می‌کند و متعاقباً محل یون‌های فلزی مغناطیسی را از طریق ساختار خاص در COFها کاهش یا کمپلکس می‌کند تا آن‌ها را روی سطح COFها بی‌حرکت کند. شکل MCOFهای سنتز شده ساختارهای هسته-پوسته کلاسیک نیستند و ساختارهای گسسته مختلفی را نشان می‌دهند که ممکن است به دلیل واکنش‌های کاهش یا کمپلکس شدن در محلول پیش‌ساز بدون قالب‌های خاص باشد. روش توسعه یافته باعث کاهش و جامد شدن یون‌های فلزی می‌شود و از شسته شدن یون‌های فلزی جلوگیری می‌کند. روش سنتز درجا عمدتاً شامل MCOFهای مبتنی بر Fe/Co/Ni است. این روش سنتز، انواع MCOFها را گسترش می‌دهد و کاربرد MSPE را در تجزیه و تحلیل آلاینده‌ها بیشتر می‌کند.

روش پلیمری شدن مونومر، روش پلیمری شدن مونومر به‌عنوان واکنش سنتز یک مرحله‌ای، برای سنتز کارآمد MCOFs توسعه یافته و استفاده شده است. پلیمری شدن مونومر مستقیماً MCOFها را تحت شرایط خاصی با مخلوط کردن مونومرهای COFs سنتز می‌کند. در طول فرایند سنتز، به‌طور هم‌زمان هر مونومر در واکنش تحت شتاب کاتالیزور شرکت می‌کند. با مونتاژ نانو یون‌های مغناطیسی، COFها می‌توانند به تجمع سطحی دست یابند. MCOFهای آماده شده دارای تخلخل و سطح بالا، ظرفیت جذب فوق‌العاده و سینتیک جذب عالی

از MCOFها، با اتصال ساختاری خاص که COFها را با اجزای ساختاری مختلف به‌عنوان حامل‌های عاملی غیرمغناطیسی (Fe/Co/Ni) و آلیاژهای آن‌ها به‌عنوان آهنربا ترکیب می‌کنند، تهیه می‌شوند [۱۵]. شکل‌های گزارش شده MCOFها عمدتاً کروی با ساختار کلاسیک هسته-پوسته هستند و به‌طور طبیعی اشکال لوله‌ای، گلبگ مانند، خارپشت دریایی و مکعبی نیز ساخته شده‌اند. پیوند موفقیت آمیز اجزای مختلف اصلاح شده در MCOF بر اساس روش‌های مصنوعی مختلف است.

طراحی استخراج کننده MSPE مبتنی بر MCOFs با توجه به مقالات و گزارش‌های ارسال شده، روش‌های ساخت COFها به‌صورت بسته بندی، رشد درجا، سنتز درجا و پلیمری شدن مونومر خلاصه می‌شود. در ادامه، مختصری از مواد و روش‌ها با توجه به ترکیب‌های مختلف بیان می‌شود.

روش بسته‌بندی، فرایند سنتز MCOF در مرحله اول با روش ترکیبی خاصی با بسته‌بندی در MNPهای مورد نیاز به دست می‌آیند. سپس، MNPها به‌عنوان الگو و واحدهای COF با پوشش مستقیم یا غیرمستقیم روی سطح MNP پیچیده تا MCOFها ساخته شوند. روش بسته بندی مستقیم توسط MNPها به‌عنوان هسته نمایش داده می‌شود، و لیگاندهای آلی COFها، به‌طور مستقیم بر روی سطح MNPها تراکم شده تا MCOF را تشکیل دهند. این روش، مستقیماً گروه‌های عاملی را معرفی می‌کند که ساده‌ترین و مؤثرترین روش است. در مقابل، روش بسته‌بندی غیرمستقیم شامل اصلاح یک مرحله‌ای از MNP توسط عوامل پوشش‌دهنده برای تشکیل واسطه است. اصلاح لایه روی سطح MNPها منجر به تبدیل لایه میانی به‌عنوان الگوی پایه می‌شود و تراکم سطحی مونومرهای COF تحقق می‌یابد. تا امروز، چندین پلیمر مانند اتیل ارتوسیلیکات و پلی‌دوپامین به‌عنوان اصلاح‌کننده‌های میانی استفاده شده‌اند. وجود پوشش میانی به‌طور مؤثری از اکسایش و تجمع MNPها جلوگیری می‌کند و شرایط مطلوبی را برای استخراج کارآمد و بهبود پراکندگی MCOFها در بافت‌های پیچیده فراهم می‌کند. روش استاندارد برای تهیه MCOF ساختار هسته-پوسته است که در کاربردهای عملی رایج است.

