

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



مدیریت تحصیلات تکمیلی

دانشکده علوم

گروه شیمی

پایان نامه جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد در رشته شیمی تجزیه

استخراج فاز جامد فنیل آلانین با استفاده از نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن از نمونه‌های آبی

اساتید راهنما:

دکتر مسعود نجاتی یزدی نژاد

دکتر نوشین میر

تهیه و تدوین :

علی رضا نیک کاران

بهمن ماه ۱۳۹۲

تقدیم به

مادر مهربانم:

آرام جانم و مهربانتر از من به من، دیای بی کران فداکاری و عشقش که وجودم برایش همچو وجود و خودش برایم همه مهره او که گذشت از هر آنچه نمی توان گذشت.

و

همسر مهربان و دلسوزم:

که حضورش دکنارم هستی های این راه را به امید و روشنی راه تبدیل کرد و وجودش، همواره مایه دلگرمی من بود از صمیم قلب سپاسگزارم.

و تقدیم به

بمراهان و بهرلان همیشگی زندگی ام:

عارف، زهرا، مریم، علی و سارا

حمد و سپاس بی کران خدای را که مریاری داد تا بیا موزم آنچه را که نمی دانم و می دانم که یاریم خواهد کرد تا بیا موزانم آنچه را که آموخته ام.

از اساتید راهبهای ارجمند جناب آقای دکتر مسعود نجاتی نیرودی نژاد و سرکار خانم دکتر نوشین میر که شاگردی در محضرشان بایه

مبایات من است و بار الهامی ها و حمایت های خود راه کشایم در انجام این پژوهش بوده اند کمال تشکر و سپاسگزاری را دارم.

از اساتید محترم جناب آقای دکتر محمود سنجولی که همواره راهبها و پشتیبان بنده بودند و زحمت داوری این رساله را متقبل شدند سپاسگزارم.

و نیز از جناب آقای دکتر حسین کمال الدینی به عنوان نایب تحصیلات تکلیفی سپاس فراوان دارم.

در پایان از تمامی عزیزان که صمیمانه در تمامی مراحل این دانش نامه یار و نغمه خوارم بودند و کلیه مهربانانی که یاد و خاطرشان در ذهنم جاودانه است، کمال تشکر و

قدردانی را دارم.

علی رضانیک کاران

چکیده

نانوذرات مغناطیسی در جداسازی مواد زیستی مثل اسیدهای آمینه نقش عمده ای را بر عهده دارند. به خاطر اندازه‌شان این نانوذرات می‌توانند سطح وسیعی را برای جذب مواد زیستی به علت نیروهای الکترومغناطیس فراهم کنند. هدف تحقیق جاری سنتز نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن (Fe_3O_4) و تعیین کارایی این نانوذرات در استخراج فنیل آلانین از محلولهای آبی می‌باشد. در این تحقیق دو روش متفاوت برای تهیه نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن استفاده شده است. اولی روش معمول هم‌رسوبی است که در آن از نمکهای Fe^{+2} و Fe^{+3} برای تهیه نانوذرات (Fe_3O_4) در محیط قلیایی استفاده می‌شود و روش دوم روش میکرومولسیون است که در آن تاثیر استفاده از یک سورفکتانت جدید بر میزان جذب فنیل آلانین بر سطح (Fe_3O_4) مورد مطالعه قرار گرفته است. روش پیمانه‌ای جهت استخراج فنیل آلانین از محلولهای آبی مورد استفاده واقع گردید. عوامل موثر از قبیل pH ، زمان تماس و غلظت فنیل آلانین مورد مطالعه قرار گرفت. میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)، آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD) و طیف سنجی مادون قرمز (FTIR) برای شناسایی نانوذرات مغناطیسی سنتز شده مورد استفاده قرار گرفته است.

