فصلنامه نوآوری در مهندسی و تکنولوژی شماره ۱- دوره ۲بهار ۱۴۰۵- صفحات۳۱۳-۳۰۲
Journal of Innovation in Engineering and Technology
ISSN 3060-6098

حلال‌های سبز در شیمی تجزیه

لیلا حیدری[۱]*، بهنام برومند[۲]، رضا زهلولی[۲]، ابراهیم گلی‌پور[۲]

۱- مدرس و مدیر دپارتمان مهندسی صنایع شیمیایی، ایران، تهران، دانشگاه جامع علمی کاربردی، مرکز آموزش شرکت تولیدی و صنعتی آذین خودرو

۲- دانشجوی کارشناسی مهندسی فناوری صنایع شیمیایی، ایران، تهران، دانشگاه جامع علمی کاربردی، مرکز آموزش شرکت تولیدی و صنعتی آذین خودرو

چکیده

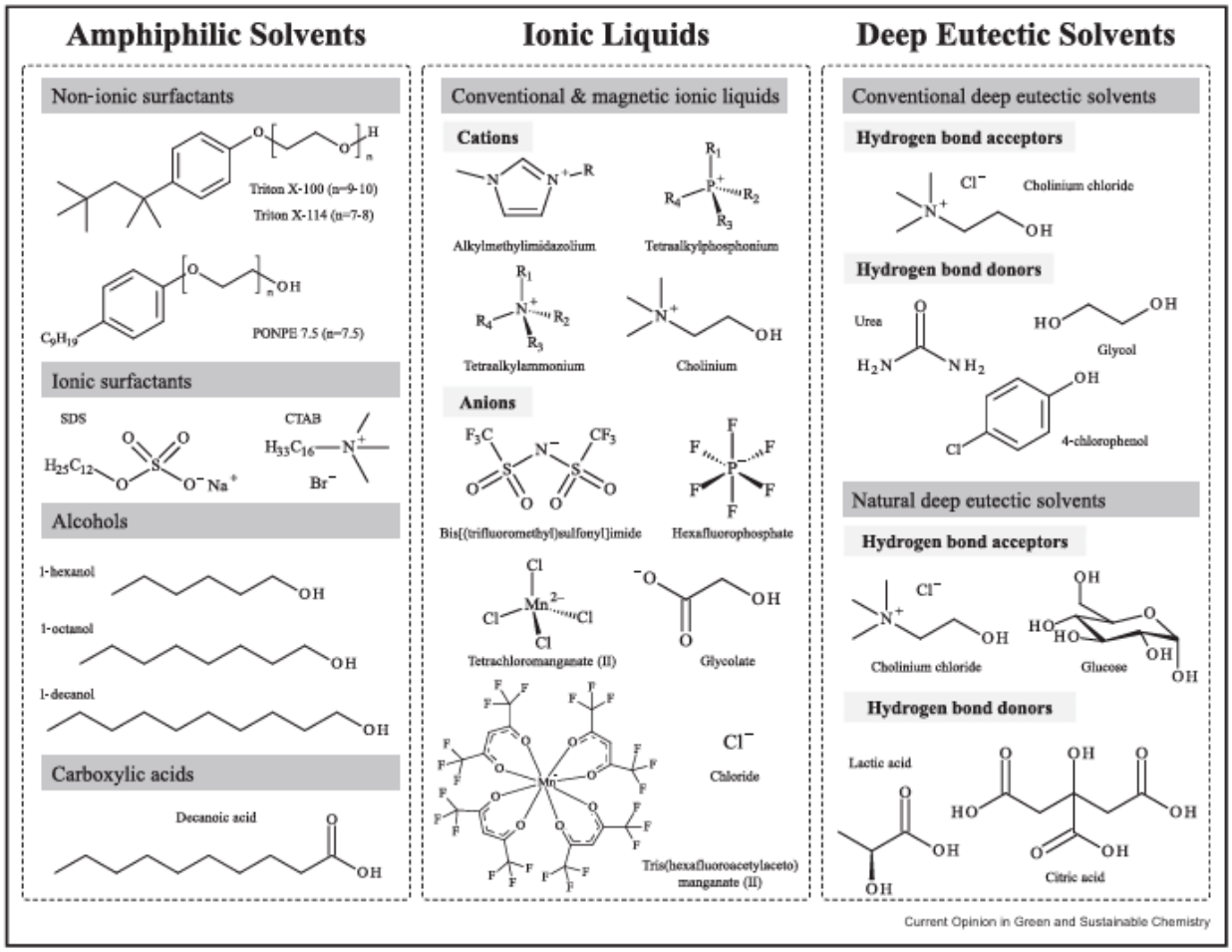
از زمان معرفی مفهوم شیمی سبز، ادغام اصول آن در فرآیندهای تحلیلی به یکی از محوری‌ترین زمینه‌های تحقیقاتی تبدیل شده است. شیمی تجزیه سبز بر کاهش یا حذف حلال‌های آلی سمی، کوچک‌سازی، کاهش مصرف انرژی و تولید پسماند تأکید دارد. در این راستا، روش‌های مرسوم استخراج و جداسازی که معمولاً به مقادیر زیادی حلال‌های فرار، اشتعال‌پذیر و سمی نیاز دارند، با چالش‌های جدی مواجه هستند. به‌ویژه در کروماتوگرافی مایع، حجم بالای استونیتریل به عنوان فاز متحرک، و در آماده‌سازی نمونه، مصرف گسترده حلال‌های آلی، نیاز به جایگزین‌های پایدارتر را ضروری ساخته است. اگرچه حلال‌هایی مانند اتانول یا پروپیلن کربنات پیشنهاد شده‌اند، اما مشکلاتی مانند ویسکوزیته بالا یا امتزاج‌پذیری محدود با آب دارند. در پاسخ به این چالش‌ها، سه دسته از حلال‌های سبز جدید شامل حلال‌های آمفی‌فیلیک (مانند سورفکتانت‌ها و الکل‌ها)، مایعات یونی و حلال‌های یوتکتیک عمیق مورد توجه قرار گرفته‌اند. این حلال‌ها با بهره‌گیری از خواص حلالیت منحصربه‌فرد و قابلیت طراحی ساختاری، هم در روش‌های میکرواستخراج فاز مایع (به عنوان حلال استخراج) و هم در کروماتوگرافی مایع (به عنوان افزودنی فاز متحرک یا فاز شبه‌ایستا) کاربرد یافته‌اند. هدف مقاله حاضر، مرور سریعی بر پیشرفت‌های دو سال اخیر در استفاده از این سه دسته حلال سبز در شیمی تجزیه، با تأکید بر نقش آن‌ها در بهبود پایداری روش‌های جداسازی و آماده‌سازی نمونه است.

کلمات کلیدی: حلال‌های سبز، حلال‌های آمفی‌فیلیک، مایعات یونی، حلال‌های یوتکتیک عمیق، شیمی تجزیه سبز.

