



کاربرد پلیمرهای قالب مولکولی در جداسازی و حذف مواد رنگزا

مصطفی حسنی سعدی^{۱*}، طاهره پورصابری^۲

۱- استادیار، گروه تجزیه و ارزیابی مواد، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۳۷-۱۴۶۶۵

۲- استادیار، گروه تجزیه و ارزیابی مواد، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۳۷-۱۴۶۶۵

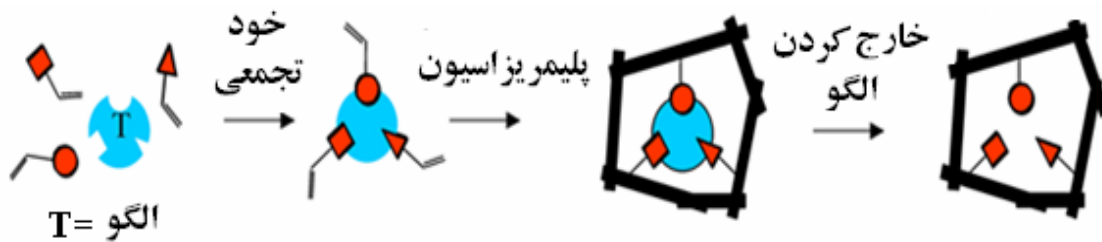
تاریخ دریافت: ۹۱/۶/۲۹ تاریخ بازبینی: ۹۱/۸/۲۲ تاریخ پذیرش: ۹۱/۹/۲۰

چکیده

پلیمرهای قالب مولکولی از موضوعات تحقیقاتی مهم دهه اخیر محسوب می‌شوند. این مواد به گونه‌ای ساخته می‌شوند که با توجه به ویژگی‌های مولکولی مواد، به شکل قالب آن‌ها درآمده و فقط ماده مورد نظر را جذب می‌کنند. ویژگی‌های استثنائی این مواد، آن‌ها را برای استفاده در زمینه‌های مختلفی از جمله جداسازی مناسب ساخته است. در این مقاله نگاهی اجمالی به این پلیمرها، روش ساخت و کاربردهای آن‌ها در جداسازی و حذف مواد رنگزا داریم.

واژه‌های کلیدی

پلیمرهای قالب مولکولی، قالب‌زنی مولکولی، جداسازی، حذف مواد رنگزا، الگو.



۱- مقدمه

پلیمرهای قالب مولکولی کاربردهای متعددی در روش‌های مختلف تجزیه‌ای نظیر استخراج، کروماتوگرافی، تهیه حسگرهای بسیار گزینشی الکتروشیمیایی و طیف‌سنجی داشته و در سال‌های اخیر گزارشات متعددی در این زمینه به ثبت رسیده است [۱۴، ۱۳]. ذره الگو می‌تواند یک یون باشد که در این صورت به فرآیند، قالب‌زنی یونی^۹ (II) گفته می‌شود. پلیمرهای قالب یونی تمام ویژگی‌های پلیمرهای قالب مولکولی را دارند بجز اینکه بجای مولکول‌ها میان یون‌ها تمایز قائل می‌شوند [۱۵].

۲- مفهوم قالب‌زنی

قالب‌زدن اشاره به فرآیند تولید یک اثر یا یک قالب به‌وسیله فشار روی یک سطح را دارد. در فرآیند قالب‌زنی مولکولی، مولکول‌ها برای خلق نشان‌های مشخص در داخل یک شبکه پلیمری مورد استفاده قرار می‌گیرند. عبارت کامل قالب‌زنی مولکولی برای اولین بار در متون مربوط به سال ۱۹۸۰ مشاهده می‌شود [۱۶]. از آن پس این عبارت عمومیت بیشتری یافت و امروزه عبارت قالب‌زنی مولکولی همراه با عبارت MIP [۱۷] به‌طور وسیعی استفاده می‌شود. در قالب‌زنی مولکولی تشبیه قفل و کلید صادق می‌باشد. کلید، با اصطلاحاتی از قبیل الگو، مولکول هدف و مولکول آنالیت^{۱۰} بیان می‌شود. واحدهای ساختاری قفل به‌طور معمول مونومرهای عامل‌دار یا عاملی نامیده می‌شوند، اگرچه هنوز پلیمرها به‌عنوان واحدهای سازنده قالب‌ها استفاده می‌شوند. چسب مولکولی^{۱۱} که برای ثابت‌کردن واحدهای ساختمانی قفل و کلید مورد استفاده قرار می‌گیرد اغلب تحت عنوان شبکه‌ساز^{۱۲} یا مونومرهای شبکه‌ساز بیان می‌شود. فرآیند قالب‌زدن در ابتدا در یک حلال که حلال مورد استفاده در اینجا به‌عنوان پورژن^{۱۳} نامیده می‌شود صورت می‌گیرد.

۳- فناوری قالب‌زنی مولکولی

انواع متنوعی از روش‌ها برای طراحی و ساخت قالب‌های مولکولی وجود دارد که در این میان فناوری قالب‌زنی مولکولی از طریق پلیمرهای سه بعدی با ساختار سخت که دارای اتصالات عرضی هستند، بیش از سایر موارد گسترش یافته است [۱۸]. برای تهیه این دسته از پلیمرها، ابتدا مونومرهای عاملی با مولکولی که قالب می‌شود، تشکیل کمپلکس داده و در جهت‌ها و مکان‌های خاصی از فضا که توسط مکان و جایگاه گروه‌های عاملی مولکول هدف تعیین و دیکته می‌شود قرار می‌گیرند. این آرایش و قرارگیری از طریق انواع برهم‌کنش‌های شیمیایی و فیزیکی - شیمیایی شناخته شده مانند برهم‌کنش‌های هیدروژنی، یونی، قطبی - قطبی، غیر قطبی - غیر قطبی و غیره امکان‌پذیر است که نوع و میزان آن را عواملی مثل محیط پلیمریزاسیون (نوع و خواص حلال)، ساختار شیمیایی مولکول هدف، ساختار شیمیایی مونومرهای عاملی، نوع و تعداد گروه‌های عاملی در مولکول‌های درگیر در واکنش و غیره تعیین می‌کند [۱۹].