کلمات کلیدی: استخراج، فنیل آلانین، نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن، روش پیمانه‌ای

صفحه	عنوان
	فصل اول
۲-۱-۱	مقدمه
۳-۱-۲	اسیدهای آمینه
۴-۱-۳	فنیل آلانین و اهمیت اندازه‌گیری آن
۶-۱-۴	نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن
۶-۱-۵	روش اتصال اسید آمینه به نانوذرات مغناطیسی
۷-۱-۶	اکسیدهای آهن
۷-۱-۶-۱	نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن
۷-۱-۷	تهیه نانوذرات مغناطیسی
۸-۱-۷-۱	روش تهیه هم‌رسوبی
۹-۱-۸	مگنتیت Fe_3O_4
۱۰-۱-۹	روشهای استخراج ترکیبات آلی
۱۰-۱-۹-۱	استخراج با فاز جامد
۱۲-۱-۹-۲	خصوصیات فاز جامد
۱۲-۱-۹-۳	مزایای روش استخراج با فاز جامد
۱۲-۱-۱۰	ماهیت فاز جامد و برهمکنش موجود
۱۳-۱-۱۱	نانوجاذبها
۱۵-۱-۱۲	عوامل تاثیر گذار روی مکانیسم جذب سطحی در نانوجاذبها
	فصل دوم
۱۹	مروری بر منابع
۲۰-۱-۲	مقدمه
۲۰-۲-۲	مروری بر مطالعات انجام شده در مورد روش استخراج فنیل آلانین

۲-۳- مروری بر مطالعات انجام شده در مورد فاز جامد نانوذرات اکسید آهن ۲۱

فصل سوم

مواد و روشها ۲۳

۳-۱- مقدمه ۲۴

۳-۲- مواد و روشها ۲۴

۳-۲-۱- مواد مصرفی ۲۴

۳-۳- تجهیزات آزمایشگاهی ۲۴

۳-۴- روش انجام آزمایش ۲۴

۳-۴-۱- تهیه جاذب نانوذرات اکسید آهن ۲۴

۳-۴-۱-۱- روش هم‌رسوبی ۲۴

۳-۴-۱-۲- روش میکرومولسیون ۲۵

۳-۵- فرآیند استخراج ۲۶

۳-۶- بررسی کروماتوگرام فنیل آلانین ۲۶

فصل چهارم

نتایج و بحث ۲۷

۴-۱- مقدمه ۲۸

۴-۲- طیف جذبی فنیل آلانین ۲۸

۴-۳- طیف (UV-VIS) ۲۹

۴-۴- طیف مادون قرمز (FT-IR) ۳۰

۴-۵- طیف پراش سنج پرتو X (XRD) ۳۱

۴-۶- طیف میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) ۳۳

۴-۷- بررسی عوامل موثر بر استخراج ۳۳

۴-۷-۱- pH محیط ۳۳

۴-۷-۲- زمان استخراج ۳۴

۴-۷-۳- غلظت فنیل آلانین ۳۵

۳۶	۸-۴- روش محاسبه استخراج فنیل آلانین
۳۷	۹-۴- بررسی همدماهای جذب سطحی
۳۷	۱-۹-۴- نتایج مربوط به برازش داده‌ها برای جذب فنیل آلانین در مدل لانگمیر
۳۹	۲-۹-۴- نتایج مربوط به برازش داده‌های جذب فنیل آلانین در مدل فرنرندلیچ
۴۰	۱۰-۴- مقایسه استخراج نانوجاذب‌های مختلف
۴۲	۱۱-۴- بررسی عوامل موثر بر استخراج فنیل آلانین با سورفکتانت بنزال کونیوم کلراید
۴۲	۱-۱۱-۴- PH محیط
۴۲	۲-۱۱-۴- زمان استخراج
۴۳	۳-۱۱-۴- غلظت فنیل آلانین
۴۴	۱۲-۴- بررسی همدماهای جذب سطحی با سورفکتانت بنزال کونیوم کلراید
۴۴	۱-۱۲-۴- نتایج مربوط به برازش داده‌های جذب فنیل آلانین با سورفکتانت بنزال کونیوم
۴۵	۲-۱۲-۴- نتایج مربوط به برازش داده‌های جذب فنیل آلانین با سورفکتانت بنزال کونیوم کلراید در مدل
۴۶	۱۳-۴- تفسیر همدماهای جذب سطحی
۴۶	نتیجه‌گیری
۴۷	پیشنهادات
۴۸	فهرست منابع