از زمان معرفی مفهوم شیمی سبز در سال ۱۹۹۹ توسط آناستاس [۱]، گنجاندن الزامات آن در فرآیند تحلیلی به عنوان یکی از مهمترین و پربارترین خطوط تحقیقاتی در جامعه شیمی تحلیلی پدیدار شده است که منجر به توسعه شیمی تحلیلی سبز شده است [۲]. روندهای اصلی شیمی تحلیلی سبز بر کاهش (و حتی حذف) حلال‌های آلی و سایر واکنشگرهای سمی در روش تجزیه و تحلیل، کوچک‌سازی و اتوماسیون روش تجزیه و تحلیل، به حداقل رساندن مصرف انرژی، کاهش ضایعات و استفاده مجدد از حلال‌ها و مواد تمرکز دارد [۲،۳]. به این معنا، تلاش‌ها در سال‌های اخیر به طور قابل توجهی به سمت توسعه روش‌های آماده‌سازی نمونه تجزیه و تحلیل سبز و تکنیک‌های تجزیه و تحلیل سبز جداسازی و اندازه‌گیری تغییر یافته است. روش‌های استخراج و تکنیک‌های جداسازی مرسوم عموماً نیاز به استفاده از مقادیر زیادی از حلال‌های آلی دارند که با فراریت و سمیت بالای آنها مشخص می‌شوند. بنابراین، جایگزینی حلال‌های آلی سنتی با جایگزین‌های کمتر سمی هنگام طراحی روش‌های جدید تجزیه و تحلیل پایدار از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است [۴].

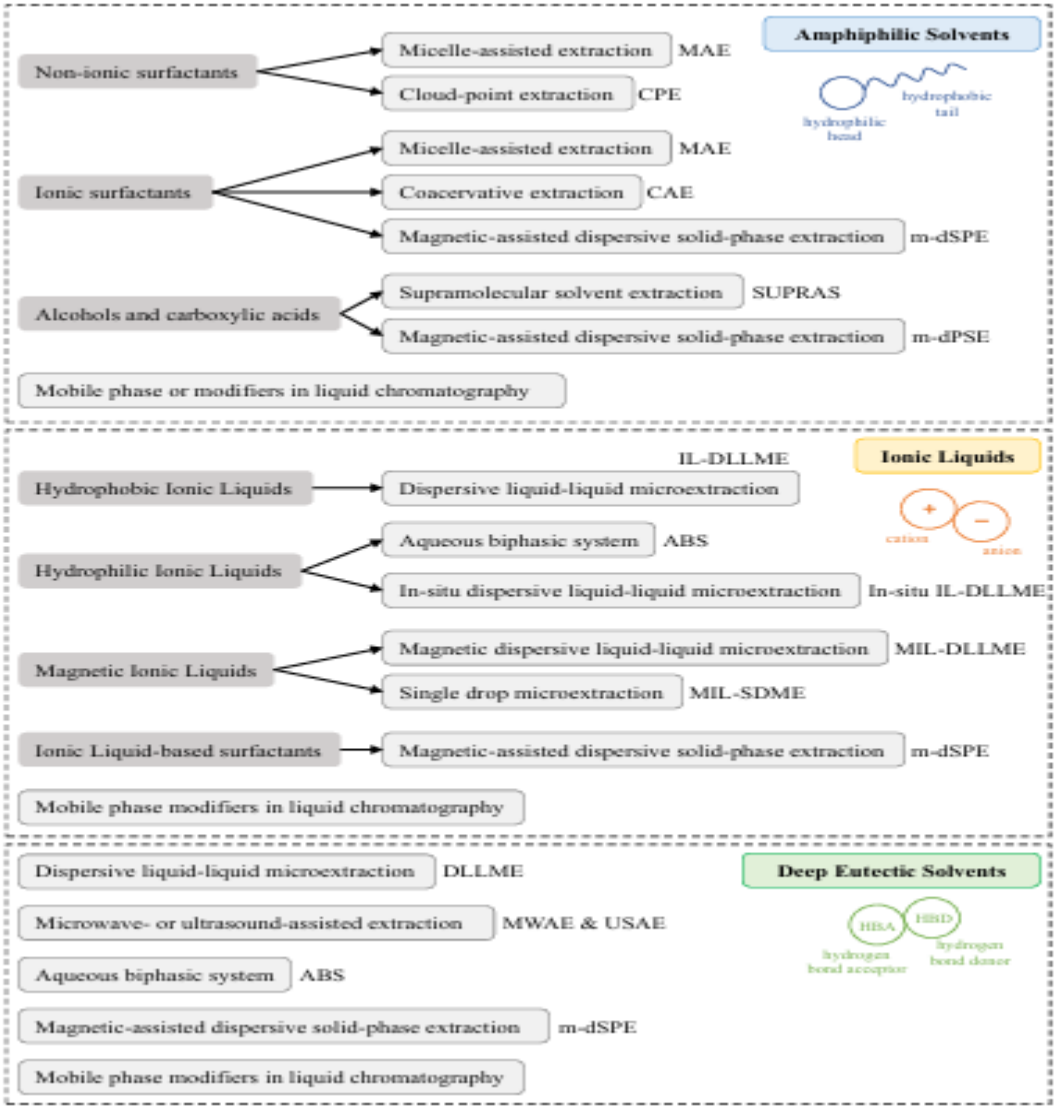
در مورد تکنیک‌های جداسازی تحلیلی، به خوبی شناخته شده است که حجم عظیمی از حلال‌های آلی مضر (عمدتاً استونیتریل) به عنوان فازهای متحرک در کروماتوگرافی مایع[۱] (LC) مورد نیاز هستند. با وجود این، جایگزین‌های کمی برای استونیتریل، مانند اتانول، ۲-پروپانول یا پروپیلن کربنات، به وجود آمده‌اند. این حلال‌های جایگزین، ویسکوزیته بالا یا امتزاج‌پذیری کمی با آب دارند، بنابراین منجر به مشکلات فشار در سیستم کروماتوگرافی مایع می‌شوند [۳]. یک جایگزین برای بهبود پایداری روش‌های کروماتوگرافی مایع، استفاده از افزودنی‌ها در فاز متحرک کروماتوگرافی مایع برای اصلاح ماهیت برهمکنش‌های آنالیت‌ها با فاز متحرک و/ یا فاز ثابت است، در نتیجه جداسازی را افزایش داده و مصرف حلال را کاهش می‌دهد [۳،۴]. رویکردهای دیگر شامل استفاده از کروماتوگرافی مایع با عملکرد بسیار بالا یا نانو کروماتوگرافی مایع برای کاهش بیشتر مقدار حلال‌های مورد نیاز، همراه با کاهش چشمگیر زمان جداسازی، و همچنین توسعه فازهای ثابت جدید برای کروماتوگرافی است که قادر به ارائه عملکرد مناسب با نیاز کم به حلال‌های آلی هستند [۳،۵]. در مورد آماده‌سازی نمونه تحلیلی، بیشتر مطالعات منتشر شده در مقالات اخیر به استفاده از حلال‌های جدید و سبزتر در روش‌های مختلف استخراج فاز مایع اختصاص داده شده است [۶،۷]. این جستجوی فعال در مورد حلال‌های جدید با خواص سازگار با محیط زیست، با توسعه روش‌های مختلف میکرواستخراج همراه بوده است، بنابراین ویژگی‌های سبز کل فرآیند تحلیلی را بهبود می‌بخشد. این مقاله قصد دارد مروری سریع بر پیشرفت‌های استفاده از حلال‌های سبز در شیمی تجزیه در طول ۲ سال گذشته، به عنوان جایگزینی برای حلال‌های آلی مرسوم، ارائه دهد و به ویژه بر سه نوع از مهم‌ترین حلال‌های سبز تأکید کند: حلال‌های آمفی‌فیلیک (شامل سورفکتانت‌ها، الکل‌ها و اسیدهای کربوکسیلیک) [۸]، مایعات یونی[۲] (ILs) و مشتقات [۹]، و حلال‌های یوتکتیک عمیق[۳] (DESs) [۱۰]. این حلال‌ها هم در آماده‌سازی نمونه تجزیه‌ای (به عنوان حلال‌های استخراج) و هم در کروماتوگرافی مایع (عمدتاً به عنوان افزودنی‌های فاز متحرک یا به عنوان فازهای شبه‌ایستا) استفاده شده‌اند. شکل ۱ ماهیت چنین حلال‌هایی را نشان می‌دهد [۲۹-۱۱].