روش رشد درجا، روش رشد درجا با روش بسته‌بندی متفاوت است. روش رشد درجا نیاز به اصلاح گروه‌های عاملی MNPهای سنتز شده دارد و گروه عاملی اصلاح شده می‌تواند تحت واکنش تراکم با مونومر گونه‌های COF قرار گیرد. به‌طور خاص، گروه‌های عاملی از طریق واکنش پیوند به سطح MNPهای پراکنده وارد می‌شوند تا مراکز مغناطیسی اصلاح شده با گروه‌های عاملی خاص را تشکیل دهند. پس از آن، یک

روش پیشرفته برای استخراج و جداسازی سریع آلاینده‌ها در بافت‌های نمونه‌های غذایی بر اساس اعمال میدان مغناطیسی خارجی است. با وجود پیچیدگی بافت نمونه و آلاینده‌ها، برهم‌کنش‌های خاص و قوی بین جاذب‌ها و گونه‌های هدف برای حذف تداخل‌های بافت مهم هستند. بنابراین، مطالعه فرایند جذب بین جاذب‌ها و گونه‌های هدف برای بهبود ظرفیت جذب، گامی ضروری است که کاربرد MCOFs را در تجزیه و تحلیل ایمنی مواد غذایی گسترش می‌دهد.

روش MSPE. روش MSPE مبتنی بر جاذب MCOF در شکل ۱ به عنوان چند مرحله ساده نشان داده شده است. برای از بین بردن بخشی از تداخل و به دست آوردن محلولی حاوی گونه‌ی هدف معمولاً، نمونه‌های غذا تحت فرایند خاصی مانند پودر کردن، آسیاب کردن و حل کردن قرار می‌گیرند، سپس مقدار معینی از MCOFها در محلول پخش می‌شوند و گونه‌ها هدف در مرحله بعد از پخش شدن، برای مدتی فراصوت و جذب می‌شوند. پس از آن، با اعمال نیروی مغناطیسی خارجی، MCOFهای پخش شده را می‌توان به سرعت از محلول بافت جدا کرد. حجم مناسبی از حلال برای پخش مجدد MCOFها و انجام مرحله واجدبی استفاده می‌شود و شستشوی گونه‌های هدف با تکان دادن برای یک دوره زمانی به دست می‌آید. پس از آن، نیروی مغناطیسی خارجی برای جداسازی اعمال می‌شود و حلال واجدبی جمع‌آوری شده و با گاز نیتروژن خشک می‌شود. پخش شدن MCOFها باعث ایجاد تماس کافی بین گونه‌های هدف و جاذب، در بافت‌های پیچیده شده و منجر به جداسازی سریع و کارآمد می‌شود. نیروی مغناطیسی خارجی برای مشکل استفاده از سانتریفیوژ و صاف کردن را مرتفع می‌کند. همچنین