عناوین شکل‌ها

صفحه	عنوان
۳	شکل ۱-۱- ساختار اسید آمینه.....
۶	شکل ۲-۱- ساختار فنیل آلانین.....
۱۶	شکل ۳-۱- جذب سطحی گونه‌ها روی نانوذرات و دیگر جاذب‌ها.....
۲۵	شکل ۱-۳- سنتز نانوذرات مگنتیت.....
۲۹	شکل ۱-۴- کروماتوگرام فنیل آلانین.....
۲۹	شکل ۲-۴- طول موج ماکزیمم جذب فنیل آلانین.....
۳۰	شکل ۳-۴- طیف FT-IR نانوذرات مگنتیت.....
۳۱	شکل ۴-۴- عرض پیک ماکزیمم در نصف ارتفاع.....
۳۲	شکل ۵-۴- طیف XRD نانوذرات مگنتیت.....
۳۳	شکل ۶-۴- تصویر TEM نانوذرات مگنتیت.....
۳۴	شکل ۷-۴- اثر pH روی میزان استخراج فنیل آلانین.....
۳۵	شکل ۸-۴- اثر زمان روی میزان استخراج فنیل آلانین.....
۳۶	شکل ۹-۴- اثر غلظت روی میزان استخراج فنیل آلانین.....
۳۸	شکل ۱۰-۴- منحنی هم‌دما جذب طبق مدل لانگمیر برای نانوذرات Fe_3O_4 تهیه شده از روش هم‌رسوبی.....
۳۹	شکل ۱۱-۴- منحنی هم‌دما جذب طبق مدل فرندلیچ برای نانوذرات Fe_3O_4 تهیه شده از روش هم‌رسوبی.....
۴۰	شکل ۱۲-۴- ساختار بنزال کونیوم کلراید.....
۴۱	شکل ۱۳-۴- اثر نانوجاذب‌های مختلف روی میزان استخراج فنیل آلانین.....
۴۲	شکل ۱۴-۴- اثر pH روی میزان استخراج فنیل آلانین.....
۴۳	شکل ۱۵-۴- اثر زمان روی میزان استخراج فنیل آلانین.....
۴۳	شکل ۱۶-۴- اثر غلظت روی میزان استخراج فنیل آلانین.....

شکل ۴-۱۷- منحنی هم‌دما جذب طبق مدل لانگمیر برای نانوذرات Fe_3O_4 تهیه شده از روش ۴۴

شکل ۴-۱۸- منحنی هم‌دما جذب طبق مدل فرن‌دلیچ برای نانوذرات Fe_3O_4 تهیه ۴۵

عناوین جداول

صفحه	عنوان
۳۸.....	جدول ۴-۱- داده‌های مربوط به جذب فنیل آلانین در مدل لانگمیر
۳۹.....	جدول ۴-۲- داده‌های مربوط به جذب فنیل آلانین در مدل فرندلیچ
۴۲.....	جدول ۴-۳- داده‌های مربوط به مقایسه استخراج نانوجاذب‌های مختلف
۴۴.....	جدول ۴-۴- داده‌های مربوط به جذب فنیل آلانین با سورفکتانت بنزال کونیوم کلراید در مدل لانگمیر
۴۵.....	جدول ۴-۵- داده‌های مربوط به جذب فنیل آلانین با سورفکتانت بنزال کونیوم کلراید در مدل فرندلیچ

