

عامل دار نمودن نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 جهت حمل رادیو داروی مس ۶۴

مجتبی باقرزاده^{۱*}، میثم پیرمردیان^۲، سید جواد احمدی^۱

^۱سازمان انرژی اتمی، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، پژوهشکده چرخه سوخت هسته‌ای

^۲دانشگاه آزاد اسلامی واحد شهرضا، گروه شیمی

چکیده

حامل مغناطیسی جدید رادیو داروی مس ۶۴ در اندازه نانو، با استفاده از تثبیت دی اتیلن تری آمین پنتااستیک اسید بر روی نانو ذرات Fe_3O_4 آمین دار شده تهیه شد و برهمکنش آن با یون فلزی Cu^{2+} مورد مطالعه قرار گرفت. این حامل‌ها، مزیت‌های نانو ذرات مغناطیسی را با پوشش عوامل کمپلکس دهنده با یون مس، با توانایی جابجایی مغناطیسی و میل زیاد برای یون مس را تلفیق کرده که باعث ایجاد خصوصیات متمایز همچون تهیه آسان، ظرفیت جذب بالا، جابجایی آسان، پوسیده کاربرد یک میدان مغناطیسی خارجی، می‌شوند. نانو ذرات تهیه شده به روش‌های XRD, FTIR, TGA و مشخصه یابی گشتند. سپس عوامل اصلی مؤثر بر جذب یون مس، نظیر pH محلول، زمان، غلظت اولیه مس و حضور همزمان کاتیون‌ها مورد بررسی قرار گرفت. نتایج تجربی نشان داد که نانو ذرات تهیه شده دارای میل قوی و ویژه به یون مس بوده و می‌توانند جاذبی بسیار عالی برای مس ۶۴ جهت حمل آن‌ها باشند.

کلید واژه: نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 ، دی اتیلن تری آمین پنتااستیک اسید، رادیو داروی مس ۶۴

مقدمه

از جمله نانوذراتی که تاکنون تهیه شده‌اند، نانوذرات مغناطیسی (Fe_3O_4 و Fe_2O_3) می‌باشند، که به دلیل داشتن سرعت اتصال بالا، حلالیت خوب، حرکت سریع، ورود راحت به سلول، ناشی از ابعاد نانومتری و نسبت سطح/حجم بالا، و کنترل عالی رفتار تجمعی، ناشی از خاصیت مغناطیسی، به طور گسترده‌ای در علوم مختلف نظیر فیزیک، پزشکی و شیمی، در مواردی مانند: تصویربرداری رزونانس مغناطیسی (MRI)، معماری بافت، کنترل و آزادسازی داروها و ژن‌ها، جداسازی بیولوژیکی و حمل داروها مورد استفاده قرار گرفته‌اند

[۱ و ۲].

اگرچه، بعضی مواقع نانوذرات مغناطیسی به کار رفته در موارد فوق نیازی به عامل دار شدن بیشتر ندارند، اما در اکثر مواقع جهت اتصال به بعضی گروههای عاملی هدف، نیاز مبرم به اصلاح سطح نانوذرات مغناطیسی سنتز شده احساس می‌شود. به عنوان مثال، در مواردی استفاده از نانوذرات مغناطیسی Fe_2O_3 به عنوان یک جاذب با ظرفیت خیلی بالا برای جذب Cr^{4+} از پساب گزارش شده است، اما راحتی تراکم نانوذرات مغناطیسی بدون پوشش، که موجب تغییر خواص مغناطیسی آن‌ها می‌گردد، استفاده از آن‌ها را محدود ساخته است [۳]. از طرف دیگر این اکسیدهای فلزی با اندازه نانو نمی‌توانند به صورت انتخابی برای رسیدن به هدف عمل کنند و برای موادی با بافت پیچیده ناپایدارند. برای رفع این مشکلات می‌توان نانوذرات

مغناطیسی را بوسیله پوششی پایدار و انتخابگر اصلاح نمود. برای رسیدن به این هدف نانوذرات مغناطیسی باید با گروه‌های عاملی پایداری همچون: COOH , NH_2 و SH اصلاح گردند. به‌عنوان مثال؛ تثبیت پلی-ال-سیستین بر روی نانوذرات مغناطیسی Fe_2O_3 و استفاده از آن به‌عنوان یک کی‌لیت کننده انتخابی فلزات سنگین، در سال‌های اخیر گزارش شده است. این مطالعات نشان داده است که، ظرفیت جذبی فلزاتی نظیر: Zn^{2+} , As^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} بر روی فرم‌های عامل‌دار شده نانوذرات مغناطیسی بسیار بیشتر از فرم‌های عامل‌دار نشده آن‌هاست [۴].