هستند [۱۶]. به‌طور خلاصه، روش‌های آماده‌سازی مختلفی برای سنتز MCOF توسعه داده شده‌اند که پایه‌ای برای کاربرد گسترده MCOF در تجزیه و تحلیل ایمنی مواد غذایی هستند. در این میان، روش بسته‌بندی ساده‌ترین عملکرد را دارد و روش استاندارد برای تهیه MCOFها محسوب می‌شود. شرایط واکنش این روش ملایم است و اکثر MCOFهای به‌دست آمده دارای ساختارهای معمولی هسته-پوسته هستند. ابتدا قالب پلیمری مشابه روش بسته‌بندی از طریق روش رشد درجا سنتز می‌شود و تحت هدایت الگو، مونومرهای COF به‌طور منظم به رشد درجا دست می‌یابند و MCOFهای حاصل نیز دارای ساختار مشخصی هستند. برخلاف گزارش‌های قبلی، COFها ابتدا به روش سنتز درجا تهیه می‌شوند و نانوذرات مغناطیسی از طریق سازوکارها و گروه‌های عاملی منحصربه‌فرد به COFها، متصل می‌شوند. در نتیجه، ساختار COFها در حالی که خواص مغناطیسی قوی را به مجموعه می‌بخشد پایدار می‌ماند. در مقابل، روش‌های پلیمری شدن مونومر به‌ندرت مورد استفاده قرار می‌گیرند، زیرا شرایط لازم برای واکنش و کاتالیزورها نسبتاً سخت است. تمام روش‌های غیرطبیعی توسعه‌یافته دارای مزایا و معایبی هستند که دامنه کاربرد آنها را محدود می‌کند.

۳ سازوکار عملکرد MSPE بر اساس MCOFs

برای حل مشکلات جمع‌آوری COFها از بافت‌های پیچیده در طول پیش‌تخلیظ نمونه برای بافت‌های پیچیده، کامپوزیت‌های مغناطیسی مبتنی بر COF توسعه یافته‌اند. تهیه موفقیت‌آمیز MCOFهای مختلف، جاذب‌های مغناطیسی مبتنی بر COF را در فرایند MSPE نمونه‌های مواد غذایی محبوب می‌کند. MSPE



شکل ۱ طرحواره تجزیه و تحلیل نمونه‌های غذا و روش استخراج فاز جامد مغناطیسی بر اساس MCOFs.

به عنوان میزبان برای تشکیل پیوندهای هیدروژنی عمل کنند. در حلال‌های آبی، نیروهای موثر پیوند هیدروژنی به طور کلی نیازمند استحکام قوی پیوندهای هیدروژنی تشکیل شده بین MCOFها و گونه‌ها هدف هستند تا از تداخل محیط جلوگیری شود. به طور کلی گروه دهنده پیوند هیدروژنی و پذیرنده پیوند، نقش اصلی را در اثر استحکام پیوند هیدروژنی ایفا می‌کند.

۴. تعامل آب‌گریز. جذب آب‌گریز با استفاده از برهم‌کنش آب‌گریز گونه هدف و جاذب در محیط آبی انجام می‌شود. چندین آلاینده آلی به دلیل آب‌گریزی قوی با $\log K_{ow}$ بالا و pK_a کم می‌توانند به راحتی از بافت آبی فرار کنند و بر روی سطح MCOFs جذب شوند. در همین حال، سطح MCOFها را می‌توان با گروه‌های مختلف آب‌دوست به عنوان مثال، N-H، O-H اصلاح کرد که می‌تواند پراکندگی یکنواخت را القا کند.

۵. پیوند $\pi-\pi$. پوشش MCOF به عنوان ساختاری مزدوج که از ترکیب واحدهای ساختمانی آلی تشکیل شده است شناخته می‌شود. MCOFها دارای سامانه الکترون ناپایدار بزرگ است که می‌تواند برهم‌کنش‌های قوی با ترکیبات آروماتیک ایجاد کند. سازوکار جذب رایج برای آلاینده‌های آلی، به ویژه ترکیبات آروماتیک، ترکیب $\pi-\pi$ با MCOFها در نظر گرفته می‌شود. بیشتر این ترکیب با انباشتن ساختارهای حلقه بنزن از لیگاند‌های آلی و آلاینده‌های هدف مربوطه انجام می‌شود. در همین حال، توزیع شعاعی اتم‌های کربن که توسط گروه‌های عاملی در MCOFها و اتم‌های کربن گونه‌های هدف به هم مرتبط شده‌اند، ترکیب $\pi-\pi$ را تشکیل می‌دهند.