فصل اول
مقدمه و کلیات

۱-۱- مقدمه

استخراج یک گونه شیمیایی از نمونه‌های طبیعی یا آزمایشگاهی به منظور آنالیز یا کاربردهای دارویی، خوراکی و صنعتی آن‌ها مستلزم حذف سایر گونه‌های شیمیایی موجود در نمونه است. به بیان دیگر همواره لازم است که گونه‌ی شیمیایی مورد نظر خالص‌سازی شده، سپس برای اهداف ذکر شده مورد استفاده قرار گیرد. کلیه اعمال و فرآیندهای فیزیکی و شیمیایی که در این راستا به کار می‌روند، به نام روشهای جداسازی نامیده می‌شوند. از روشهای جداسازی می‌توان ته‌نشینی^۱، انجماد^۲، استخراج با گاز^۳، استخراج با فاز جامد^۴، جذب سطحی^۵، کروماتوگرافی^۶ و... را نام برد. روش استخراج با فاز جامد برای اولین بار در سال ۱۹۵۰ برای آنالیز آنالیت‌های آلی در آب انجام شد که در این روش از کربن به عنوان جاذب و از حلالهای آلی به عنوان فاز شویشی استفاده شده است. ستون‌های تجاری جهت استخراج با فاز جامد در سال ۱۹۷۰ معرفی شدند. از آن زمان این روش به سرعت پیشرفت کرد. این روش یکی از متداولترین روش‌های پیش تغلیظ نمونه می‌باشد (Robert and Eugene, 2004).

علم نانو علمی است که در آن به مطالعه خواص نانومواد، تولید و استفاده از آنها در بهبود بخشیدن به ویژگی‌های مواد پرداخته می‌شود. چرا که بسیاری از خواص ماده در ابعاد نانومتری، متفاوت از خواص ابعاد ماکروسکوپی است. به واسطه‌ی این خواص بهبود یافته، مواد در مقیاس نانو از پتانسیل بالایی جهت استفاده، زمینه‌های کاری مختلف پیدا می‌کنند و از این رو توجه فراوانی را به خود جلب کرده‌اند (Jun et al., 2008).

در این میان نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن به دلیل داشتن ویژگی‌های برجسته همواره مورد توجه محققان قرار داشته‌اند. استخراج اسیدهای آمینه زمینه مهمی را در علم جداسازی به خود اختصاص داده است. فنیل‌آلانین که یک اسید آمینه آروماتیک است نقش تحقیقاتی زیادی در استخراج بوسیله نانوذرات

¹ Deposition

² Cooling

³ Gas extraction

⁴ Solid phase extraction

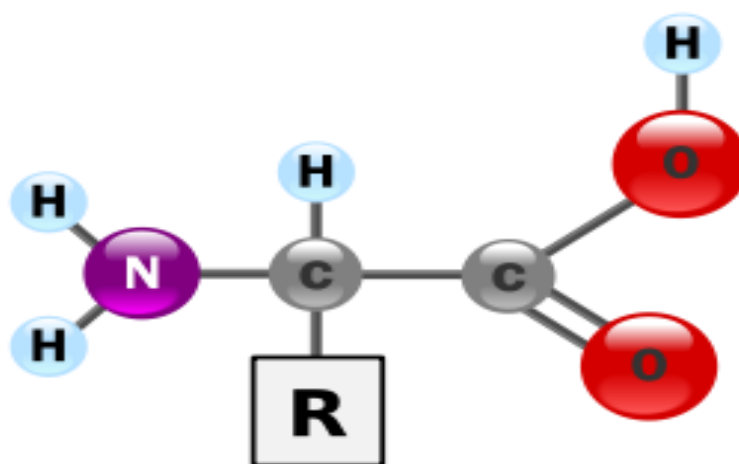
⁵ Adsorption

⁶ Chromatography

مغناطیسی را دارد. در این بخش به مطالعه‌ی استخراج فنیل آلانین با فاز جامد نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن خواهیم پرداخت.