تشکیل کمپلکس بین مولکول‌ها در نتیجه برخورد تصادفی بین آن‌ها صورت می‌گیرد. طول عمر کمپلکس‌های ناشی از برخورد بسیار کم بوده و غلظت‌شان در محلول اندک است. اما مولکول‌هایی هستند که به دقت بین یک مولکول و یک مولکول دیگر، تمایز قایل می‌شوند که به آن‌ها گیرنده^۱ گفته می‌شود. این گیرنده‌ها با دقت بالایی جفت خود را از بین تعدادی از مولکول‌های دیگر شناسایی کرده و با آن تشکیل کمپلکس می‌دهند. در این حالت غلظت کمپلکس حاصل قابل توجه بوده و کمپلکس پایدار است. تاریخچه قالب‌زنی مولکولی^۲ به کار پولیاکوف^۳ بر روی سیلیکاژل قالب زده شده در اوایل دهه ۱۹۳۰ بر می‌گردد [۱]. در دهه ۱۹۵۰ روش بسیار مشابهی در آزمایش دیک^۴ به منظور ایجاد جاذبه برای مولکول‌های رنگزا به وسیله سیلیکاژل به‌کار گرفته شد [۲] که از نظریه لینوس پاتولینگ^۵ در مورد چگونگی تشکیل آنتی بادی‌ها [۳] الهام گرفته بود. قالب‌زنی در پلیمرهای آلی برای اولین بار در دهه ۱۹۷۰، یعنی هنگامی که قالب‌زنی کووالانسی در پلیمرهای وینیل گزارش شد، ظاهر شد [۴]. قالب‌زنی غیرکووالانسی به شکلی که امروزه ما آن را می‌شناسیم در حدود یک دهه قبل معرفی شد [۵]. در طول دو دهه اخیر حجم زیادی از اطلاعات بر روی توسعه شکل‌های مختلف مواد پلیمر قالب مولکولی (MIP)^۶ متمرکز شده و این امکان را فراهم کرده است که روش قالب‌زنی به حوزه‌های علمی جدیدی از قبیل حسگرهای زیستی/شیمیایی [۶، ۷] نانوفناوری [۸، ۹]، بیوفناوری [۱۰]، سنتز و کاتالیز شیمیایی [۱۱] گسترش یابد. اخیراً^۷ روش «قالب‌زنی مولکولی (یونی)»^۸ (MI) برای فراهم کردن گیرنده‌های مصنوعی با بهره بالا و هزینه پایین توسعه یافته است. در این روش یک شبکه پلیمری حول یک الگو^۸ (مولکول هدف) تشکیل می‌شود. حذف الگو، حفره‌ای در بستر پلیمر باقی می‌گذارد. این حفره‌ها هم از نظر جهت‌گیری فضایی گروه‌های عاملی موجود در آن‌ها و هم از نظر شکلی و اندازه، مکمل مولکول الگو هستند. از این رو شبکه پلیمری قادر به جذب مجدد مولکول الگو به‌طور گزینشی خواهد بود. به این ترتیب پلیمر حاصل یک گزینش‌پذیری از پیش تعیین شده برای مولکول هدف یا دسته‌ای از مولکول‌هایی که از نظر ساختاری شبیه آن هستند، نشان می‌دهد. چنین گزینش‌پذیری بالایی برای اهداف تجزیه‌ای بسیار جالب و مفید است. همچنین این پلیمرها دارای پایداری حرارتی و مکانیکی بسیار بالایی بوده و در محیط‌های اسیدی نیز قابلیت‌های خود را حفظ می‌کنند. به دلیل توانایی بالای این پلیمرها در بازساخت گونه‌ها، یکی از قدرتمندترین ابزارها جهت جداسازی را فراهم می‌آورند. همچنین سنتز این مواد روشی آسان و از نظر اقتصادی مقرون بصره است [۱۲].

¹ Receptor

² Molecular imprinting

³ Polyakov

⁴ Dickey

⁵ Linus pauling

⁶ Molecularly imprinted polymers

⁷ Molecular (Ion) Imprinting (MI)

⁸ Template

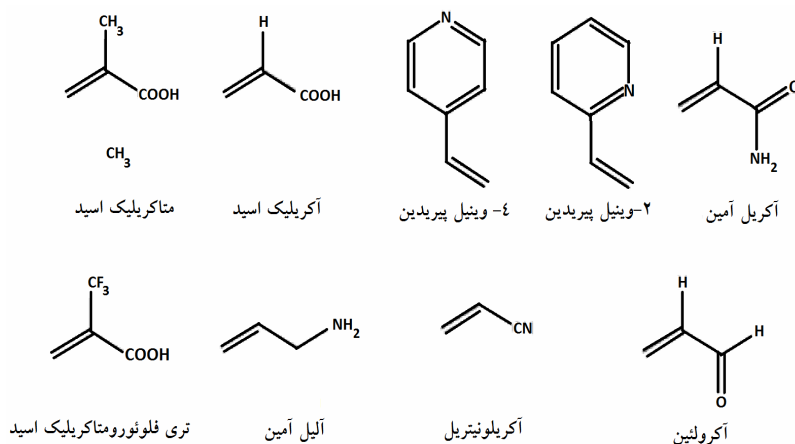
⁹ Ion Imprinting (II)

¹⁰ Analyte

¹¹ Molecular glue

¹² Cross linker

¹³ Porogen



شکل ۱- تعدادی از مونومرهای عاملی که بیشترین استفاده را در روش غیر کووالانسی دارند.

- آیا مولکول هدف روی گروه‌های قابل پلیمر شدن مؤثر است؟
 - آیا مولکول هدف دارای گروه‌های بازدارنده پلیمریزاسیون - مانند گروه تیولی یا هیدروکسیونی- است؟
 - آیا مولکول هدف می‌تواند تحت شرایط دمایی یا نوری مورد استفاده برای پلیمریزاسیون پایدار بماند؟

۴-۲- مونومرهای عاملی^۱

امروزه مونومرهای عاملی بسیاری به صورت تجاری در دسترس هستند. مونومرها با توجه به ویژگی‌های الگو انتخاب می‌شود به صورتیکه بیشترین و قوی‌ترین برهم‌کنش بین آن‌ها وجود داشته باشد. انتخاب مونومر مناسب در میزان کارایی نهایی فرآیند تأثیر فراوانی دارد. مونومرهای عاملی مسئول برهم‌کنش‌های نقاط اتصال، نقش زده شده در MIP هستند و معمولاً در نسبت‌های مولی بیشتری در مقایسه با مولکول هدف استفاده می‌شوند. در نقش‌زدن غیر کووالانسی، این نکته که مشخصه مولکول هدف با مشخصه مونومر عاملی مکمل باشد بسیار مهم است. به عنوان مثال زمانی که مولکول هدف دارای خواص پیوند هیدروژنی می‌باشد انتخاب مولکول‌های مونومر با خواص پیوند هیدروژنی ارجحیت دارد. امروزه اکثر گزارش‌های ارائه شده در ارتباط با MIP شامل پلیمرهای سنتز شده با روش پلیمریزاسیون رادیکالی و مونومرهای عاملی و شبکه‌سازی است که دارای گروه‌های اکریلیک یا وینیلی هستند و از برهم‌کنش‌های غیر کووالانسی برای آرایش مونومرها در اطراف مولکول هدف استفاده می‌کنند. دلیل آن سنتز سریع و آسان این مواد و قدرت انتخاب گسترده مونومرهای موجود است که به صورت قلیایی (وینیل پیریدین) یا اسیدی (متاکریلیک) و باردار (N₃N₃N₃ - تری‌متیل‌آمینو اتیل متاکریلات) با تشکیل پیوندهای هیدروژنی (اکریل آمیدی)، آب‌گریز (استایرنی) و غیره می‌باشند [۲۱]. شکل ۱ ساختار تعدادی از مونومرهای عاملی را که بیشترین استفاده را در روش غیر کووالانسی دارند نشان می‌دهد.