[۱] Liquid Chromatography (LC)
[۲] Ionic Liquids (IL)
[۳] Deep Eutectic Solvents (DESs)



شکل ۱- حلال‌های طراح (و سبز) که معمولاً به عنوان جایگزین حلال‌های آلی مرسوم در شیمی تحلیلی استفاده می‌شوند.

شکل ۲ روش‌های اصلی آماده‌سازی نمونه تجزیه‌ای و کاربردهای کروماتوگرافی مایع این حلال‌های سبز را خلاصه می‌کند.



شکل ۲- خلاصه‌ای از کاربردهای اخیر حلال‌های سبز در شیمی تجزیه.

۲- حلال‌های آمفی‌فیلیک

در میان حلال‌های آمفی‌فیلیک، سورفکتانت‌ها موفق‌ترین و پرکاربردترین حلال‌ها در شیمی تحلیلی بوده‌اند، زیرا اولین گزینه کم‌سمی برای جایگزینی حلال‌های آلی سمی هستند [۸]. هنگامی که حلال‌های فعال سطحی با غلظتی بالاتر از غلظت بحرانی میسل به آب اضافه می‌شوند، خودآرایی می‌کنند و تجمع‌های میسلی طبیعی با خواص حلال‌پذیری قوی تشکیل می‌دهند که به آنها اجازه می‌دهد

با ترکیبات با قطبیت متفاوت تعامل داشته باشند. بنابراین، روش‌های مختلف استخراج به کمک میسل[۱] (MAE) سال‌هاست که توسعه یافته‌اند که در آنها یک سورفکتانت به سادگی جایگزین منافذ حلال استخراج مرسوم می‌شود، همانطور که به طور خلاصه در شکل ۳ (A) نشان داده شده است. روش MAE می‌تواند توسط فراصوت[۲] (US) یا مایکروویو[۳] (MW) برای تسریع تعامل بین میسل‌ها و آنالیت‌ها پشتیبانی شود. سورفکتانت‌ها همچنین امکان توسعه طرح‌های پیش تغلیظ را فراهم می‌کنند که در آن مقدار کمی از سورفکتانت به نمونه اضافه می‌شود و جداسازی فاز غنی از سورفکتانت حاوی ترکیبات استخراج شده و پیش تغلیظ شده مورد نظر با تغییر در محیط محلول، که باعث ایجاد نسبت‌های مختلف فاز غنی از آب در مقابل فاز غنی از سورفکتانت می‌شود، افزایش می‌یابد. تغییرات محیط محلول شامل تغییرات دما در مورد استخراج نقطه ابری[۴] (CPE) شامل سورفکتانت‌های غیر یونی یا زویتریونیک و تغییرات pH یا افزودن نمک یا حلال در مورد استخراج کوآسرواتیو[۵] (CAE) شامل سورفکتانت‌های یونی است [۳۰]. طراحی این طرح‌های پیش تغلیظ در شکل ۳ (A) خلاصه شده است. روش‌های CPE همچنین می‌توانند با کمک MW [۱۲] یا با کمک US [۳۱] انجام شوند. با توجه به کاربرد این روش‌ها به عنوان تابعی از نوع ماتریس، CPE و CAE معمولاً با نمونه‌های آبی یا مایع استفاده می‌شوند، در حالی که ترکیبی از MAE و CPE یا CAE برای نمونه‌های جامد پیچیده استفاده می‌شود.

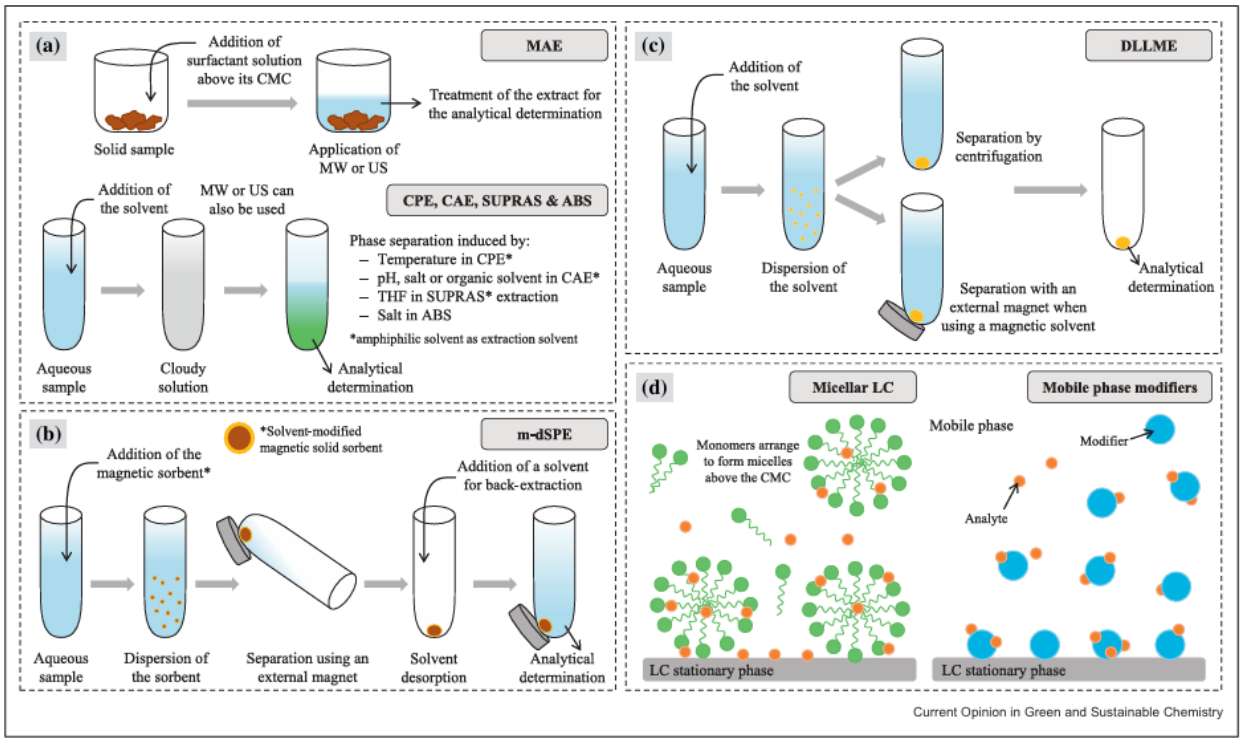
تریتون X-۱۱٤ [۱۱،۳۲،۳۳] و تریتون X-۱۰۰ [۱۲،۳٤] به همراه PONPE ۷،۵ (پلی‌اتیلن‌گلیکول مونو-پی-نونیل فنیل‌اتر، با میانگین تعداد واحدهای اکسید اتیلن ۷.۵) که در سال‌های اخیر نیز محبوب بوده است [۳۱،۳۵]، پرکاربردترین سورفکتانت‌های غیر یونی در روش‌های CPE هستند. همچنین، برجسته کردن توسعه اخیر روش‌های CPE آنلاین درون سرنگی برای تسهیل اتوماسیون فرآیند استخراج مهم است [۳۳]. روش‌های CAE به ندرت در مقالات اخیر با سورفکتانت‌های یونی مرسوم یافت می‌شوند، و رایج‌تر استفاده از نانوذرات مغناطیسی[۶] (MNPs) پوشش داده شده با سورفکتانت‌های یونی برای تشکیل همی‌میسل‌ها یا ادمیسل‌ها هستند. این سیستم‌های جالب به ترتیب قادر به برهمکنش با برهمکنش‌های آبگریز یا الکترواستاتیک هستند. بنابراین، ستیل تری متیل آمونیوم برومید [۳۶] و سدیم دودسیل سولفات [۱۳] در این نوع روش میکرواستخراج مبتنی بر مغناطیسی استفاده شده‌اند (شکل ۳ (B) را ببینید)، که متأسفانه نیاز به واجذب بیشتر آنالیت‌ها از جاذب مغناطیسی با استفاده از یک حلال آلی (اما به وضوح به حجم کم، کمتر از ۱ میلی‌لیتر) قبل از انجام تعیین تحلیلی دارد.