۱-۲- اسیدهای آمینه

در شیمی به مولکولی که شامل گروه‌های آمین ($-NH_2$) و کربوکسیلیک اسید ($-COOH$) است، اسیدآمینه گفته می‌شود. اسیدآمینه واحد تشکیل دهنده پروتئین است. بیست نوع اسیدآمینه در تشکیل پروتئین‌ها شرکت دارند. تا کنون تعداد بسیار زیادی اسیدآمینه شناخته شده است ولی حدود ۲۰ نوع از آنها در ساختمان پروتئین‌ها شرکت دارند. به جز دو نوع اسیدآمینه، سایر آنها دارای ساختمان کلی نشان داده شده در شکل (۱-۱) می‌باشند:



شکل ۱-۱: ساختار اسید آمینه

باتوجه به اینکه خصوصیات گروه R یا زنجیره جانبی بر خواص فیزیکی و شیمیایی اسیدآمینه و طبیعتاً بر خواص پروتئینی که اسیدآمینه در آن حضور دارد اثر مشخص و تعیین کننده دارد، اسیدهای آمینه را می-توان بر مبنای گروه R آنها به دسته‌های زیر تقسیم کرد:

۱- اسیدهای آمینه با زنجیره جانبی غیرقطبی و غیرباردار مانند: فنیل‌آلانین، آلانین، لوسین و ایزو-

لوسین

۲- اسیدهای آمینه با زنجیره جانبی قطبی و غیرباردار مانند: سرین و سیستئین

۳- اسیدهای آمینه با زنجیره جانبی دارای بار مثبت مانند: هیستیدین و لیزین

۴- اسیدهای آمینه با زنجیره جانبی دارای بار منفی مانند: اسید گلوتامیک

بر اساس یک دسته‌بندی دیگر، اسیدهای آمینه به دو دسته ضروری^۱ و غیر ضروری^۲ تقسیم بندی می-شوند. اسیدهای آمینه ضروری، اسیدهایی هستند که در بدن تولید نمی‌شوند و باید از طریق رژیم غذایی به بدن وارد گردند از جمله فنیل‌آلانین و لیزین. اسیدهای آمینه غیر ضروری، اسیدهایی هستند که در بدن تولید می‌شوند. اسیدهای آمینه دارای گروههای آمینی و گروههای کربوکسیلیک اسیدی هستند که بنابراین هم ویژگی اسیدی و هم ویژگی بازی دارند و به همین دلیل تغییرات pH محلول روی مکانیسم استخراج اسیدآمینه تأثیرگذار خواهد بود (Belitz *et al.*, 2009). مصرف سالیانه اسید-های آمینه در صنایع غذایی، آرایشی و بهداشتی حدود ۳/۳ میلیون تن در سال ۲۰۰۵ بوده است (Drauz *et al.*, 2007).

۱-۳- فنیل‌آلانین و اهمیت اندازه‌گیری آن

فنیل‌آلانین که ساختار آن در شکل (۱-۲) نشان داده شده است یکی از بیست اسیدآمینه‌ی ضروری تشکیل دهنده یاخته‌های زنده است. نقطه ایزوالکتریک به نقطه‌ای گفته می‌شود که در آن اسیدآمینه مورد نظر بار الکتریکی سطحی خالص نداشته و پدیده‌های الکتروستاتیکی از بین می‌روند (Kovacevic and Kallay, 2006).

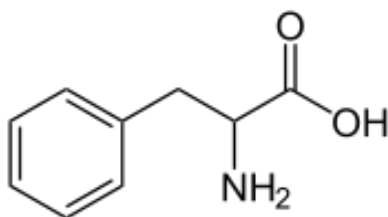
^۱ Essential

^۲ Nonessential

فنیل‌آلانین دارای ثابتهای تفکیک $pK_1 = 1/83$ و $pK_2 = 9/13$ و نقطه ایزوالکتریک $pI = 5/48$ می‌باشد (Belitz *et al.*, 2009) و یک اسیدآمینو آروماتیک غیرقطبی است که به طور وسیعی به عنوان یک جزء غذایی و یک شیرین کننده مصنوعی در نوشیدنیها استفاده می‌شود (Spenger, 2007).