در کار حاضر ابتدا نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 به روش هم‌رسوبی تهیه و سپس آمین‌دار شدند. بدنبال آن برای اولین بار اتصال کووالان ملکول دی اتیلن تری‌آمین پنتااستیک اسید به سطح آمین‌دار شده نانوذرات انجام شد. در ادامه کار، الکتروود خمیر کربنی با نانوذرات اصلاح شده تهیه و برهمکنش نانوذرات قبل و بعد از اصلاح با یون فلزی Cu^{2+} ، به‌عنوان مدلی جهت تجمع و حمل رادیو داروی مس ^{64}Cu ، به‌روش الکتروشیمیایی پیگیری شد.

روش کار:

۱. مواد و تجهیزات مورد استفاده

کلیه مواد شیمیایی نظیر دوپامین، دی اتیلن تری‌آمین پنتااستیک اسید، تری کلرواستیک اسید، تری اکتیل آمین و $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ و DMF , NaOH , $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ همه از منابع تجاری در دسترس (Merck و Sigma) تهیه شدند. برای تهیه محلول‌های مورد نیاز از آب مقطر $1 \text{ M}\Omega\text{cm}^{-1}$ (Millipore-milli-Q) (System, Molsheim, France) استفاده شد. محلول‌های بافر با قدرت یونی مشخص از نمک‌های سدیم اسید مربوطه تهیه شدند. در این کار تمام مطالعات و اندرکنش‌ها با یون مس با استفاده از یک اسپکتروفتومتر UV/Visible مدل CINTRA 404 و پتانسیو استات SKAYDAT مدل PHP 2080 به‌په‌په انجام شد.

۲. تهیه نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4

نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 به روش هم‌رسوبی ذکر شده در متون تهیه شدند [۵]. به‌طور خلاصه به ۲۵ ml محلول HCl ۱ N اکسیژن‌زدایی شده مقدار $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ و $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ با نسبت ۱ به ۲ اضافه و حل شد. محلول حاصل قطره قطره به ۲۵۰ ml سود ۱/۵ M اکسیژن‌زدایی شده در دمای 80°C که به شدت بهم زده می‌شد، اضافه گشت. پس از گذشت ۱ ساعت نانوذرات سیاه رنگ حاصل، چهار بار توسط آب دوبار تقطیر شسته و توسط یک آهن‌ربای دائمی جدا شدند. نانوذرات مغناطیسی بدست آمده برای اصلاح و پوشش در مرحله بعد مورد استفاده قرار گرفتند.

۳. آمین‌دار نمودن نانوذرات مغناطیسی

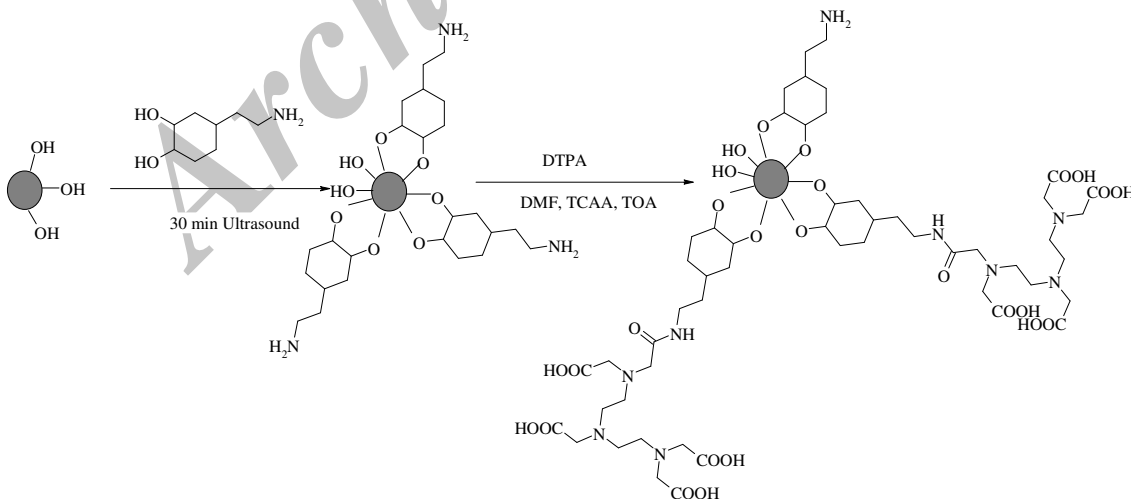
برای آمین دار نمودن نانوذرات Fe_3O_4 ، نانوذرات تهیه شده در مرحله قبل با کاتکول آمین دوپامین به نسبت ۱ به ۱ در ۵۰ میلی لیتر بافر فسفات مخلوط و به مدت ۳۰ دقیقه در حمام مافوق صوت قرار گرفتند. سپس ذرات نانو آمین دار شده توسط یک آهن ربای دائمی جدا شدند و پس از شستشو برای مرحله بعد مورد استفاده قرار گرفتند.