۶. نیروی واندروالس. به عنوان نیروی برهم‌کنش بین مولکولی، نیروی واندروالس نقشی ضروری در فرایند MSPE ایفا می‌کند. با توجه به ویژگی‌های ساختار متخلخل و تخلخل بالای MCOFها، ترکیبات مولکولی کوچک با اندازه‌های خاص در مکان‌های خالی MCOFها محصور شده‌اند که برهم‌کنش‌های بین مولکولی را افزایش می‌دهد. در همین حال، اکثر MCOFها دارای سطح ویژه بالایی هستند که فضای تشخیص کافی برای مولکول‌های گونه‌های هدف و شرایط مطلوب برای تشکیل برهم‌کنش‌های واندروالس را فراهم می‌کند.

۷. سایر تعاملات. به غیر از عوامل فوق، واکنش کووالانسی بین MCOFها رخ می‌دهد و گونه‌های هدف عامل مهمی برای تضمین جذب کارآمد است. اصلاح جهت‌دهی تیول، آلایل، حلقه پیریدین، وینیل و سایر گروه‌های عاملی، کمپلکس MCOFها را با یون‌های مختلف فلزات سنگین به منظور جذب موثر یون‌های فلزات سنگین در بافت‌های مختلف هدایت می‌کند.

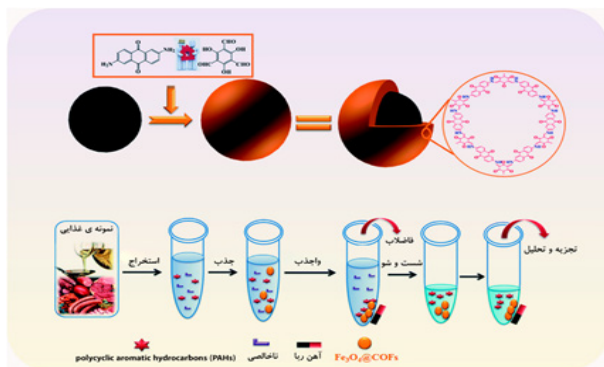
از فشار برگشتی بالا و مشکلات گرفتگی ناشی از ستون SPE جلوگیری می‌کند [۱۷]. به طور کلی، MSPE فن آماده‌سازی سریع و کارآمدی است. MCOFها می‌توانند به عنوان استخراج‌کننده‌های مغناطیسی در MSPE استفاده شوند.

سازوکار احتمالی استخراج گونه‌ها در روش استخراج فاز جامد مغناطیسی مبتنی بر MCOFs. خواص ویژه برجسته جاذب‌ها برهم‌کنش‌های متعدد بین MCOFها و گونه‌های هدف را ممکن و کارایی جذب را افزایش می‌دهد. علاوه بر این، بر اساس ویژگی‌های قابل اصلاح MCOFs، مولکول‌های کوچک با گروه‌های عاملی مختلف اغلب با اصلاح پس از سنتز کمپلکس می‌شوند MCOFها. عامل‌دار حاصل گزینش‌پذیری بالا و کارایی جذب عالی را برای گونه‌های هدف نشان می‌دهند. کشف سازوکار جذب نقش اساسی در توسعه جاذب‌های خاص و بهبود ظرفیت جذب برای آلاینده‌های مختلف دارد. دلایل احتمالی برای میل ترکیبی بالا بین MCOFها و گونه‌های هدف در ادامه مورد بحث قرار گرفته است.