فنیل‌کتونوریا یکی از بیماریهای ارثی است که به خاطر اختلال در متابولیسم بدن بوجود می‌آید. از هر ۱۵۰۰۰ کودک متولد شده یکی به این بیماری مبتلا می‌شود (Burtis *et al.*, 1999). اختلال اصلی در این بیماری، تجمع اسیدآمینو فنیل‌آلانین در مایعات بدن و سیستم عصبی است. تجمع این اسیدآمینو به دلیل عدم وجود آنزیم مورد نیاز برای تبدیل فنیل‌آلانین به تیروزین رخ می‌دهد. تجمع غیرطبیعی این اسیدآمینو در بدن کودک، خطرناک است و منجر به بروز اختلالاتی در مغز و پوست می‌شود. فنیل‌آلانین پس از ورود به بدن توسط آنزیمی به نام فنیل‌آلانین هیدروکسیلاز شکسته و به تیروزین تبدیل می‌شود (Moller *et al.*, 2000). پس چنانچه آنزیم «فنیل‌آلانین هیدروکسیلاز» که فقط در کبد ساخته می‌شود به دلیل اختلالات ژنی وجود نداشته باشد «فنیل‌آلانین» وارد شده به بدن، در بافتهای مختلف از جمله مغز تجمع یافته و سبب آسیبهای متعددی به بافت مغز می‌شود (Trefz *et al.*, 1976). تعیین مقدار فنیل‌آلانین در یک کودک تازه متولد شده برای تعیین بیماری فنیل‌کتونوریا ضروری است.

روشهای زیادی برای تعیین بیماری فنیل‌کتونوریا وجود دارد از جمله می‌توان به روشهای فلوریمتری (Wendel *et al.*, 1990)، آنزیمی (Hoffman *et al.*, 1984)، کروماتوگرافی تبادل یونی (Reilly *et al.*, 1998) و کروماتوگرافی مایع اشاره کرد (Dale *et al.*, 2003). هر یک از این روشها محدودیتهای خاص خود را دارد که از جمله می‌توان به هزینه تجهیزات، انعطاف پذیری روش، فرایند آماده‌سازی نمونه و زمان مورد نیاز اشاره کرد. اغلب روشهای کروماتوگرافی مایع برای تعیین اسیدهای آمینو مناسب هستند اما بوسیله استخراج فاز جامد گزینش پذیری افزایش می‌یابد (Beppu *et al.*, 1985).



شکل ۱-۲: ساختار فنیل آلانین

۱-۴- نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن

اهمیت مواد با ساختار نانو در جداسازی اسیدهای آمینه به خاطر سطح بالای آنهاست که تعداد زیادی محل اتصال برای جذب آنها فراهم می‌کند. نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن به علت سازگار بودن با شرایط زیستی توجه زیادی را در جداسازی اسیدهای آمینه به خود اختصاص داده‌اند. خواص منحصر به فرد مغناطیسی این نانوذرات همراه با بالا بودن نسبت سطح به حجم آنها دو عامل اصلی جذب اسیدهای آمینه می‌باشد. مزایای استفاده از نانوذرات مغناطیسی برای جذب مولکولهای آلی به شرح زیر است:

- ۱- وجود سطح ویژه بیشتر برای اتصال
- ۲- کاهش مقاومت نسبت به انتقال جرم
- ۳- جداسازی و بازیابی سریعتر از مخلوط واکنش به کمک میدان مغناطیسی