اگرچه بیشتر کاربردهای این روش‌های استخراج مبتنی بر سورفکتانت به تعیین یون‌های فلزات سنگین در سطوح ناچیز اختصاص داده شده است [۱۱،۳۱،۳۲،۳۴،۳۵]، ترکیبات آلی نیز مورد تعیین قرار گرفته‌اند [۱۲،۱۳،۳۳،۳۶]. علاوه بر این، به دلیل ویژگی‌های انحلال‌پذیری چشمگیر سورفکتانت‌ها و ترکیب قدرتمند MAE و CAE یا MAE و CPE، تجزیه و تحلیل ماتریس بسیار پیچیده، مانند غذا و سبزیجات [۳۱،۳۴،۳۵] یا حتی ادرار [۱۳،۳۳] بسیار رایج است. اخیراً، اصطلاح حلال فراملکولی[۷] (SUPRAS) برای اشاره به تمام حلال‌های آمفی‌فیلیکی که قادر به خودآرایی در آب تحت یک محیط مناسب هستند، استفاده شده است.

[۱] Micelle-Assisted Extraction (MAE)
[۲] Ultrasounds (US)
[۳] Microwaves (MW)
[٤] Cloud-Point Extrac tion (CPE)
[٥] Coacervative Extraction (CAE)
[٦] Magnetic Nano Particles (MNPs)
[۷] Supramolecular Solvent (SUPRAS)

این پیشرفت منجر به توسعه روش‌های استخراج مبتنی بر SUPRAS شده است (شکل ۳ (A))، که در آن الکل‌ها و اسیدهای کربوکسیلیک حاوی آلکیل بلند در حضور تتراهیدروفوران قرار می‌گیرند و بنابراین به عنوان حلال‌های استخراج عمل می‌کنند [۳۷،۳۸]. این SUPRASها را می‌توان قبل از استخراج تهیه و تا زمان تجزیه و تحلیل ذخیره کرد، یا می‌توان آنها را با افزودن حلال آمفی‌فیلیک و تتراهیدروفوران به طور مستقیم به نمونه، در محل تولید کرد. در این نوع روش‌های استخراج، ۱-دکانول [۳۹]، ۱-اکتانول [۴۰] و ۱-هگزانول [۱۵]، همراه با دکانوئیک اسید [۱۴،۴۱،۴۲]، پرکاربردترین حلال‌های استخراج بوده‌اند، عمدتاً برای استخراج ترکیبات آلی از نمونه‌های جامد و آبی. به عنوان سورفکتانت‌های مرسوم، این حلال‌های جدید در ترکیب با نانوذرات مغناطیسی برای توسعه روش‌های مبتنی بر SUPRAS با کمک مغناطیسی استفاده شده‌اند (شکل ۳ (B))، بنابراین جمع‌آوری فاز استخراج را ساده می‌کنند [۴۰،۴۱] اما هنوز به یک مرحله واجذب با حلال‌های آلی نیاز دارند (باز هم، با حجم‌های کمتر از ۱ میلی‌لیتر).

در مورد کاربردهای سورفکتانت‌ها در کروماتوگرافی مایع، سدیم دودسیل سولفات هنوز سورفکتانت ترجیحی برای کروماتوگرافی مایع میسلی[۱] (MLC) است. فازهای متحرک از محلول‌های آب و سورفکتانت بدون هیچ حلال آلی در MLC تشکیل شده‌اند [۳،۴۳،۴۴]، بنابراین امکان ورود مستقیم نمونه‌های بسیار پیچیده (بدون هیچ گونه روش آماده‌سازی نمونه)، به ویژه نمونه‌های دارویی، به کروماتوگرافی را فراهم می‌کنند. محیط میسلی (که به عنوان یک فاز شبه‌ایستا عمل می‌کند) با تضمین انحلال اجزای ماتریس پیچیده در فاز متحرک [۴۵]، از آسیب به ستون جلوگیری می‌کند، همانطور که در شکل ۳ (D) خلاصه شده است.



[۱] Micellar Liquid Chromatography (MLC)

شکل ۳- طرح‌هایی از کاربردهای اصلی حلال‌های سبز در شیمی تجزیه. (الف) استخراج به کمک میسل (MAE)، استخراج نقطه ابری (CPE)، استخراج کواسرواتیو (CAE)، استخراج با حلال سوپرا مولکولی (SUPRAS) و سیستم دو فازی آبی (ABS)؛ (ب) استخراج فاز جامد پخشی به کمک مغناطیسی؛ (ج) میکرواستخراج مایع-مایع پخشی (DLLME مرسوم یا با استفاده از حلال‌های مغناطیسی؛ سایر روش‌ها برای سادگی در نظر گرفته نشده‌اند)؛ (د) LC میسلی و حلال‌ها به عنوان اصلاح‌کننده‌های فاز متحرک، که بر فاز ساکن LC نیز تأثیر می‌گذارند.