آرایش مونومرهای عاملی به گونه‌ای است که یک سر مولکول که دارای گروه پلیمریزه شونده است، به صورت آزاد در فضا قرار می‌گیرد در حالی که سر دیگر مونومر که حاوی گروه عاملی می‌باشد به مولکول هدف متصل می‌باشد. بعد از چنین آرایشی، پلیمریزاسیون گروه‌های عاملی صورت می‌گیرد. حال در محیط پلیمریزاسیون عوامل اتصال‌دهنده عرضی یا عوامل شبکه‌ساز که دارای گروه پلیمریزه شونده در دو سر مولکول هستند اضافه می‌شوند. این عوامل موجب می‌شوند که مونومرهای عاملی در مکان خاص ثابت شوند. بعد از تکمیل پلیمریزاسیون، مولکول‌های هدف در داخل مکان‌هایی از پلیمر تشکیل شده جای می‌گیرند و خارج کردن این مولکول‌ها توسط روش‌های شیمیایی حفره‌هایی را ایجاد می‌کند که از لحاظ شکل و اندازه با اندازه مولکول هدف یکسان بوده و همچنین آرایش گروه‌های عاملی موجود در حفره که منشا آن‌ها مونومرهای عاملی می‌باشد، با آرایش و تعداد گروه‌های عاملی مولکول هدف هماهنگ می‌باشد. به‌ویژه به دلیل خاصیت شبکه‌ای و وجود اتصالات عرضی در داخل چنین پلیمری، این جایگاه‌ها پایداری فزاینده‌ای پیدا می‌کنند، در نتیجه چنین مکان‌هایی دارای گزینش‌پذیری بالایی برای مولکول‌های مورد نظر می‌باشند. بدین ترتیب MIP یک فناوری پیشرفته و سریع برای تهیه پلیمرهایی است، که تمایل بالایی به مولکول هدف دارند [۲۰]. به‌طور خلاصه اصول کار شامل مراحل زیر است:

- ۱- ایجاد آرایشی از مونومرهای عاملی قابل پلیمر شدن در اطراف مولکول هدف در محلول حاوی مقادیر بالایی از عوامل اتصال‌دهنده عرضی
- ۲- پلیمریزاسیون مخلوط
- ۳- خارج نمودن مولکول هدف از پلیمر قالب شده

۴- اجزای پلیمر قالب مولکولی

۴-۱- مولکول هدف

مولکول هدف در همه روش‌های قالب‌زدن مولکولی، دارای اهمیت زیاد می‌باشد، چراکه سازمان‌دهی گروه‌های عاملی متعلق به مونومرهای عاملی را بر عهده دارد. مولکول‌های هدف باید تحت شرایط پلیمریزاسیون از نظر شیمیایی بی اثر باشند، بنابراین قبل از پلیمریزاسیون باید به چند سؤال در این زمینه پاسخ گفت:

¹ Functional monomers

۴-۳- شبکه‌ساز

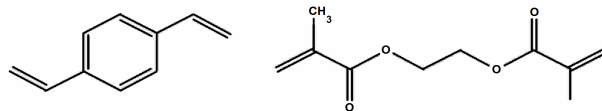
شبکه‌ساز ساختار بافت پلیمر را در MIP کنترل می‌کند و موجب ایجاد مکان‌های تشخیصی پایدار برای مولکول هدف می‌شود. همچنین پایداری مکانیکی خوبی به بافت پلیمر می‌دهد و با تشکیل ساختار سه بعدی از انحلال پلیمر در حلال‌ها جلوگیری می‌کند. منابع زیادی در مورد تاثیر شبکه‌ساز بر رفتار تشخیص مولکولی در پلیمر نقش زده شده موجود است. با استفاده از انواع متفاوت این ترکیبات می‌توان ساختار و محیط اطراف مکان‌های پیوندی را کنترل کرد. به عنوان مثال به کارگیری دی وینیل بنزن باعث افزایش سختی و آب‌گریزی پلیمر می‌شود. در عوض استفاده از اتیلن گلیکول دی متاکریلات باعث افزایش انعطاف‌پذیری و کاهش آب‌گریزی پلیمر می‌شود. البته در برخی شرایط ممکن است به دلیل دخالت سایر عوامل نقش آنها کم رنگ‌تر گردد. نکته دیگری که باید مد نظر قرار گیرد این است که باید واکنش‌پذیری پیونددهنده‌های عرضی مشابه با مونومر باشد. در غیر این صورت یکی از این دو به‌طور آبی پلیمریزه شده و کوپلیمریزاسیون به‌خوبی صورت نمی‌گیرد. عامل مهم دیگر، نسبت مولی میان اتصال‌دهنده عرضی و مونومر است. معمولاً برای ایجاد مواد متخلخل دائمی با پایداری مکانیکی کافی، نسبت بالای شبکه‌ساز لازم است. استفاده از نسبت بالایی از اتصال‌دهنده عرضی موجب کاهش ظرفیت جذبی پلیمر می‌شود در حالی که نسبت‌های پایین‌تر کاهش‌پذیری پلیمر قالب مولکولی را در پی خواهد داشت. برخی از شبکه‌سازها که با پلیمرهای قالب مولکولی سازگارند، شناخته شده‌اند که بسیاری از آن‌ها از نظر تجاری معروفند. دی وینیل بنزن، اتیلن گلیکول دی متاکریلات، تری متیل پروپان و تری متیل اکریلات از جمله شبکه‌سازهای عمومی قابل استفاده می‌باشند. ساختارهای شیمیایی تعدادی از شبکه‌سازها در شکل ۲ آمده است [۲۱].

۴-۴- آغازگرها

واکنش پلیمریزاسیون معمولاً از طریق تجزیه حرارتی یا فوتوشیمیایی یک آغازگر رادیکالی شروع می‌شود. از آغازگرهایی که بیشترین کاربرد را در تهیه پلیمرهای قالب یونی، می‌توان به آزوبیس نیتریل‌ها نظیر ۲ و ۲ - آزوبیس-ایزوبوتیرونیتریل (AIBN) و ۲ و ۲'-آزوبیس (۲ و ۴-دی متیل والرونیتریل) (ABDV) اشاره کرد. ساختار برخی از آغازگرهای مرسوم در شکل ۳ نشان داده شده است.