۳. تثبیت دی اتیلن تری آمین پنتااستیک اسید بر روی نانو ذرات مغناطیسی

تثبیت دی اتیلن تری آمین پنتااستیک اسید بر روی نانوذرات آمین دار شده برای اولین بار از مسیر تشکیل انیدرید انجام گرفت. به این منظور دی اتیلن تری آمین پنتااستیک اسید در حلال DMF با نسبت های ۱ به ۱ از تری کلرواستیک اسید و تری اکتیل آمین وارد واکنش شد و سپس به مخلوط واکنش، نانوذرات آمین دار شده در مرحله قبل اضافه گشت. نانوذرات اصلاح شده حاصل، توسط یک آهن ربای دائمی جدا شدند و پس از شستشو برای مرحله بعد مورد استفاده قرار گرفتند.

نتایج:

فرایند اصلاح نانوذرات Fe_3O_4 جهت جذب و حمل سریع به روش حمل مغناطیسی به صورت شماتیک در شکل ۱ نمایش داده شده است. جهت تایید مراحل سنتز، در هر مرحله نانوذرات به روش های شیمیایی آنالیز گردیدند. شکل ۲ الگوی پراش پرتو X (XRD) نانوذرات Fe_3O_4 را نشان می دهد. قله های مختلف در 2θ برابر با $33/5$ و $61/2$ متناظر به ساختار Fe_3O_4 مگنتیت می باشد. محاسبات انجام شده بر اساس پهنای پیک در نیمه ارتفاع با استفاده از فرمول شرر، ابعاد ذرات را بین $8/5$ تا 12 نانومتر نشان داد.



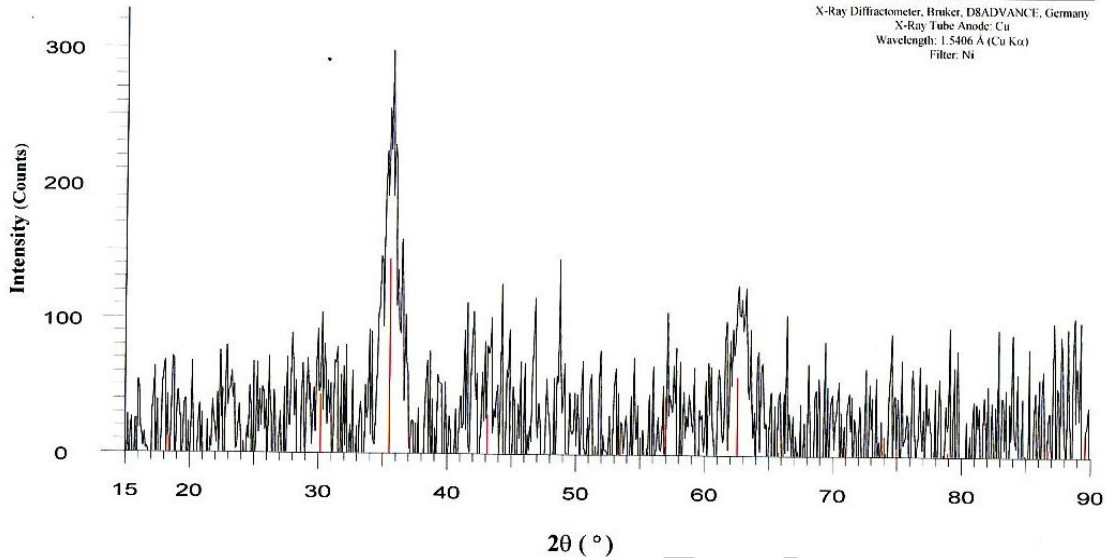
شکل ۱. شمای طرح وار از فرایند اصلاح شیمیایی نانوذرات Fe_3O_4