۳- مایعات یونی و مشتقات آن

مایعات یونی گروهی از حلال‌های غیرمولکولی با نقاط ذوب زیر ۱۰۰ درجه سانتیگراد هستند که با ترکیب کاتیون‌های آلی حجیم و کاتیون‌های آلی یا معدنی تهیه می‌شوند. این نمک‌های مذاب مجموعه‌ای منحصر به فرد از خواص، مانند فشار بخار کم در دمای اتاق، پایداری حرارتی و شیمیایی بالا، سهولت سنتز و قابلیت تنظیم و تطبیق‌پذیری چشمگیر را نشان می‌دهند که امکان تهیه مایعات یونی مخصوص کار و مشتقات جالب، مانند مایعات یونی پلیمری، سورفکتانت‌های مبتنی بر مایع یونی و مایعات یونی مغناطیسی[۱] (MILs) را فراهم می‌کند [۹]. همه این ویژگی‌ها، مایعات یونی را به محبوب‌ترین کاندیداها برای جایگزینی حلال‌های آلی مرسوم در روش‌های تحلیلی تبدیل می‌کند و در سال‌های اخیر در مقایسه با حلال‌های آمفی‌فیلیک و DES، بیشترین گزینه مورد بررسی قرار گرفته است [۶]. میکرواستخراج مایع-مایع پخشی[۲] (DLLME) احتمالاً یکی از پرطرفدارترین روش‌های میکرواستخراج فاز مایع است (شکل ۳ (C)) به دلیل ویژگی‌های استثنایی آن: ساده، سریع و با راندمان استخراج بالا. مایعات یونی به عنوان جایگزینی برای حلال‌های هالوژنه که معمولاً در DLLME استفاده می‌شوند، به طور گسترده مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۴۶]. در واقع، حالت‌های مختلف DLLME منحصراً برای استفاده از مایعات یونی و مشتقات مایع آنها به عنوان حلال‌های استخراج شرح داده شده‌اند [۴۷]. در IL-DLLME مرسوم (شکل ۳ (C))، ILهای آبگریز که با ترکیب کاتیون‌های آلکیل متیل ایمیدازولیوم ($[C_nMIm^+]$) و آنیون‌های هگزافلوئوروفسفات ($[PF_6^-]$) یا بیس[(تری فلوئورومتیل) سولفونیل] ایمید ($[NTf_2^-]$) تهیه می‌شوند، رایج‌ترین گزارش‌ها هستند [۱۶،۱۷،۴۸،۴۹]. در حالت IL-DLLME درجا، ILهای آبدوست با کاتیون‌هایی با ماهیت متفاوت و آنیون‌های هالوژنه به عنوان حلال‌های استخراج استفاده شده‌اند که پس از انجام واکنش متاتز با افزودن نمک‌های PF_6^- یا NTf_2^-، به ILهای آبگریز حاوی آنالیت‌ها تبدیل می‌شوند [۱۸،۵۰]. گنجاندن یک جزء پارامغناطیس در ساختار مایعات یونی منجر به تهیه مایعات یونی مایع (MIL) می‌شود که می‌توانند به عنوان حلال‌های استخراج در روش‌های مختلف میکرواستخراج فاز مایع استفاده شوند و با جدا کردن مایع یونی از نمونه با استفاده از آهنربا، از مراحل سانتریفیوژ/فیلتراسیون زمان‌بر و انرژی‌بر این روش جلوگیری کنند. از این رو، مایعات یونی مایع (MIL) در سال‌های اخیر محبوب‌ترین مشتقات مایعات یونی بوده‌اند [۹،۴۷]. آن‌ها در MIL-DLLME (شکل ۳ (C)) [۲۰،۲۱،۵۱،۵۲] و در میکرواستخراج تک قطره[۳] (SDME) [۲۲،۵۳،۵۴] استفاده شده‌اند. نسل‌های اول مایعات یونی مایع مورد استفاده در این روش‌های میکرواستخراج توسط کاتیون‌های تتراآلکیل‌آمونیوم یا تتراآلکیل‌فسفونیوم در ترکیب با آنیون‌های بروموتری‌کلروفرات (III) یا تتراکلرومنگنات (II) تشکیل شدند [۲۱،۵۱،۵۳]. گروهی از MILهای با ویسکوزیته

[۱] Magnetic Ionic Liquids (mILs)
[۲] Dispersive Liquid-Liquid Micro Extraction (DLLME)
[۳] Single-Drop Micro Extraction (SDME)

کمتر حاوی لیگاند تریس (هگزافلوئورواستیل استو) با مراکز فلزی مختلف در بخش آنیون، اخیراً در هر دو روش MIL-DLLME [۲۰،۵۲] و میکرواستخراج تک قطره MIL [۲۲،۵۴] توصیف شده‌اند.

سورفکتانت‌های مبتنی بر IL زمانی تشکیل می‌شوند که یا بخش کاتیون یا بخش آنیونی ILهای آبدوست حاوی زنجیره‌های آلکیل طولانی باشند، و بنابراین، ILهای حاصل خواص فعال سطحی از خود نشان می‌دهند [۵۵]. سورفکتانت‌های مبتنی بر ILهای ایمیدازولیوم همچنین در ترکیب با MNPهای اصلاح‌شده با اکسید گرافن (شکل ۳ (B)) برای تهیه جاذب‌های مناسب برای روش‌های استخراج به کمک مغناطیسی که به تجزیه و تحلیل نمونه‌های بیولوژیکی اختصاص داده شده‌اند، استفاده شده‌اند [۲۳،۵۶]. علیرغم موفقیت ILها در روش‌های آماده‌سازی نمونه فوق‌الذکر، مطالعات متعددی نشان داده‌اند که هم ترکیب بخش‌های کاتیون و هم آنیون نقش مهمی در سمیت حاصل از IL دارند [۵۷،۵۸]. طراحی ILهای زیست‌تخریب‌پذیرتر و ایمن‌تر با استفاده از منابع طبیعی عمدتاً در سیستم‌های دو فازی آبی[۱] (ABSها) بررسی شده است [۵۹]. بنابراین، اگرچه از مایعات یونی سنتی در ABSها استفاده شده است [۲۴،۶۰]، روندهای اصلی در سال‌های اخیر بر ارزیابی مایعات یونی حاوی یون‌های مشتق شده از منابع طبیعی برای بهبود سبز بودن سیستم، مانند کاتیون‌های کولینیوم [۲۵،۶۱]، آنیون‌های آلی بدون فلوئور [۶۲] و آنیون‌های طبیعی مبتنی بر اسید [۲۵] تمرکز دارد. این استراتژی که در ABSها کاملاً رایج است، اخیراً در IL-DLLME درجا نیز مورد استفاده قرار گرفته است که به یک مایع یونی گوانیدینیوم آبدوست به عنوان حلال استخراج و $NaClO_4$ به عنوان معرف تبادل آنیون نیاز دارد و در نتیجه از استفاده از نمک‌های سمی فلوئوردار جلوگیری می‌کند [۱۹].

با وجود مشتقات در آماده‌سازی نمونه، بیشتر آنها به تعیین آلاینده‌های آلی یا داروها از نمونه‌های آبی اختصاص داده شده‌اند [۲۴،۴۸،۵۰،۵۱،۵۳]. با این حال، برجسته کردن مناسب بودن هر دو IL و MIL برای استخراج بیومولکول‌ها [۲۲،۵۲] و برای تجزیه و تحلیل ماتریس‌های پیچیده، مانند غذا [۱۸،۵۴]، ادرار [۱۷،۱۹،۵۶،۶۲] و خون [۱۶] مهم است.

با توجه به کاربردهای تحلیلی در علم جداسازی، ILها همچنین می‌توانند به عنوان افزودنی‌های فاز متحرک در LC برای کاهش اثر سیلانول فاز ساکن عمل کنند، در حالی که سورفکتانت‌های مبتنی بر IL به عنوان فازهای شبه ساکن در MLC استفاده شده‌اند [۶۳] (شکل ۳ (D)). با این حال، علیرغم علاقه اولیه به این زمینه تحقیقاتی، مطالعات کمی در ۲ سال گذشته گزارش شده است. با این وجود، جالب است که استفاده از مایعات یونی با گروه‌های سر مختلف را برای بهبود جداسازی کروماتوگرافی علف‌کش‌های اکسینی برجسته کنیم [۶۴].