۱. سطح ویژه بالا. سطح ویژه بالای MCOFها چندین محل اتصال را برای گونه‌های هدف فراهم می‌کند که باعث افزایش سطح تماس بین گونه‌های هدف و MCOF می‌شود. به عنوان پلیمر بلوری متخلخل، COFها به طور گسترده به دلیل تخلخل دائمی، سطح ویژه بزرگ و ساختار منافذ قابل تنظیم، استفاده می‌شوند. در ترکیب با MCOFها، همراه با MNPها توزیع اندازه منافذ متعدد، سطح ویژه وسیع و خواص مغناطیسی قوی که شرایط مطلوبی را برای جداسازی سریع فراهم می‌کند را نشان می‌دهد. به طور خاص سطح ویژه عالی، مکان‌های فعال تعاملی کافی بین MCOF و گونه‌ها هدف را تضمین می‌کند و ساختار قابل تنظیم، محیط رسانا و گزینش‌پذیری را برای گونه هدف فراهم می‌کند.

۲. برهم‌کنش بر اساس نیروهای الکترواستاتیکی. MCOFها را می‌توان باردار کرده و با بارهای خاص، تغییر داد. در این راستا، چندین واحد یونی برای ایجاد COFهای یونی (Ionic covalent Organic Frameworks) استفاده شده که بر روی سطح MNPها بارگذاری شدند تا MCOFهای باردار را تشکیل دهند MCOFهای غنی از تبادل یونی، برهم‌کنش‌های الکترواستاتیکی را با برخی از گونه‌های دارای بار مخالف ایجاد می‌کنند و می‌توانند کارایی جذب را بهبود بخشند.

۳. برهم‌کنش بر اساس پیوند هیدروژنی. وجود برهم‌کنش‌های پیوند هیدروژنی قوی بین گونه‌های هدف و گروه‌های عاملی حاوی هیدروژن به عنوان مثال، O-H، N-H در MCOFها نیز نقشی فراوان دارد. اکثر MCOFها از طریق ترکیب COF و MNP ساخته می‌شوند COFهای عاملی اصلاح‌شده سطحی می‌توانند



شکل ۲ روش سنتزی مواد $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{COF}(\text{TpDA})$ و استفاده از $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{COF}(\text{TpDA})$ به عنوان جاذب برای MSPE.

که به سلامت عمومی آسیب جدی وارد می‌کند. به عنوان ماده‌ای غیرطبیعی یا طبیعی، افزودنی‌های غذایی برای بهبود رنگ، ظاهر، طعم و ماندگاری مواد غذایی اضافه شده است. این افزودنی‌ها مانند نیترات‌ها، قرمز سودان و گلوتامات سدیم به دلیل قیمت‌های پایین و اثرات آشکار که باعث آلودگی جدی مواد غذایی شده است، خودسرانه توسط تولیدکنندگان به مواد غذایی اضافه می‌شوند. پلیمرهایی با وزن مولکولی بالا، بخشی ضروری بسته‌بندی مواد غذایی هستند و کاربرد گسترده نرم‌کننده‌ها، آنتی‌اکسیدان‌ها و نیز پشتیبانی قوی برای حمل و نقل و نگه‌داری مواد غذایی فراهم کرده است. متأسفانه، این پلیمرها از طریق استفاده نادرست از مواد بسته‌بندی، خطرات جدی ایمنی مواد غذایی را به همراه دارند. با توجه به سرطان‌زایی و سمیت بالای این افزودنی‌های پلیمری، ایجاد روش‌های اندازه‌گیری کارآمد، ایمن و سریع برای ایمنی مواد غذایی حیاتی است. علاوه بر این، چندین محصول گرماکافت معطر مانند هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای (PAHs) سلامت انسان را به خطر انداخته‌اند. بیشتر PAHها از احتراق ناقص مواد آلی و تجزیه حرارتی در طی فرآوری مواد غذایی به دست آمده‌اند و تجمع بیش از حد آن باعث اختلال در سامانه غدد درون‌ریز و تولید مثل انسان می‌شود. MCOFها انتخابی مناسب برای استخراج و تجزیه و تحلیل PAH در غذا در نظر گرفته می‌شوند. به عنوان مثال، شی و همکاران، ۱،۳،۵-تری فرمیل فلوروگلوکوسینول و ۲،۶-دیامینو آنتراکینون متراکم شده بر روی سطح نانوذرات مغناطیسی از طریق پیوند بر اساس جاذب مغناطیسی $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TpDA}$ ، یک فرایند MSPE ساده و سریع برای PAHها در روغن خوراکی و گوشت‌های کبابی ایجاد کردند (شکل ۲).