۱-۵- روش اتصال اسید آمینه به نانوذرات مغناطیسی

بسیاری از مولکولهای آلی که امروزه در فناوری زیستی مورد استفاده قرار می‌گیرند به کمک انواع مختلف لیگاندها بر روی نانوذرات مغناطیسی به صورت کووالان جذب می‌شوند. مطالعات زیادی بر روی جذب و جداسازی اسیدهای آمینه روی مواد مختلف گزارش شده است (Namasivayam *et al.*, 2001). به‌عنوان مثال می‌توان به جداسازی اسیدهای آمینه بر روی زغال فعال اشاره کرد (Orthman *et al.*, 2003). به کمک ذرات سیلیکا اسیدهای آمینه را جداسازی نموده‌اند (Pollard *et al.*, 1992). جداسازی اسیدهای آمینه به کمک استخراج فاز جامد به هر دو روش پیوسته و ناپیوسته انجام می‌شود. به‌طور کلی فازهای جامد زیر می‌تواند به عنوان بستری برای جداسازی اسیدهای آمینه مورد استفاده قرار گیرد:

جاذب‌های پلیمری، رزین‌های پلیمری، رزین‌های متخلخل، زئولیت‌ها و سرامیک‌ها (Garem *et al.*, 1997).

۱-۶- اکسیدهای آهن^۱

آهن که از لحاظ فراوانی چهارمین عنصر در پوسته زمین به‌شمار می‌رود به صورت کانی‌های مختلفی یافت می‌گردد از قبیل: مگنتیت^۲ (Fe_3O_4)، هماتیت و اکسیدهای مختلط آهن.

۱-۶-۱- نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن

در دهه گذشته، سنتز نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن به خاطر کاربردهای فراوان این نانوذرات اهمیت بسیار زیادی پیدا کرده است. از جمله کاربردهای این ذرات می‌توان به استفاده از آنها در حس‌گرهای زیستی^۳ (Miller *et al.*, 2002)، دارورسانی هدفمند^۴ (Veiseh *et al.*, 2010) و عکس‌برداری رزونانسی مغناطیسی (MRI)^۵ اشاره کرد. این کاربردها نیازمند آن هستند که اندازه ذرات کوچک‌تر از ۱۰۰ نانومتر بوده و توزیع ابعاد آنها نیز محدود باشد. چنین ذرات مغناطیسی می‌توانند به مولکول‌های دارو، پروتئین، آنزیم، آنتی‌بادی و یا نوکلئوتیدها متصل شده و با استفاده از یک میدان مغناطیسی خارجی به بافت هدف و موضع آسیب دیده برسند.

۱-۷- تهیه نانوذرات مغناطیسی

روش‌های شیمیایی متعددی برای تهیه نانوذرات مغناطیسی وجود دارد، که از جمله این روش‌ها می‌توان به روش‌های سل-ژل^۶ (Albornoz and Jacobo, 2006)، واکنش‌های سونوشیمیایی^۷ (Eun *et al.*, 2005)، واکنش‌های هیدروترمال (Junxi *et al.*, 2005) و روش تهیه هم‌رسوبی^۸ (Can *et al.*, 2009) اشاره کرد.

¹ Iron Oxides

² Magnetite

³ Biosensors

⁴ Targeted drug delivery

⁵ Magnetic resonance imaging

⁶ Sol-gel

⁷ Sonochemical reactions

⁸ Co-precipitation

اولین نکته در انتخاب یک روش شیمیایی مناسب برای سنتز این نانوذرات، به دست آوردن شرایط تجربی معین برای تولید ذرات با اندازه مناسب می‌باشد و دومین نکته، انتخاب یک فرآیند قابل تکرار است که بتواند بدون نیاز به روش‌های خالص‌سازی پیچیده، توانایی صنعتی شدن را داشته باشد. مهم‌ترین و پرکاربردترین روش استفاده شده برای تولید نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن (Fe_3O_4)، روش هم‌رسوبی نمک‌های آهن می‌باشد.