Sample Code: ED-890815-95

Central Laboratory of the University of Isfahan
X-ray Lab

Instrument Specifications

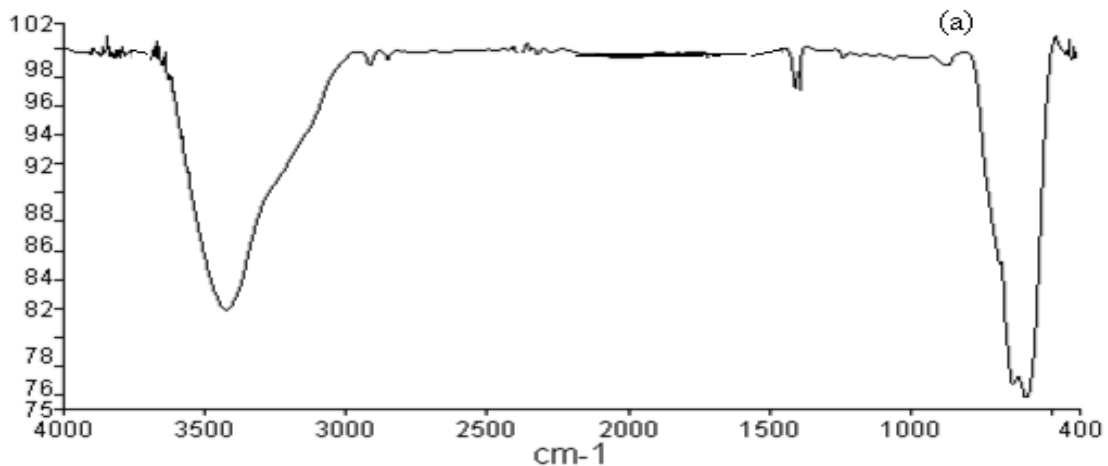
X-Ray Diffractometer: Bruker, D8ADVANCE, Germany
X-Ray Tube Anode: Cu
Wavelength: 1.5406 Å (Cu Kα)
Filter: Ni