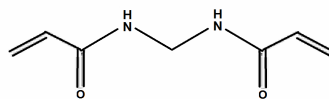
۴-۵- حلال یا پوروژن

معمولی‌ترین و جزئی‌ترین نقش حلال این است که معرف‌ها و مواد واکنش‌دهنده در پلیمریزاسیون را در خود حل کند. اما غیر از این حلال نقش‌های مهم دیگری نیز دارد که یکی از آن‌ها ایجاد ساختاری متخلخل با کانال‌هایی در سراسر شبکه پلیمری می‌باشد که باعث تسهیل در رفت و آمد الگو می‌گردد. با انتخاب حلال‌های مختلف می‌توان حالت فیزیکی پلیمر از قبیل تخلخل، توزیع اندازه حفره‌ها، تورم‌پذیری و سختی را کنترل کرد. پلیمرهای سنتز شده در غیاب حلال بسیار سخت بوده و مکان‌های برهم‌کنش‌دهنده مناسبی ندارند. نقش مهم دیگر حلال پراکنده کردن گرمای تولید شده در طی واکنش پلیمریزاسیون است. در غیاب حلال به دلیل ناهمگونی توزیع حرارت، زنجیره‌های پلیمری به‌صورت متفاوت و ناهمگون تشکیل شده و ساختار پلیمر حاصل یکنواختی مناسبی نخواهد داشت.



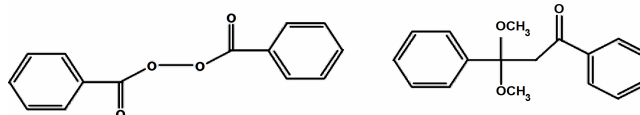
دی وینیل بنزن

اتیلن گلیکول دی متاکریلات



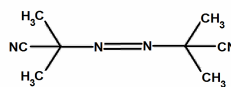
N,N-متیلن بیس آکریل آمید

شکل ۲- تعدادی از شبکه‌سازها که بیشترین استفاده را دارند.



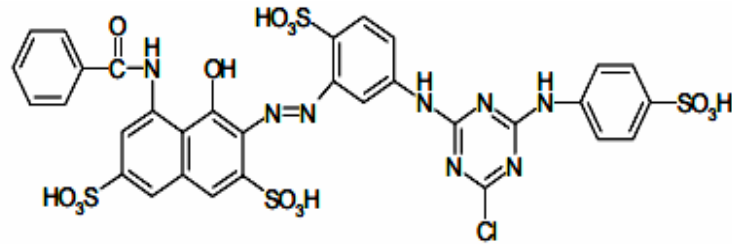
بنزول پروکسید

دی متیل اکتال بنزن

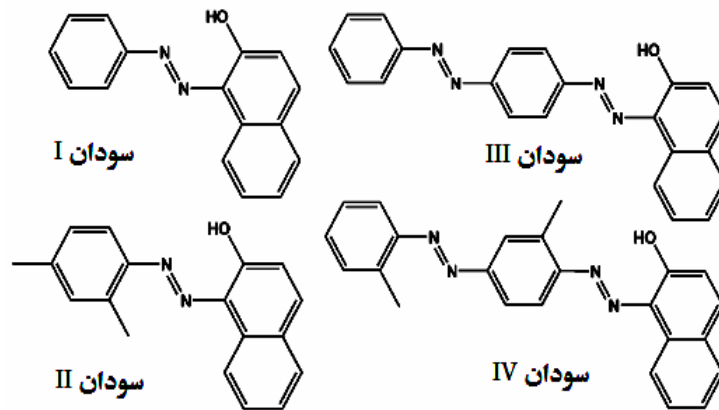


آزوبیس ایزوبوتیرونیتریل

شکل ۳- تعدادی از آغازکننده‌های مورد استفاده در سنتز MIP.



شکل ۴- ساختار سیباکرون راکتیو قرمز [۲۲].



شکل ۵- ساختار مواد رنگزای سودان [۲۳].

رنگزای قرمز به زرد ۱۳/۹ و به آبی ۱۷/۱ می‌باشد. MIP سنتز شده برای پیش تغلیظ ماده رنگزای قرمز با ضریب تغلیظ ۱۰۰ از آب شیر و پساب تصفیه شده نساجی استفاده شد. در این کار اثر pH جرم استخراج‌گر، زمان پیش تغلیظ، زمان شویش و حجم محلول بر روی استخراج بررسی شدند و تحت شرایط بهینه، این ماده رنگزا در حضور سایر مواد رنگزای رقیب به‌طور موفقیت‌آمیزی به میزان ۹۵ - ۹۱٪ بازیافت شد. ژائو و همکارانش^۴ در سال ۲۰۱۰ از پلیمرهای قالب مولکولی مغناطیسی برای استخراج و اندازه‌گیری هم‌زمان مواد رنگزای سودان^۵ (شکل ۵) در نمونه‌های آبی، سس گوجه فرنگی و سوسیس استفاده کردند [۲۳].

در این MIP از ۲- وینیل پیریدین به‌عنوان مونومر عاملی و اتیلن گلیکول دی متاکریلات به‌عنوان شبکه‌ساز استفاده شد. در این کار اثر pH قدرت یونی، سرعت جریان شستشو، جرم استخراج‌گر، زمان پیش تغلیظ و زمان شستشو بر روی استخراج بررسی شدند. ضرایب تشخیص برای سودان I تا IV به ترتیب ۲/۹، ۱/۹، ۱/۹ و ۲/۳ بود. حد تشخیص این مواد رنگزا در محدوده ۰/۰۵ تا ۰/۰۱ نانوگرم بر میلی‌لیتر برای آب رودخانه، ۳ تا ۱ نانوگرم بر گرم برای سس گوجه فرنگی و ۰/۸ تا ۳ نانوگرم بر گرم برای سوسیس بود. لو و همکارانش^۶ در سال ۲۰۱۱ از یک پلیمر قالب مولکولی جدید برای استخراج و اندازه‌گیری مواد رنگزای اسیدی محلول در آب از نمونه‌های پساب و نوشابه‌های غیر الکلی استفاده کردند [۲۴].

۵- مراحل ایجاد قالب بعد از سنتز

بعد از کامل شدن سنتز، مرحله اصلی یعنی خارج کردن مولکول‌های هدف از داخل پلیمر فرا می‌رسد. بعد از اینکه پلیمر جامد تشکیل شد، در هاون خرد شده و برای رسیدن به اندازه مطلوب الک می‌گردد. سپس مولکول‌های هدف، با قرار گرفتن قالب‌های مولکولی در حلال‌ها یا محلول‌های مناسب یا استفاده از سوکسله^۱ استخراج و خارج می‌شوند. در نتیجه ذرات پلیمری محکم و پایدار با حفرات نانومتری باقی می‌ماند که از نظر شکل و برهم‌کنش‌های فیزیکی-شیمیایی مکمل مولکول‌های قالب شده هستند. بدین طریق پلیمر حاصله دارای حافظه مولکولی است که قادر است به طور گزینش‌پذیری مولکول هدف را تشخیص دهد.