۴- حلال‌های یوتکتیک عمیق

حلال‌های DES نسل جدیدی از حلال‌ها هستند که با مخلوط کردن اجزای گیرنده پیوند هیدروژنی[۲] (HBA) و دهنده پیوند هیدروژنی[۳] (HBD) با نسبت‌های مختلف تشکیل می‌شوند [۶۵]. مخلوط حاصل دارای نقطه ذوب پایین‌تر از دمای ذوب هر یک از اجزای جداگانه است. نمک‌های آمونیوم یا فسفونیوم چهارتایی رایج‌ترین HBAها هستند، در حالی که الکل‌ها، اسیدهای کربوکسیلیک یا آمین‌ها به عنوان HBDها استفاده می‌شوند. این حلال‌ها بیشتر ویژگی‌های مشخصه مایعات یونی (ILs) مانند سهولت سنتز و قطبیت، چگالی و ویسکوزیته متغیر را دارند. با این حال، تهیه DESها ارزان‌تر است و این حلال‌های طراح در مقایسه

[۱] Aqueous Biphasic Systems (ABSs)
[۲] Hydrogen Bond Acceptor (HBA)
[۳] Hydrogen Bond Donor (HBD)

با مایعات یونی معمولی، سمیت کمتری دارند [۵۸،۶۶]. اخیراً، از طیف وسیعی از محصولات طبیعی برای تهیه DESهای طبیعی[۱] (NADESها)، مانند قندها یا اسیدهای آلی استفاده شده است [۶۷]. این NADESها دارای ویژگی‌های سم‌شناسی ایمن‌تر و زیست‌تخریب‌پذیری بالاتری هستند که آنها را به سبزترین گزینه به عنوان جایگزینی برای حلال‌های آلی مرسوم تا به امروز تبدیل می‌کند.

کلرید کولینیوم محبوب‌ترین HBA برای تهیه DES در شیمی تحلیلی است [۱۰]. این نمک عمدتاً با دیول‌ها [۶۸-۷۲]، مشتقات فنول [۲۷،۷۳-۷۵] و اوره [۲۶،۲۹] به عنوان HBD ترکیب می‌شود. در مورد NADESها، اسید لاکتیک [۲۸] و اسید سیتریک [۷۶] معمولاً به عنوان HBD در ترکیب با کلرید کولینیوم استفاده شده‌اند، در حالی که قندهای مختلف [۲۸]، DL-منتول [۷۷] و بتائین [۲۶] به عنوان HBA انتخاب شده‌اند. DESها عمدتاً به عنوان حلال‌های استخراج در DLLME (شکل ۳ (C)) برای استخراج ترکیبات آلی یا یون‌های فلزی از نمونه‌های آبی یا روغنی مورد بررسی قرار گرفته‌اند. از آنجایی که بیشتر DESها آبدوست هستند، روش‌های توسعه‌یافته DLLME با کمک هوا [۲۷،۷۷،۷۸]، US [۷۳]، حرارت دادن [۷۵]، انجماد [۷۸]، هم زدن [۷۹] یا افزودن تتراهیدروفوران به عنوان امولسیفایر [۶۸،۷۳] برای به دست آوردن محلولی کدر و القای جداسازی فازها، توسعه یافته‌اند. DESها همچنین به عنوان حلال‌های استخراج در ABSها مورد بررسی قرار گرفته‌اند [۲۶].

DESها همچنین برای طرح‌های استخراج به کمک امواج فراصوت [۲۸،۷۶] و استخراج به کمک امواج ماورای بنفش [۶۹] هنگام استخراج محصولات طبیعی از نمونه‌های جامد، مانند گیاهان و مواد غذایی، بسیار جذاب بوده‌اند. در این مورد، امولسیفایر مورد نیاز نیست، اما معمولاً آب برای کاهش ویسکوزیته DES اضافه می‌شود. همچنین جالب است که به توسعه روش‌های استخراج به کمک مغناطیسی با استفاده از DESها یا با افزودن $FeCl_3$ به مخلوط HBA و HBD [۸۰] یا با ترکیب DES با مواد مغناطیسی، مانند نانولوله‌های کربنی مغناطیسی [۲۹،۷۴] یا نانوذرات فریت [۸۱] اشاره کنیم. با این حال، این رویکردها معمولاً نیاز به یک مرحله استخراج معکوس ترکیبات با استفاده از یک حلال آلی برای تزریق آن به سیستم تحلیلی (معمولاً کروماتوگرافی گازی) دارند، بنابراین سبز بودن روش را کاهش می‌دهند. در مورد استفاده از DESها در روش‌های جداسازی تحلیلی، DESهای مبتنی بر کلرید کولینیوم به عنوان اصلاح‌کننده‌های فاز متحرک برای به حداقل رساندن اثر سیلانول آزاد (شکل ۳ (D)) ارزیابی شده‌اند که وضوح کروماتوگرافی کافی را فراهم می‌کنند [۷۰،۷۲]، و حتی به عنوان فازهای متحرک (نه افزودنی)، بنابراین جایگزین استونیتریل در LC فاز معکوس می‌شوند [۷۱].

۵- نتیجه گیری

حلال‌های سبز مانند حلال‌های آمفی‌فیلیک، مایعات یونی و مشتقات آنها، و حلال‌های یوتکتیک عمیق (DES)، که همگی به وضوح مشکلات زیست‌محیطی کمتری نسبت به حلال‌های آلی مرسوم دارند، به طور گسترده به عنوان حلال‌های استخراج در طرح‌های استخراج تحلیلی برای آماده‌سازی نمونه، به ویژه در رویکردهای میکرواستخراج، و تشکیل بخشی از فازهای متحرک در تکنیک‌های کروماتوگرافی، مورد استفاده قرار می‌گیرند. سمیت کم و زیست‌تخریب‌پذیری کافی آنها از عوامل کلیدی توجیه موفقیت و افزایش استفاده از آنها، به ویژه هنگامی که در رویکردهای کوچک‌سازی شده ادغام می‌شوند، هستند. به طور خلاصه، قابلیت تنظیم مصنوعی مایعات یونی (و مشتقات) و حلال‌های آلی محلول، از جمله گنجاندن منابع طبیعی در طراحی آنها، راه‌اندازی روش‌هایی را که (کاملاً) عاری از حلال آلی هستند، مانند حلال‌های سبز آبدوست در ABSها، و بسیار کارآمد، تسهیل می‌کند. با توجه به موفقیت فعلی

[۱] Natural Deep Eutectic Solvents (NADESs)

آنها، انتظار می‌رود تعداد کاربردهای تحلیلی حلال‌های سبز در روش‌های آماده‌سازی نمونه تحلیلی بیشتر و تجزیه و تحلیل کروماتوگرافی در سال‌های آینده افزایش یابد.