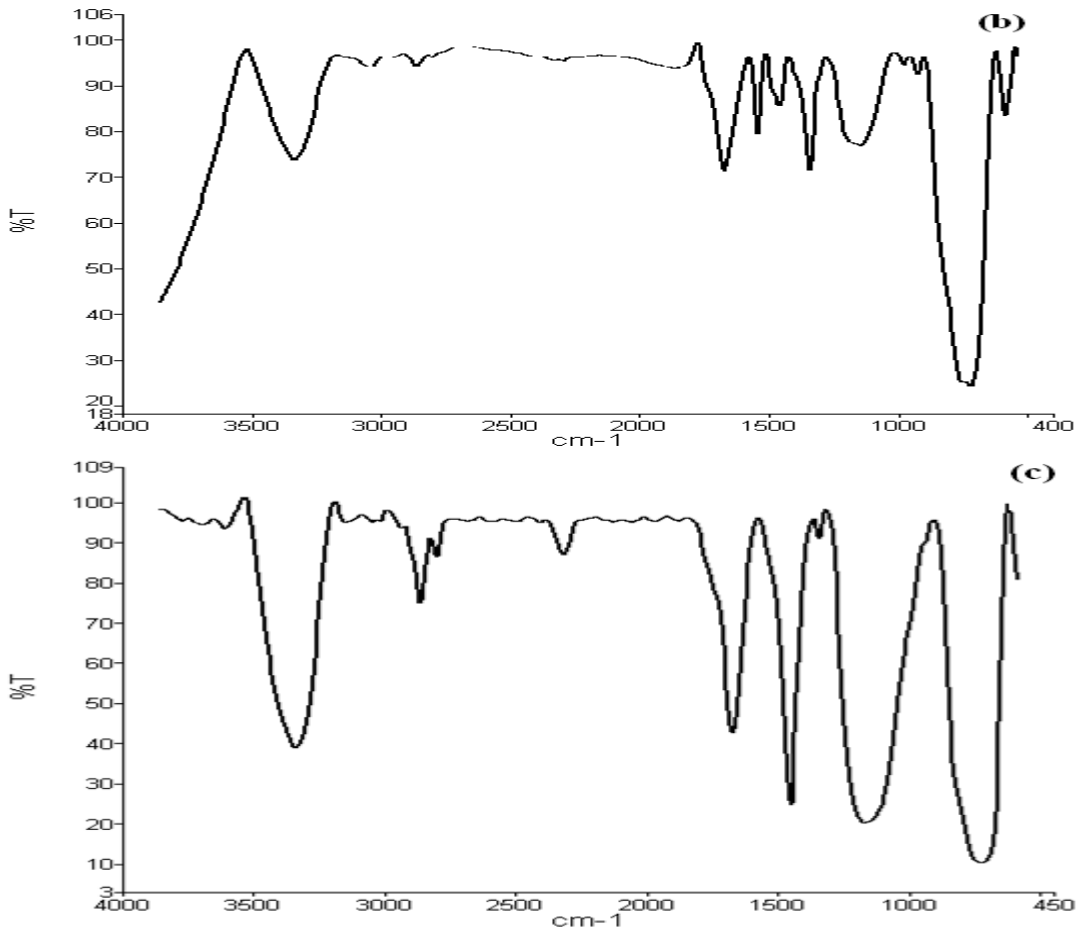


شکل ۲. الگوی پراش اشعه X (XRD) برای نانوذرات Fe_3O_4

به منظور تایید تثبیت مولکولها بر روی نانوذرات Fe_3O_4 ، طیفهای FTIR (شکل ۳) و TG-DTG (شکل ۴) نانوذرات Fe_3O_4 بعد از هر مرحله اصلاح گرفته شد.

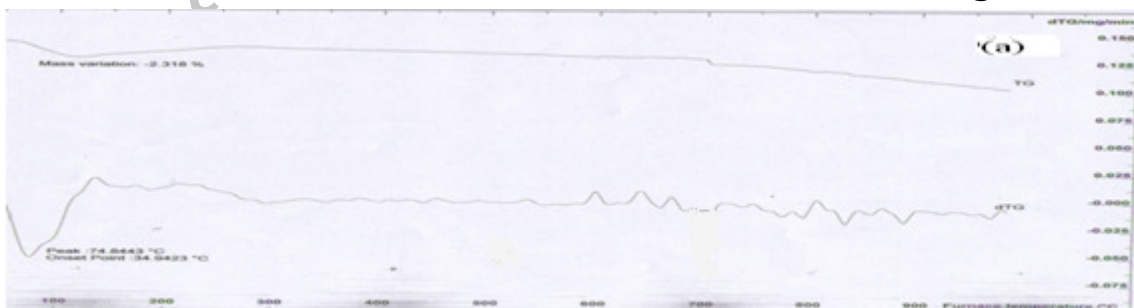
همانطور که از شکل ۳ (a) مشخص است، مهم ترین پیک، پیک واضحی است که در حدود 632 cm^{-1} ظاهر شده است و مربوط به پیوندهای Fe-O بوده که تاییدی بر سنتز نانوذرات مغناطیسی است. در شکل ۳ (b) پیک تیز در 598 cm^{-1} پیوندهای Fe-O را در نمونه تایید می کند. پیک های ضعیف در 1487 cm^{-1} و متوسط در 1628 cm^{-1} وجود حلقه آروماتیک و حضور پیکهایی در 1055 cm^{-1} و 1269 cm^{-1} به ترتیب تاییدی بر پیوندهای C-N و C-O و نشان از تثبیت دوپامین بر روی نانوذرات مغناطیسی و آمین دار شدن آنها است. تثبیت دی اتیلن تری آمین پتتاستیک اسید بر روی نانوذرات آمین دار شده نیز به روش FTIR پیگیری شد و همانطور که از شکل ۳ (c) مشخص است پیک ظاهر شده در ناحیه 1627 cm^{-1} تاییدی بر وجود نمک کربوکسیلات می باشد.