۱-۷-۱- روش تهیه هم‌رسوبی

با قراردادن مخلوط استوکیومتری نمک‌های آهن (II) و آهن (III) در محیط آبی با استفاده از روش هم‌رسوبی، اکسید آهن (Fe_3O_4 یا $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) به دست می‌آید.



با توجه به ترمودینامیک این واکنش، انتظار می‌رود که رسوب کردن کامل Fe_3O_4 در pH بین ۸ تا ۱۴، با نسبت استوکیومتری $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+} = 1/2$ و در یک محیط غیراکسنده اتفاق افتد. پایداری مگنتیت (Fe_3O_4) کم است و نسبت به محیط‌های اکسنده حساس می‌باشد و در حضور اکسیژن به مگهمیت^۱ ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) تبدیل می‌گردد. مزیت اصلی روش هم‌رسوبی در بازده بالای محصول و قابلیت تولید در مقیاس بالا است. با این وجود، کنترل توزیع اندازه ذرات در این روش مشکل است زیرا، تنها عوامل سینتیکی رشد بلورها را کنترل می‌کنند. فرآیند هم‌رسوبی شامل دو مرحله است. مرحله اول هنگامی است که، غلظت گونه‌ها به حد فوق اشباع رسیده و هسته‌ها به وجود می‌آیند و مرحله دوم، رشد هسته‌ها است. در سنتز نانوذرات اکسید آهن، عوامل مختلفی می‌توانند روی کنترل اندازه ذرات، خصوصیات مغناطیسی و خصوصیات سطحی ذرات تأثیر داشته باشند. اندازه و شکل نانوذرات می‌تواند با تغییر pH، قدرت یونی محیط، دما، نوع آنیون نمک‌ها (پرکلرات، کلرید، سولفات و نترات) و نسبت غلظت یون‌ها اصلاح گردد.

¹ Maghemite

افزایش آنیون‌های آلی کی‌لیت‌ساز (کربوکسیلات، سیتریک، گلوکونیک، اولئیک اسید و غیره) یا عوامل کمپلکس‌کننده سطحی پلیمری مثل: نشاسته، دکستران، پلی‌وینیل‌الکل و غیره در حین تشکیل مگنتیت می‌تواند به کنترل اندازه نانوذرات کمک کند. با توجه به نسبت مولی موجود بین یون‌های آلی کی‌لیت‌ساز و نمک‌های آهن دو اثر مختلف دیده می‌شود. عوامل کی‌لیت‌ساز می‌توانند از هسته‌زایی جلوگیری کرده و منجر به تولید ذرات بزرگ‌تر شوند یا اینکه از رشد هسته‌های کریستالی جلوگیری کرده و ذرات کوچک‌تر را به وجود آورند (Laurent *et al.*, 2008).

۱-۸- مگنتیت Fe_3O_4 :

مگنتیت نوعی اکسید آهن است که به دلیل ویژگی‌های برجسته‌اش مورد توجه محققان بوده و تاکنون مطالعات زیادی بر روی آن انجام شده است. نانوذرات مگنتیت به رنگ سیاه یا قهوه‌ای تیره می‌باشند. این ماده زیست‌سازگار و غیرسمی است. آهن با داشتن ویژگی‌های برجسته مغناطیسی و رفتاری فیزیکی در موارد بسیاری کاربرد دارد که در این میان کاربردهای پزشکی بسیار مورد توجه واقع شده است. (Yan *et al.*, 2009; Saravanan *et al.*, 2002).

از کاربردهای دیگر آن می‌توان به موارد زیر اشاره نمود:

- جداسازی مغناطیسی سلول‌ها^۱

- وسایل مگنتو اپتیکی^۲

- انتقال مغناطیسی دارو به صورت هدفمند^۳

- تصویربرداری مغناطیسی^۴

¹ Magnetic cell separation

² Magneto optical devices

³ Magnetically controlled transport of drugs

⁴ Magnetic resonance imaging