۶- منابع

۱. Anastas PT: Crit Rev Anal Chem ۱۹۹۹, ۲۹:۱۶۷–۱۷۵.
۲. Galuszka A, Migaszewski Z, Namiesnik J: Trac Trends Anal Chem ۲۰۱۳, ۵۰:۷۸–۸٤.
۳. Olives AI, González-Ruiz V, Martín MA: ACS Sustainable Chem Eng ۲۰۱۷, ۵:۵٦۱۸-۵٦۳٤.
٤. Pena-Pereira F, Kloskowski A, Namiesnik J: Green Chem ۲۰۱۵, ۱۷:۳٦۸۷–۳۷۰۵.
۵. Trujillo-Rodríguez MJ, Afonso AM, Pino V, Rodríguez H, Eds., Ionic liquids for better separation processes. Heidelberg: Springer; ۲۰۱٦:۱۹۳–۲۳۳.
٦. Plotka-Wasylka J, Rutkowska M, Owczarek K, Tobiszewski M, Namiesnik J: Trac Trends Anal Chem ۲۰۱۷, ۹۱:۱۲–۲۵.
۷. Vian M, Breil C, Vernes L, Chaabani E, Chemat F: Curr Opin Green Sustain Chem ۲۰۱۷, ۵:٤٤–٤۸.
۸. Melnyk A, Namiesnik J, Wolska L: Trac Trends Anal Chem ۲۰۱۵, ۷۱:۲۸۲–۲۹۲.
۹. Trujillo-Rodríguez MJ, Nan H, Varona M, Emaus MN, Souza ID, Anderson JL: Anal Chem ۲۰۱۹, ۹۱:۵۰۵–۵۳۱.
۱۰. Shishov A, Bulatov A, Locatelli M, Carradori S, Andruch V: Microchem J ۲۰۱۷, ۱۳۵:۳۳–۳۸.
۱۱. Saha A, Deb SB, Sarkar A, Saxena MK, Tomar BS: RSC Adv ۲۰۱٦, ٦:۲۰۱۰۹–۲۰۱۱۹. ۱۲.
۱۲. Tang X, Zhu D, Huai W, Zhang W, Fu C, Xie X, Quan S, Fan H: Separ Purif Technol ۲۰۱۷, ۱۷۵:۲٦٦–۲۷۳.
۱۳. Qi P, Liang Z-A, Wang Y, Xiao J, Liu J, Zhou Q-Q, Zheng C-H, Luo L-N, Lin Z-H, Zhu F, Zhang X-W: J Chromatogr A ۲۰۱٦, ۱٤۳۷: ۲۵–۳٦.
۱٤. Karimiyan H, Hadjmohammadi M: J Separ Sci ۲۰۱٦, ۳۹: ٤۷٤۰–٤۷٤۷.
۱۵. Salatti-Dorado JA, Caballero-Casero N, Sicilia MD, Lunar ML, Rubio S: Anal Chim Acta ۲۰۱۷, ۹۵۰:۷۱–۷۹.
۱٦. DeBoeck M, Dubrulle L, Dehaen W, Tytgat J, Cuypers E: Talanta ۲۰۱۸, ۱۸۰:۲۹۲–۲۹۹.
۱۷. Fernández E, Vidal L, Costa-García A, Canals A: Anal Chim Acta ۲۰۱٦, ۹۱۵:٤۹–۵۵.
۱۸. Wang H, Hu L, Li W, Lu R, Zhang S, Zhou W, Gao H: J Chromatogr A ۲۰۱٦, ۱٤۷۱:٦۰–٦۷.
۱۹. Pacheco-Fernández I, Pino V, Lorenzo-Morales J, Ayala JH, Afonso AM: Anal Bioanal Chem ۲۰۱۸, ٤۱۰:٤۷۰۱–٤۷۱۳.
۲۰. Chisvert A, Benedé JL, Anderson JL, Pierson SA, Salvador A: Anal Chim Acta ۲۰۱۷, ۹۸۳:۱۳۰–۱٤۰.
۲۱. Trujillo-Rodríguez MJ, Nacham O, Clark KD, Pino V, Anderson JL, Ayala JH, Afonso AM: Anal Chim Acta ۲۰۱٦, ۹۳٤: ۱۰٦–۱۱۳.
۲۲. Emaus MN, Clark KD, Hinners P, Anderson JL: Anal Bioanal Chem ۲۰۱۸, ٤۱۰:٤۱۳۵–٤۱٤٤.
۲۳. Farzin L, Shamsipur M, Sheibani S: Microchim Acta ۲۰۱٦, ۱۸۳: ۲٦۲۳–۲٦۳۱.
۲٤. Dinis TBV, Passos H, Lima DLD, Sousa ACA, Coutinho JAP, Esteves VI, Freire MG: J Chromatogr A ۲۰۱۸, ۱۵۵۹:٦۹–۷۷.
۲۵. Mondal D, Sharma M, Quental MV, Tavares APM, Prasad K, Freire MG: Green Chem ۲۰۱٦, ۱۸:٦۰۷۱–٦۰۸۱.
۲٦. Li N, Wang Y, XuK, Huang Y, Wen Q, Ding X: Talanta ۲۰۱٦, ۱۵۲: ۲۳–۳۲.
۲۷. Mohebbi A, Yaripour S, Farajzadeh MA, Mogaddam MRA: J Chromatogr A ۲۰۱۸, ۱۵۷۱:۸٤–۹۳.