۴ کاربرد MCOF بر اساس فناوری MSPE در تجزیه و تحلیل گونه‌های هدف در نمونه‌های غذایی

تجزیه و تحلیل ایمنی مواد غذایی نقش مهمی در کاهش آلودگی مواد غذایی و حفظ سلامت انسان ایفا می‌کند. به ویژه، آلاینده‌های مختلف از جمله باقی‌مانده آفت‌کش‌ها، بقایای داروها، افزودنی‌های پلیمری، محصولات گرماکافت و سایر آلاینده‌ها هستند. در هنگام پردازش و ذخیره‌سازی، مواد غذایی در معرض خطر قرار می‌گیرند که به طور جدی زندگی و سلامت انسان را تهدید می‌کند [۱۸]. برای تجزیه و تحلیل دقیق آلاینده‌ها، عصاره‌گیری‌های عالی با ساختار و خواص خاص در تجزیه و تحلیل مواد غذایی به کار گرفته شد. با تکیه بر فناوری MSPE، توسعه و به‌کارگیری MCOFها کلیدی مناسب برای تحلیل گونه‌های هدف مواد غذایی است.

-تجزیه و تحلیل و اندازه‌گیری آفت‌کش‌ها. برای افزایش کشاورزی، از سموم دفع آفات به طور گسترده در تولیدات کشاورزی استفاده می‌شود تا آسیب آفات، علف‌های هرز و قارچ‌ها به محصولات کاهش یابد. با این حال، استفاده بیش از حد می‌تواند باعث مهاجرت سموم در زنجیره غذایی شود، و اثرات قرار گرفتن در معرض این سموم تهدیدهای جدی برای سلامت عمومی دارد. کمیسیون اروپا حداکثر حد باقی‌مانده (Maximum Residue Limits) آفت‌کش‌ها را در بافت‌های غذایی مختلف برای تضمین ایمنی جهانی مواد غذایی تبیین کرده است. بنابراین، تجزیه و تحلیل بقایای آفت‌کش‌ها در محصولات کشاورزی و مواد غذایی برای محافظت از انسان در برابر قرار گرفتن در معرض آلودگی ضروری است. به طور کلی، روش‌های کمی و کیفی سنتی تجزیه و تحلیل بقایای آفت‌کش‌ها عمدتاً بر فنون‌های سوانگاری نوین متکی هستند. با توجه به وجود کمی باقی‌مانده آفت‌کش‌ها و پیچیدگی بافت‌های غذایی، فناوری MSPE به طور گسترده برای جداسازی و پیش‌تغلیظ گونه‌های هدف به کار گرفته شده است. رایج‌ترین آفت‌کش‌ها در تولیدات کشاورزی عبارتند از سموم اورگانوفسفره (OPPs)، علف‌کش‌های فنیل اوره (PUHs)، آفت‌کش‌های پیرتروید (PPs) و علف‌کش‌های فنوکسی‌کربوکسیلیک اسید (PCAs).