۶- مروری بر کارهای انجام شده در زمینه کاربرد پلیمرهای قالب

مولکولی در جداسازی و حذف مواد رنگزا

الدگس و همکارانش^۲ در سال ۲۰۰۸ از یک پلیمر قالب مولکولی جدید برای استخراج ماده رنگزای راکتیو سیباکرون^۳ (شکل ۴) استفاده کردند [۲۲]. MIP مورد استفاده در حلال کلروفرم با استفاده از متاکریلیک اسید به‌عنوان مونومر، اتیلن گلیکول دی متاکریلات به عنوان شبکه‌ساز، AIBN به‌عنوان آغازگر و سیباکرون قرمز به‌عنوان الگو تهیه شد. ظرفیت جذب برای ماده رنگزای قرمز از ۲۴ به ۷۹/۳ میلی‌گرم بر گرم در pH= ۴ افزایش یافت. ضریب انتخاب‌گری

⁴ Zhao

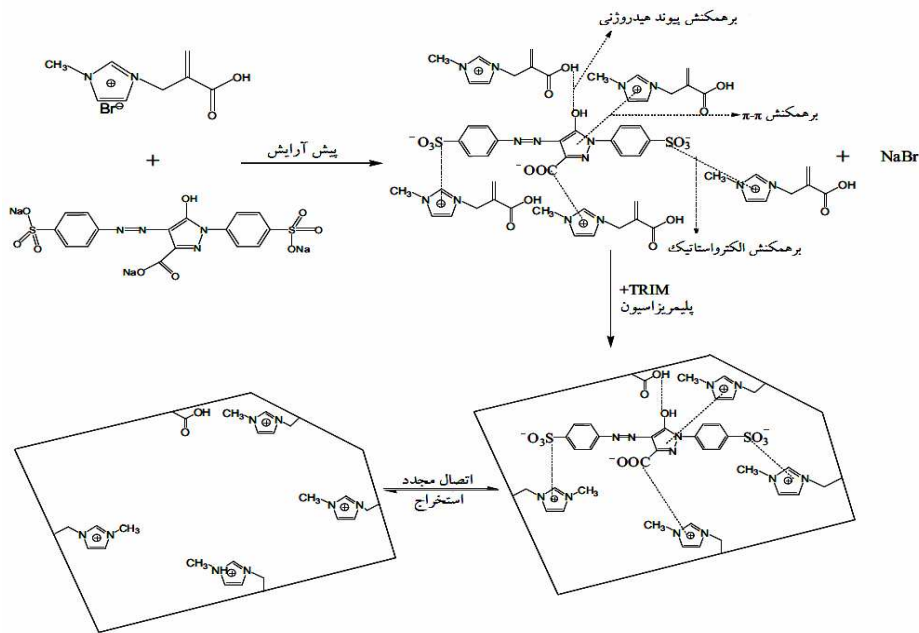
⁵ Sudan dye

⁶ Luo

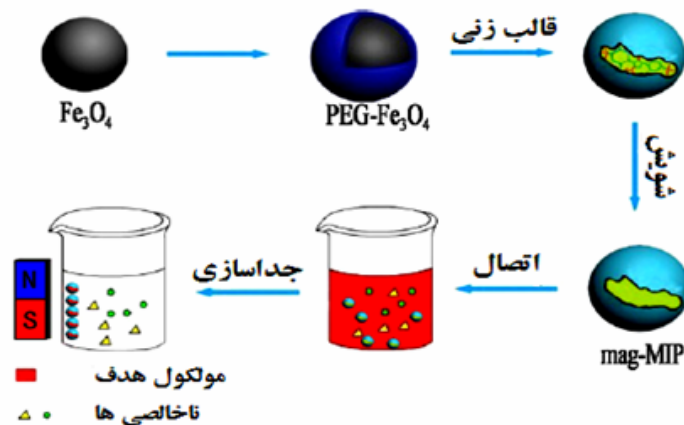
¹ Soxhlet

² Al-Degs

³ Cibacron



شکل ۶- شمای سازوکار ساخت MIP مورد استفاده [۲۴].



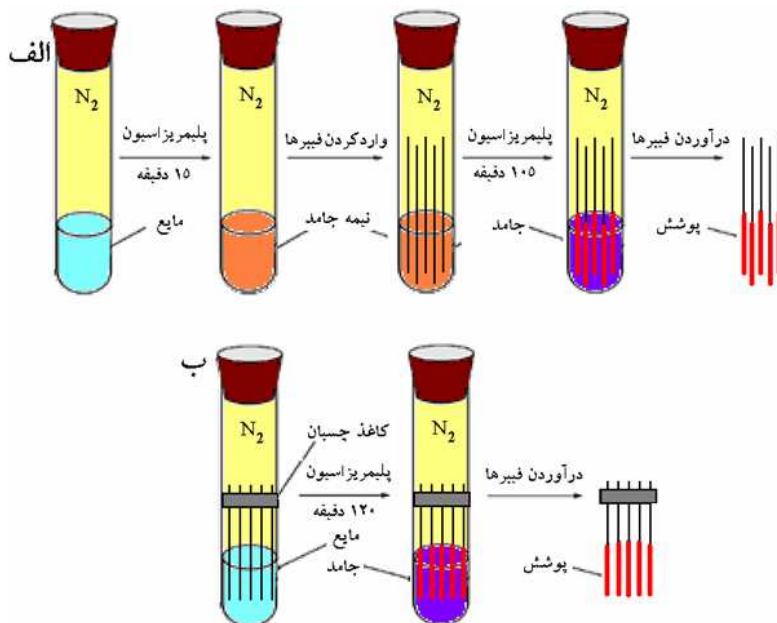
شکل ۷- مسیر سنتز پلیمر قالب مولکولی سازگار با آب و کاربرد آن در حذف مواد رنگزای اسیدی محلول در آب با استفاده از میدان مغناطیسی خارجی [۲۵].