۲۸. Wu YC, WuP, Li YB, Liu TC, Zhang L, Zhou YH: RSC Adv ۲۰۱۸, ۸:۱۵۰٦۹–۱۵۰۷۷.
۲۹. Yousefi SM, Shemirani F, Ghorbanian SA: Talanta ۲۰۱۷, ۱٦۸: ۷۳–۸۱.
۳۰. Raynie DE: LC-GC N Am ۲۰۱۷, ۳۵:٦۷٤–٦۷۸.
۳۱. Gürkan R, Korkmaz S, Altunay N: Talanta ۲۰۱٦, ۱۵۵:۳۸–٤٦.
۳۲. Wen S, Zhu X: Talanta ۲۰۱۸, ۱۸۱:۲٦۵–۲۷۰.
۳۳. Davletbaeva P, Falkova M, Safonova E, Moskvin L, Bulatov A: Anal Chim Acta ۲۰۱٦, ۹۱۱:٦۹–۷٤.
۳٤. Tiwari S, Deb MK, Sen BK: Food Chem ۲۰۱۷, ۲۲۱:٤۷–۵۳.
۳۵. Gürkan R, Altunay N, Yõldõrõm E: Food Anal Methods ۲۰۱٦, ۹: ۳۲۱۸–۳۲۲۹.
۳٦. Asgharinezhad AA, Ebrahimzadeh H: Anal Bioanal Chem ۲۰۱٦, ٤۰۸:٤۷۳–٤۸٦.
۳۷. Ballesteros-Gómez A, Rubio S: Anal Chem ۲۰۱۲, ۸٤:۳٤۲–۳٤۹.
۳۸. Ballesteros-Gómez A, Sicilia MD, Rubio S: Anal Chim Acta ۲۰۱۰, ٦۷۷:۱۰۸–۱۳۰.
۳۹. Scheel GL, Tarley CRT: Microchem J ۲۰۱۷, ۱۳۳:٦۵۰–٦۵۷.
٤۰. Yang D, Li X, Meng D, Wang M, Yang Y: Food Chem ۲۰۱۷, ۲۳۷: ۸۷۰–۸۷٦.
٤۱. Zohrabi P, Shamsipur M, Hashemi M, Hashemi B: Talanta ۲۰۱٦, ۱٦۰:۳٤۰–۳٤٦.
٤۲. Caballero-Casero N, García-Fonseca S, Rubio S: Food Control ۲۰۱۸, ۸۸:۳۳–۳۹.
٤۳. Fasciano JM, Danielson ND: J Chromatogr A ۲۰۱٦, ۱٤۳۸: ۱۵۰–۱۵۹.
٤٤. Esteve-Romero J, Albiol-Chiva J, Peris-Vicente J: Anal Chim Acta ۲۰۱٦, ۹۲٦:۱–۱٦.
٤۵. Ruiz-Ángel MJ, Carda-Broch S, García-Álvarez-Coque C: Separ Purif Rev ۲۰۱٤, ٤۳:۱۲٤–۱۵٤.
٤٦. Trujillo-Rodríguez MJ, Rocío-Bautista P, Pino V, Afonso AM: Trac Trends Anal Chem ۲۰۱۳, ۵۱:۸۷–۱۰٦.
٤۷. Rykowska I, Ziemblinska J, Nowak I: J Mol Liq ۲۰۱۸, ۲۵۹: ۳۱۹–۳۳۹.
٤۸. Yang M, Wu X, Jia Y, Xi X, Yang X, Lu R, Zhang S, Gao H, Zhou W: Anal Chim Acta ۲۰۱٦, ۹۰٦:۱۱۸–۱۲۷.
٤۹. Akhond M, Absalan G, Pourshamsi T: Ramezani AM: Talanta ۲۰۱٦, ۱۵٤:٤٦۱–٤٦٦.
۵۰. Cacho JI, Campillo N, Viñas P, Hernández-Córdoba M: Anal Bioanal Chem ۲۰۱٦, ٤۰۸:۲٤۳–۲٤۹.
۵۱. Yu H, Merib J, Anderson JL: J Chromatogr A ۲۰۱٦, ۱٤٦۳:۱۱–۱۹.
۵۲. Clark KD, Varona M, Anderson JL: Angew Chem Int Ed ۲۰۱۷, ۵٦: ۷٦۳۰–۷٦۳۳.
۵۳. An J, Rahn KL, Anderson JL: Talanta ۲۰۱۷, ۱٦۷:۲٦۸–۲۷۸.
۵٤. Trujillo-Rodríguez MJ, Pino V, Anderson JL: Talanta ۲۰۱۷, ۱۷۲: ۸٦–۹٤.
۵۵. Pacheco-Fernández I, González-Hernández P, Pino V, Ayala JH, Afonso AM. In Ionic liquid devices. Edited by Eftekhari A, Ed, Croydon: Royal Society of Chemistry; ۲۰۱۸:۵۳–۷۸.
۵٦. WuJ, Zhao H, Xiao D, Pham-Huy C, He J, He H: J Chromatogr A ۲۰۱٦, ۱٤۵٤:۱–۸.
۵۷. Costa SPF, Azevedo AMO, Pinto PCAG, Saraiva MLMFS: ChemSusChem ۲۰۱۷, ۱۰:۲۳۲۱–۲۳٤۷.
۵۸. Kudłak B, Owczarek K, Namiesnik J: Environ Sci Pollut Res ۲۰۱۵, ۲۲:۱۱۹۷۵–۱۱۹۹۲.
۵۹. Shukla SK, Pandey S, Pandey S: J Chromatogr A ۲۰۱۸, ۱۵۵۹: ٤٤–٦۱.
٦۰. Almeida HFD, Marrucho IM, Freire MG: ACS Sustainable Chem Eng ۲۰۱۷, ۷:۲٤۲۸–۲٤۳٦.
٦۱. Patinha DJS, Tomé LC, Florindo C, Soares HR, Coroadinha AS, Marrucho IM: ACS Sustainable Chem Eng ۲۰۱٦, ٤:۲٦۷۰–۲٦۷۹.
٦۲. Bogdanov MG, Svinyarov I: J Chromatogr A ۲۰۱۸, ۱۵۵۹:٦۲–٦۸.
٦۳. Berthod A, Ruiz-Ángel MJ, Carda-Broch S: J Chromatogr A ۲۰۱۸, ۱۵۵۹:۲–۱٦.
٦٤. Ding G, Zhang W, Zhang Z, Guo D, Tang G, Li Y, Li J, Cao Y: Anal Bioanal Chem ۲۰۱۷, ٤۰۹:٤۵۸۱–٤۵۹۲.
٦۵. Cunha SC, Fernandes JO: Trac Trends Anal Chem ۲۰۱۸, ۱۰۵: ۲۲۵–۲۳۹.
٦٦. Clarke CJ, Tu W-C, Levers O, Bröhl A, Hallett JP: Chem Rev ۲۰۱۸, ۱۱۸:۷٤۷–۸۰۰.

٦٧. Fernández MA, Boiteux J, Espino M, Gomez FJV, Silva MF: Anal Chim Acta ٢٠١٨, ١٠٣٨:١–١٠.
٦٨. Liu L, Zhu T: Anal Methods ٢٠١٧, ٩:٤٧٤٧–٤٧٥٣.
٦٩. Chen J, Liu M, Wang Q, Du H, Zhang L: Molecules ٢٠١٦, ٢١: ١٣٨٣.
٧٠. Gao F, Liu L, Tang W, Row KH, Zhu T: Separ Sci Technol ٢٠١٨, ٥٣:٣٩٧–٤٠٣.
٧١. Sutton AT, Fraige K, Leme GM, da Silva Bolzani V, Hilder EF, Cavalheiro AJ, Arrua RD, Funari CS: Anal Bioanal Chem ٢٠١٨, ٤١٠:٣٧٠٥–٣٧١٣.
٧٢. Tan T, Zhang M, Wan Y, Qiu H: Talanta ٢٠١٦, ١٤٩:٨٥–٩٠.
٧٣. Panhwar AH, Tuzen M, Kazi TG: Talanta ٢٠١٧, ١٧٥:٣٥٢–٣٥٨.
٧٤. Yousefi SM, Shemirani F, Ghorbanian SA: J Separ Sci ٢٠١٨, ٤١: ٩٦٦–٩٧٤.
٧٥. Farajzadeh MA, Mogaddam MRA, Feriduni B: RSC Adv ٢٠١٦, ٦: ٤٧٩٩٠–٤٧٩٩٦.
٧٦. Bajkacz S, Adamek J: Talanta ٢٠١٧, ١٦٨:٣٢٩–٣٣٥.
٧٧. Ge D, Zhang Y, Dai Y, Yang S: J Separ Sci ٢٠١٨, ٤١:١٦٣٥–١٦٤٣.
٧٨. Torbati M, Mohebbi A, Farajzadeh MA, Mogaddam MRA: Anal Chim Acta ٢٠١٨, ١٠٣٢:٤٨–٥٥.
٧٩. Tang W, Dai Y, Row KH: Anal Bioanal Chem ٢٠١٨, ٤١٠: ٧٣٢٥–٧٣٣٦.
٨٠. Babaee S, Daneshfar A: Anal Methods ٢٠١٨, ١٠:٤١٦٢–٤١٦٩.
٨١. Lamei N, Ezoddin M, Ardestani MS, Abdi K: Anal Bioanal Chem ٢٠١٧, ٤٠٩:٦١١٣–٦١٢١.