-تجزیه و تحلیل و اندازه‌گیری افزودنی‌های پلیمری و قابل تجزیه در اثر حرارت. افزودنی‌های پلیمری موجود در مواد غذایی را می‌توان به انواع مختلفی از جمله افزودنی‌های غذایی و پلیمرهایی که در بسته‌بندی استفاده می‌شود تقسیم کرد. اکثر آن‌ها از تولید مواد شیمیایی منشاء می‌گیرند و استفاده بیش از حد ممکن است باعث نفوذ به بدن انسان در زنجیره غذا شود

۵ نتیجه‌گیری و چشم‌انداز آینده

توسعه فنون آماده‌سازی نمونه مؤثر همراه با فنون سوانگاری جدید، برای تعیین اجزای مضر در بافت‌های غذایی پیچیده است. از دیدگاه پیشرفت تحقیقات فعلی، توسعه و کاربرد MCOFs همراه با فناوری MSPE ظرفیت زیادی در نظارت بر ایمنی مواد غذایی نشان خواهد داد. MCOFs به دلیل خواص ساختاری و شیمیایی منحصر به فردشان مانند خواص مغناطیسی قوی، سطح ویژه بزرگ، گروه‌های عاملی، تخلخل دائمی و پایداری شیمیایی عالی، جاذب مغناطیسی عالی در نظر گرفته می‌شوند. گروه‌های عاملی MCOFs با مونومرها یا پلیمرهایی که حاوی گروه‌های عاملی مختلف، رویکردی علمی برای توسعه MCOFs جدید هستند که می‌توانند به‌طور موثر آلاینده‌های موجود در مواد غذایی را جذب کنند. به‌طور موثر اثر

بافت را حذف می‌کند، و بازده استخراج را بهبود می‌بخشد. پیشرفت اخیر کاربرد MCOFs به‌عنوان استخراج‌کننده‌های مغناطیسی در MSPE برای تجزیه و تحلیل مواد غذایی در این مقاله برجسته شده است. مواد خام برای تهیه MCOFs، مانند محلول‌های پیش‌ساز آهن‌زبا و مونومرهای مختلف COF، بیشتر از تولیدات شیمیایی تأمین می‌شوند. ضروری است که به دنبال آماده‌سازی سبز باشیم. به‌طور کلی، انواع جدید روش‌های پیوند MCOF باید گسترش یابد و MCOFs با پایداری عالی، بازده استخراج بالا و حفاظت از محیط زیست به دست آید. با نگاه به آینده، چشم‌انداز روشنی برای ایمنی مواد غذایی از طریق توسعه MCOFs نوآورانه و پیشرفت‌های مستمر در زمینه تجزیه و تحلیل مواد غذایی ایجاد خواهد شد.