۲۰۱۱ از پلیمرهای قالب مولکولی مغناطیسی برای حذف مواد رنگزای اسیدی محلول در آب از نمونه‌های زیست محیطی استفاده کردند (شکل ۷) [۲۵]. در این MIP از نانو ذرات مغناطیسی مگنتایت استفاده شده بود که امکان جداسازی با استفاده از آهن‌ربا را فراهم می‌آورد. در این کار علاوه بر مقایسه جاذب‌های مختلف و مطالعات سینتیکی، اثر pH، جرم استخراج‌گر، زمان پیش تغلیظ، زمان شویش و حجم محلول بر روی استخراج بررسی شد. ظرفیت جذب ۷۱/۱۲ میلی گرم بر گرم بالاتر از سایر جاذب‌ها می‌باشد. به‌عنوان مثال ظرفیت جذب اسید آبی ۲۹ بر روی تبادل‌گر آنیونی ماکرومتخلخل ۲۱/۴۰ میلی گرم بر گرم، اسید قرمز ۷۳ بر روی کیتوسان^۲ ۲۷/۵ میلی گرم بر گرم و تارتازین بر روی رزین تبادل‌گر آنیونی پلی استایرنی بازی قوی ۵۰ میلی گرم بر گرم می‌باشد.

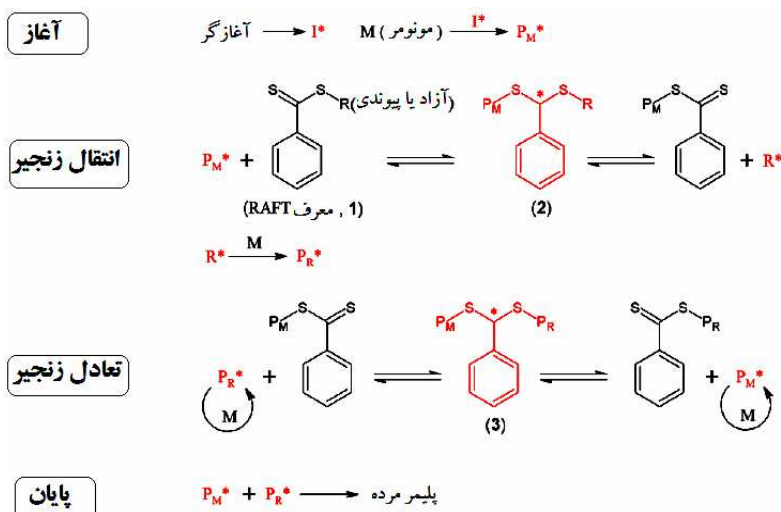
MIP در سیستم متانول- آب سنتز شد و از تارتازین^۱ به عنوان قالب و ۱- α -متیل آکریلات)-۳- متیل ایمیدازولیوم برومید به‌عنوان مونومر عاملی استفاده گردید. این مونومر قادر به برقراری برهم‌کنش‌های آگریزی $\pi-\pi$ پیوند هیدروژنی و الکترواستاتیک با مولکول قالب می‌باشد (شکل ۶). در این کار اثر pH، جرم استخراج‌گر، زمان پیش تغلیظ، زمان شستشو، ترکیب محلول شویش و حجم محلول بر روی استخراج بررسی شدند. بازده حذف مواد رنگزای اسیدی محلول در آب بسیار بالا و همگی بیش از ۹۵٪ در آب مقطر، آب شیر، آب رودخانه و پساب می‌باشد.

به‌علاوه در این روش امکان بازیابی مواد رنگزای اسیدی محلول در آب از محیط‌های آبی وجود دارد و همچنین از جاذب سنتز شده حداقل ۵ بار بدون کاهش چشمگیر در بازده حذف می‌توان استفاده کرد. لو و همکارانش در سال

² Chitosan¹ Tartrazine



شکل ۸- نمایش شماتی سازوکار دو روش مورد استفاده برای تهیه فیبر پوشش داده شده با MIP: (الف) وارد کردن فیبرها در پلیمر نیمه جامد بعد از ۱۵ دقیقه پلیمریزاسیون و (ب) وارد کردن آرایه‌ای از فیبرها که به‌طور موازی توسط کاغذ چسبان تثبیت شده‌اند درون محلول مایع قبل از پلیمریزاسیون [۲۶].



شکل ۹- نمایش شماتی پلیمریزاسیون RAFT [۲۷].

تکرارپذیری بر روی استخراج بررسی شد. حد تشخیص اندازه‌گیری مواد رنگزای مذکور در محدوده ۲/۵ تا ۴/۶ نانوگرم بر گرم و میزان بازیافت نمونه آمیخته^۳ در محدوده ۸۶/۳ تا ۹۶/۳٪ برای پودر فلفل تند و ۸۴/۶ تا ۹۷/۴٪ برای خوراک مرغ به‌دست آمد. هو و همکارانش در سال ۲۰۱۲ همچنین فیبرهای میکرواستخراج فاز جامد پوشش داده شده با پلیمرهای قالب مولکولی برای استخراج مواد رنگزای سودان در نمونه‌های سس گوجه فرنگی تند و فلفل تند استفاده کردند [۲۷]. در این کار برای نخستین بار از روش پلیمریزاسیون انتقال زنجیر افزایشی-قطعه شدن برگشت پذیر (RAFT)^۴ استفاده شد (شکل ۹).