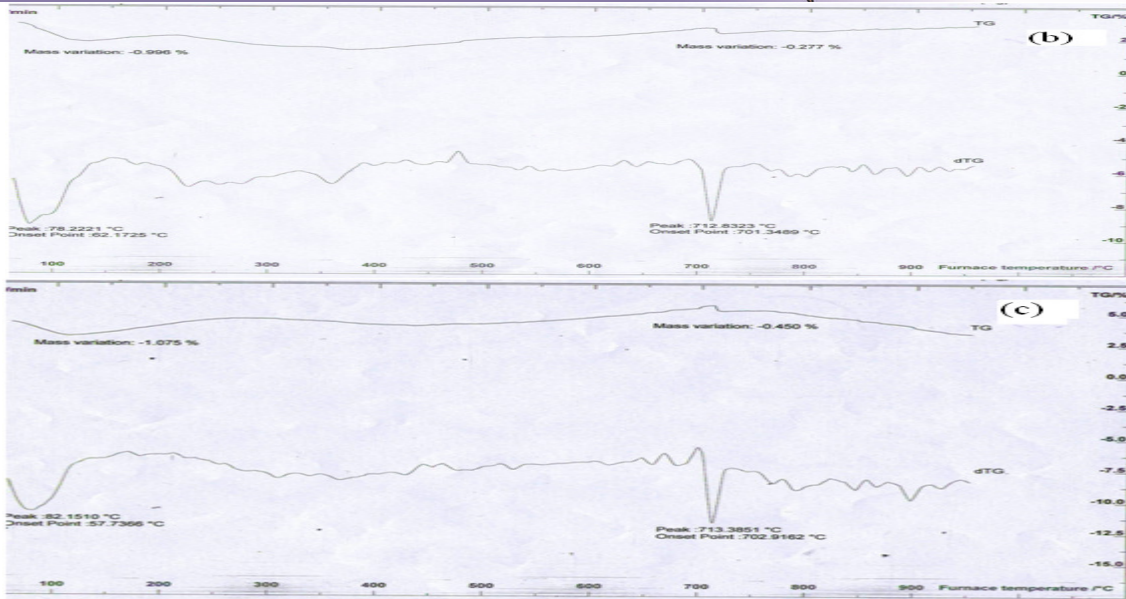




شکل ۳. طیف FTIR مربوط به (a) نانوذرات Fe_3O_4 ، (b) نانوذرات آمین دار شده Fe_3O_4/DA و (c) $Fe_3O_4/DA/DTPA$

مراحل مختلف سنتز به روش TG-DTG نیز پیگیری شد که نتایج حاصله در شکل ۴ نشان داده شده است. کاهش وزن در اثر افزایش دما (شکل ۴ b و c) نشان از کنده شدن مولکول‌های اصلاح کننده سطح و موفقیت آمیز بودن اصلاح مذکور می‌باشد.





شکل ۴. ترموگرام‌های TG-DTG مربوط به (a) نانوذرات Fe_3O_4 ، (b) نانوذرات آمین‌دار شده Fe_3O_4/DA و (c) $Fe_3O_4/DA/DTPA$

بحث و نتیجه گیری:

باتوجه به نتایج حاصله، از تثبیت دی اتیلن تری آمین پتتاستیک اسید بر روی نانوذرات مغناطیسی آمین‌دار اطمینان حاصل شد. مطالعات بیشتر بر روی برهمکنش و توانایی جذب یون مس توسط نانوذرات اصلاح شده به روش الکتروشیمیایی، پارامترهای مؤثر بر این برهمکنش انجام شده و ارائه خواهند شد.

سپاسگزاری:

نویسندگان مقاله از پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای برای پشتیبانی و فراهم نمودن امکانات تحقیق و پژوهش، تشکر و قدردانی می‌کنند.

مراجع:

- [1] Lu, A.-H.; Salabas, E.L.; Sch-th, F. "Magnetic nanoparticles: synthesis, protection, functionalization, and application" *Angew. Chem. Int. Ed.* 46 (2007) 1222-1244.
- [2] Faraji, M.; Yamini, Y.; Rezaee M. "Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Functionalization, Characterization, and Applications" *J. Iran. Chem. Soc.* 7 (2010) 1-37.
- [3] Hu, J.; Chen, G.; Lo, I.M.C. "Removal and recovery of Cr(VI) from wastewater by maghemite nanoparticles" *Water Res.* 39 (2005) 4528-4536.
- [4] White, B.R.; Stackhouse, B.T.; Holcombe J.A. "Magnetic γFe_2O_3 nanoparticles coated with poly-L-cysteine for chelation of. As(III), Cu(II), Cd(II), Ni(II), Pb(II) and Zn(II)" *J. Hazard. Mater.* 161 (2009) 848-853.
- [5] X. Zhao, J. Wang, F. Wu, T. Wang, Y. Cai, Y. Shi, G. Jiang Removal of fluoride from aqueous media by $Fe_3O_4@Al(OH)_3$ magnetic nanoparticles *J Hazard Mater.* 173 (2010) 102-109.