مراجع

1. Qin P., Chen D., Li D., Li M., Mu M., Gao Y., Zhu S., Lu M., Synthesis of Spindle-like Amino-Modified Zn/Fe Bimetallic Metal-Organic Frameworks as Sorbents for Dispersive Solid-Phase Extraction and Preconcentration of Phytohormones in Vegetable Samples, *Food Chem.*, 409, 13527, **2023**.
2. Liang J., Huang Y. B., Cao R., Metal-Organic Frameworks and Porous Organic Polymers for Sustainable Fixation of Carbon Dioxide into Cyclic Carbonates, *Coord. Chem. Rev.*, 378, 32-65, **2019**.
3. Zhou M., Wang T., He Z., Xu Y., Yu W., Shi B., Huang K., Synthesis of Yolk-Shell Magnetic Porous Organic Nanospheres for Efficient Removal of Methylene Blue from Water, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 7, 2924-2932, **2019**.
4. Ryu S. H., Lee D. H., Lee S. M., Kim H. J., Ko Y. J., Ko K. C., Son S. U., Morphology Engineering of a Suzuki Coupling-Based Microporous Organic Polymer (MOP) Using a Sonogashira Coupling-Based MOP for Enhanced Nitrophenol Sensing in Water, *Chem. Commun*, 55, 9515-9518, **2019**.
5. Castaldo R., Avolio R., Cocca M., Gentile G., Errico M. E., Avella M., Carfagna C., Ambrogi V., A Versatile Synthetic Approach toward Hyper-Cross-Linked Styrene-Based Polymers and Nanocomposites, *Macromolecules*, 50, 4132-4143, **2017**.
6. Biswal B. P., Chaudhari H. D., Banerjee R., Kharul U. K., Chemically Stable Covalent Organic Framework (COF)-Polybenzimidazole Hybrid Membranes: Enhanced Gas Separation through Pore Modulation, *Chem. A Eur. J.*, 22, 4695-4699, **2016**.
7. Reddy S. S., Kalla R. M. N., Varyambath A., Kim I., Sulfonic Acid Functionalized Hyper-Cross-Linked Polymer: An Efficient Heterogeneous Acid Catalyst for the Synthesis of N-Containing Bisphosphonates, *Catal. Commun*, 126, 15-20, **2019**.
8. James A. M., Harding, S., Robshaw T., Bramall N., Ogden M. D., Dawson R., Selective Environmental Remediation of Strontium and Cesium Using Sulfonated Hyper-Cross-Linked Polymers (SHCPs), *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 11, 22464-22473, **2019**.
9. Gao H., Ding L., Bai H., Li L., Microporous Organic Polymers Based on Hyper-Crosslinked Coal Tar: Preparation and Application for Gas Adsorption, *Chem Sus Chem*, 10, 618-623, **2017**.
10. Uribe-Romo F. J., Hunt J. R., Furukawa H., Klöck C., O'Keeffe M., Yaghi O. M., A Crystalline Imine-Linked 3-D Porous Covalent Organic Framework, *J. Am. Chem. Soc.*, 131, 4570-4571, **2009**.
11. Kuhn P., Antonietti M., Thomas A., Porous, Covalent Triazine-Based Frameworks Prepared by Ionothermal Synthesis, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 47, 3450-3453, **2008**.
12. Wang K., Yang L. M., Wang X., Guo L., Cheng G., Zhang C., Jin S., Tan B., Cooper A., Covalent Triazine Frameworks via a Low-Temperature Polycondensation Approach, *Angew Chem. Int. Ed.*, 56, 14149-14153, **2017**.
13. Bhanja P., Bhunia K., Das S. K., Pradhan D., Kimura R., Hijikata Y., Irle S., Bhaumik A., A New Triazine-Based Covalent Organic Framework for High-Performance Capacitive Energy Storage, *Chem Sus Chem*, 10, 921-929, **2017**.
14. Dinari M., Momeni M. M., Afshari M., Fabrication and Characterization of Hybrid Films Based on Polyaniline and Graphitic Carbon Nitride Nanosheet, *J. Appl. Polym. Sci.*, 133, **2016**.
15. Yan Z., He M., Chen B., Hu B., Covalent Triazine Frameworks/Cobalt Composites for Magnetic Solid Phase Extraction of Pyrethroids from Food Samples Followed by Gas Chromatography-Flame Ionization Detection, *Adv. Sample Prep*, 1, 100006, **2022**.
16. Liu G., Chen H., Zhang W., Ding Q., Wang J., Zhang L., Facile Mechano-Chemistry Synthesis of Magnetic Covalent Organic Framework Composites for Efficient Extraction of Microcystins in Lake Water Samples, *Anal. Chim. Acta*, 1166, 338539, **2021**.
17. Liu X., Li S., Wang D., Ma Y., Liu X., Ning M., Theoretical Study on the Structure and Cation/anion Interaction of Triethylammonium Chloroaluminate Ionic Liquid, *Comput. Theor. Chem.*, 1073, 67e74, **2015**.
18. Pandiselvam R., Kaavya R., Jayanath Y., Veenuttranon K., Lueprasitsakul P., Divya V., Kothakota A., Ramesh S.V., Ozone as a Novel Emerging Technology for the Dissipation of Pesticide Residues in Food Sea, *Trends Food Sci. Technol.*, 97, 38e54, **2020**.