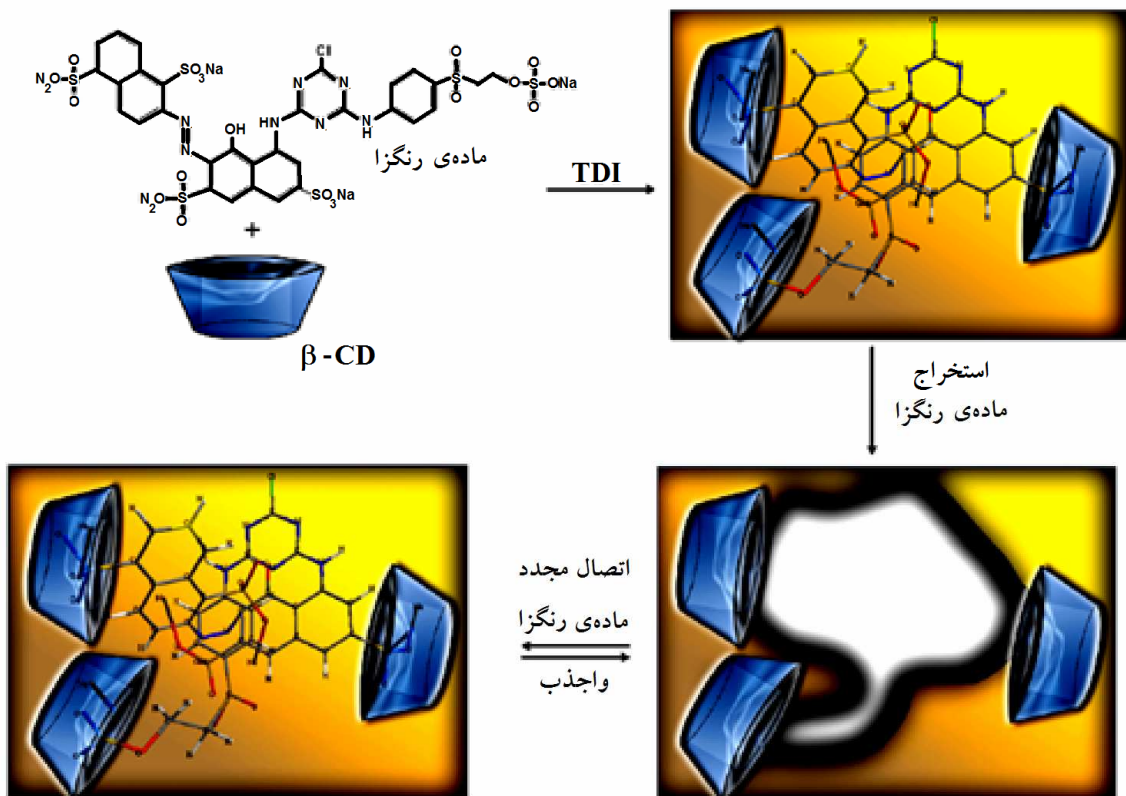
هو و همکارانش^۱ در سال ۲۰۱۲ پس از سنتز MIP آن را بر روی فیبر میکرواستخراج^۲ فاز جامد پوشش داده و برای اندازه‌گیری مواد رنگزای سودان I تا IV در پودر فلفل تند و خوراک مرغ با دستگاه کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا استفاده کردند [۲۶]. در این کار آن‌ها دو روش را برای تهیه فیبرها ارائه دادند (شکل ۸). فیبر پوشش داده شده با MIP که دارای پایداری شیمیایی و حرارتی بالا، ظرفیت استخراج بالا و قیمت مناسب بوده و جفت شدن آن با HPLC که روشی سریع و انتخابی را در دسترس قرار می‌دهد. در این کار اثر نوع شوینده، زمان استخراج، زمان واجذب، ضخامت لایه پوشش، سرعت هم‌زدن محلول مقدار ماده رنگزا و

^۳ Spiked sample

^۴ Reversible addition-fragmentation chain transfer

^۱ Hu

^۲ Microextraction



شکل ۱۰- سازوکار تهیه پلیمر قالب مولکولی سیکلودکسترین [۲۸].

۷- نتیجه‌گیری

پلیمرهای قالب مولکولی به گونه‌ای ساخته می‌شوند که با توجه به ویژگی‌های مولکولی مواد، به شکل قالب مولکول در آمده و در مقابل این مولکول‌ها شبیه قفل عمل می‌کنند و به این ترتیب فقط مولکول مورد نظر را جذب می‌کنند. گزینش‌پذیری منحصر به فرد این پلیمرها باعث کاربردهای متنوعی برای آن‌ها شده است. از نظر گزینش‌پذیری این پلیمرها نسبت به دیگر جاذب‌های شیمیایی مورد استفاده، کارایی بهتری داشته و همچنین از مزایای پایداری در محیط‌های گوناگون، ارزان بودن، طول عمر بیشتر و قابلیت ساخت برای دسته وسیعی از مواد برخوردارند. در حال حاضر فناوری قالب‌زنی مولکولی به‌عنوان ابزاری قدرتمند در توسعه روش‌های تجزیه‌ای بسیار گزینش‌پذیر محسوب می‌شود. این گزینش‌پذیری باعث شده است که با ساخت کارتریج‌های^۳ اختصاصی استخراج فاز جامد با قالب‌زنی مولکولی برای یک آنالیت خاص به وسیله برخی شرکت‌ها، وسیله‌ای قدرتمند در اختیار کارشناسان قرار گیرد. علاوه بر این اتصال مستقیم ستون‌های قالب‌مولکولی پلیمرها و سیستم‌های آشکارساز^۴، باعث شده است که روش‌های آسانی جهت آنالیزهای روزمره انواع گونه‌ها از قبیل نمونه‌های آبی در اختیار

فیبرهای پوشش‌داده شده با MIP در مقایسه با کارهای سابق این گروه ضرایب گزینش‌پذیری بالاتری نسبت به مواد رنگزای سودان I تا IV (۳/۰ تا ۶/۵) داشتند. ضخامت بسیار نازک پوشش MIP باعث سینتیک سریع جذب و واجذب شد، به طوری که فقط زمان ۱۸ دقیقه برای عملیات میکرواستخراج لازم بود. با اتصال میکرواستخراج با فاز جامد به دستگاه LC/MS/MS، حدود تشخیص ۵۵ تا ۲۱ نانوگرم بر لیتر برای چهار ماده رنگزا به دست آمد.

کیزاس و همکارانش^۱ در سال ۲۰۱۳ سنتز پلیمرهای قالب مولکولی کیتوسان و سیکلودکسترین^۲ را بهینه کردند و از آن‌ها برای جذب مواد رنگزا استفاده نمودند (شکل ۱۰) [۲۸].

اثر محدوده‌ای از عوامل (غلظت پلیمر، شبکه‌ساز و آغازگر، زمان واکنش و pH) بر روی انتخاب‌گری و ظرفیت جذب ماده رنگزا به وسیله MIP بررسی و مشخص شد که افزایش درصد پلیمر بر حسب شبکه‌ساز باعث کاهش انتخاب‌گری MIP می‌شود، در حالی که میزان آغازگر اثر قابل توجهی ندارد. افزایش زمان پلیمریزاسیون انتخاب‌گری MIP را بهبود می‌بخشد و بیشترین میزان استخراج و واجذب بترتیب در pH‌های ۲ و ۱۲ مشاهده شد. MIP تهیه شده تا ۳۵ میلی گرم بر گرم ظرفیت داشت.

^۳ Cartridge محفظه‌های هستند که دارای ورودی و خروجی بوده و درون آن توسط

ماده قالب مولکولی پر شده است.

^۴ Detection systems

^۱ Kyzas

^۲ Cyclodextrin

آنالیز را کاهش دهد. در نهایت با تلفیق راهبرد غربالگری و طراحی تجربی می‌توان فرآیندهای توسعه‌ی پلیمرهای قالب مولکولی جدید را سرعت بخشید و امکان معرفی فازهای استخراج و جداسازی جدیدی را فراهم کرد. در طول سالیانی دراز قالب‌زنی مولکولی مکانی مستحکم را در علم و فناوری مواد به‌دست آورده و لیست مواد عاملی را گسترش داده است.

آزمایشگاه‌های زیست محیطی قرار گیرد. از طرف دیگر برخی از ایرادهایی که در مورد قدرت و ضعف این فناوری بر سر زبان‌ها وجود دارد با پیشرفت این فناوری برطرف شده است. به عنوان مثال برای حل مسئله‌ی نشت آنالیت از پلیمر راه‌های گوناگونی نظیر استفاده از قالبی متناظر با آنالیت و یا پلیمر قالب مولکولی که آرایش سه بعدی مشابهی از نظر گروه‌های عاملی برهمکنش کننده دارد ایجاد شده است. غربالگری کتابخانه MIP می‌تواند به کشف قالب‌های مشابهی منجر شود که با مولکول هدف بسیار متفاوت بوده و در نتیجه احتمال برهم‌کنش با

۸- مراجع

1. M. V. Polyakov, "Adsorption properties and structure of silica", *gel. Zh. Fiz. Khim.*, 2, 799-905, **1931**.
2. F. H. Dickey, "Specific adsorption", *J. Phys. Chem.*, 59(8), 695-707, **1955**.
3. L. Pauling, "A theory of the structure and process of formation of antibodies", *J. Am. Chem. Soc.*, 62(10), 2643-2657, **1940**.
4. G. Wulff, A. Sarhan, "The use of polymers with enzyme-analogous structures for the resolution of racemates", *Angew. Chem. Int. Ed.*, 11, 341, **1972**.
5. R. Arshady, K. Mosbach, "Synthesis of substrate-selective polymers by host-guest polymerization. *Macromol*", *Chem. Phys.-Makromol. Chem.*, 182(2), 687-692, **1981**.
6. K. Haupt, K. Mosbach, "Molecularly imprinted polymers and their use in biomimetic sensors" *Chem. Rev.*, 100 (7), 2495-2504, **2000**.
7. S. A. Piletsky, A. P. F. Turner, "Electrochemical sensors based on molecularly imprinted polymers", *Electroanalysis*. 14 (5), 317-323, **2002**.
8. H. Q. Shi, W. B. Tsai, M. D. Garrison, S. Ferrari, B. D. Ratner, "Template-imprinted nanostructured surfaces for protein recognition", *Nature*, 398(6728), 593-597, **1999**.
9. P. Fortina, L. J. Kricka, S. Surrey, P. Grodzinski, "Nanobiotechnology: the promise and reality of new approaches to molecular recognition", *Trends Biotechnol.*, 23(4), 168-173, **2005**.
10. K. Mosbach, O. Ramström, "The emerging technique of molecular imprinting and its future impact on biotechnology", *Nature Biotechnol.*, 14(2), 163-170, **1996**.
11. G. Wulff, "Enzyme-like catalysis by molecularly imprinted polymers. *Chem. Rev.*, 102(1), 1-27, **2002**.
12. V. M. Mirsky, A. K. Yatsimirsky, "Molecularly imprinted polymers as artificial receptors in artificial receptors for chemical sensors", *Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA*, **2011**.
13. W. Hou, H. Ji, E. Wang, "liquid chromatography of vitamin B6 with electrochemical detection using carbon fiber electrode", *Anal. Chim. Acta*, 230, 207-211, **1990**.
14. Ruiz-Medina, M. L. Fernández-de-Códova, A. Molina Diaz, "Flow injection determination of vitamin K by a photoinduced reaction", *Fresenius J. Anal. Chem.*, 363, 265-269, **1999**.
15. L. T. Sennello, C. J. Argoudelis, "A gas chromatographic procedure for the simultaneous determination of pyridoxine, ascorbic acid and nicotinamide in vitamin capsules and tablets", *Anal. Chem.*, 41, 171-173, **1969**.
16. S. Boonkerd, M. R. Detaevnerier, Y. Michotte, "Use of capillary electrophoresis for the determination of vitamins of the B group in pharmaceutical preparations", *J. Chromatogr. A*, 670, 209, **1994**.
17. J. Schiewe, Y. Mrestani, R. Neubert, "Application and optimization of capillary zone electrophoresis in vitamin analysis", *J. Chromatogr.*, 717, 255, **1995**.
18. C. Alexander, H. S. Andersson, L. I. Andersson, R. J. Ansell, N. Kirsch, I. A. Nicholls, J. O'Mahony, M. J. Whitcomb, "Molecular imprinting science and technology: a survey of the literature for the years up to and including 2003", *J. Mol. Recog.*, 19(2), 106-180, **2006**.
19. O. Ramström, R. J. Ansell, "Molecular imprinting technology: challenges and prospects for the future", *Chirality*, 10 (3), 195-209, **1998**.
20. L. Chen, S. Xu, J. Li, "Recent advances in molecular imprinting technology: current status, challenges and highlighted applications", *Chem. Soc. Rev.*, 40, 2922-2942, **2011**.
21. L. Fotsing, M. Fillet, P. Chiap, P. Hubert, J. Crommen, *J. Chromatogr. A*, 853, 391, **1999**.
22. Y. S. Al-Degs, A. S. Abu-Surrah, K. A. Ibrahim, "Preparation of highly selective solid-phase extractants for Cibacron reactive dyes using molecularly imprinted polymers", *Anal Bioanal Chem*, DOI 10.1007/s00216-008-2502-1
23. Ch. Zhao, T. Zhao, X. Liu, H. Zhang, "A novel molecularly imprinted polymer for simultaneous extraction and determination of sudan dyes by on-line solid phase extraction and high performance liquid chromatography", *Journal of Chromatography A*, 1217, 6995-7002, **2010**.
24. X. Luo, Y. Zhan, X. Tu, Y. Huang, Sh. Luo, L. Yan, "Novel molecularly imprinted polymer using 1- (α -methyl acrylate)-3-methylimidazolium bromide as functional monomer for simultaneous extraction and determination of water-soluble acid dyes in wastewater and soft drink by solid phase extraction and high performance liquid chromatography", *J. Chromatogr. A*, 1218, 1115-1121, **2011**.
25. X. Luo, Y. Zhan, Y. Huang, L. Yang, X. Tu, Sh. Luo, "Removal of water-soluble acid dyes from water environment using a novel magnetic molecularly imprinted polymer", *J. Hazard. Mater.*, 187, 274-282, **2011**.
26. X. Hu, Q. Cai, Y. Fan, T. Ye, Y. Cao, Ch. Guo, "Molecularly imprinted polymer coated solid-phase microextraction fibers for determination of Sudan I-IV dyes in hot chili powder and poultry feed samples", *J. Chromatogr. A.*, 1219, 39-46, **2012**.

27. X. Hu, Y. Fan, Y. Zhang, G. Dai, Q. Cai, Y. Cao, Ch. Guo, "Molecularly imprinted polymer coated solid-phase microextraction fiber prepared by surface reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization for monitoring of sudan dyes in chilli tomato sauce and chilli pepper samples", *Anal. Chim. Acta*, 731, 40-48, **2012**.
28. G. Z. Kyzas, N. K. Lazaridis, D. N. Bikiaris, "Optimization of chitosan and β -cyclodextrin molecularly imprinted polymer synthesis for dye adsorption", *Carbohydr. Polym.*, 91, 198-208, **2013**.