



## ساخت و بهینه‌سازی نانو ذرات مغناطیسی پوشش داده شده با پلی اتیلن گلیکول به عنوان بستری برای استخراج کننده‌ی D<sub>2</sub>EHPA

کمال صابریان\*<sup>۱</sup>، مهدی مقصودی<sup>۲</sup>، رضا قاسم‌زاده<sup>۲</sup>، مصطفی رحیمی‌نژاد سلطانی<sup>۳</sup>

۱. پژوهشکده چرخه سوخت هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی ایران، صندوق پستی: ۸۴۸۶-۱۱۳۶۵، تهران - ایران

۲. دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران، صندوق پستی: ۱۶۸۴۶، تهران - ایران

۳. باشگاه پژوهشگران جوان، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد ساوه، صندوق پستی: ۳۶۶-۳۹۱۸۲، ساوه - ایران

**چکیده:** نمونه‌ای از نانو ذرات مغناطیسی منیتیت پوشش داده شده با پلی اتیلن گلیکول ساخته شد. برای ساخت این نانو ذرات، فرایند هم‌رسوبی شیمیایی در محیط اسیدی نمک‌های فرو و فریک کلرید و پلی اتیلن گلیکول مورد استفاده قرار گرفت و از سدیم هیدروکسید به عنوان عامل رسوب‌دهنده استفاده شد. شرایط رسوب‌گیری نانو ذرات مغناطیسی منیتیت بهینه شد و ویژگی‌های نانو ذرات مورد ارزیابی قرار گرفت. تصاویر تهیه شده به وسیله میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) نشان داد که ذرات به دست آمده بسیار ریز و شبه کروی بودند. اندازه‌ی متوسط ذرات بین ۸ تا ۲۵ نانومتر بود. پراش پرتو ایکس (XRD) نشان داد که پوشش پلی مری هیچ تغییر فازی در ذرات ایجاد نمی‌کند. درصد پلی‌مر موجود بر روی ذرات از طریق تجزیه‌ی گرما وزنی (TGA) و میزان تثبیت استخراج‌کننده‌ی D<sub>2</sub>EHPA بر روی ذرات از طریق طیف‌سنجی تبدیل فوری زیر قرمز (FT-IR) مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج به دست آمده نشان داد که تغییرات غلظت اسید، غلظت سود و مقدار پلی اتیلن گلیکول بر روی اندازه و ساختار ذرات تأثیر می‌گذارند. در نهایت سطح این نانو ذرات به وسیله‌ی استخراج‌کننده‌ی D<sub>2</sub>EHPA پوشش داده شد.

**کلیدواژه‌ها:** نانو ذرات مغناطیسی منیتیت، هم‌رسوبی شیمیایی، پلی اتیلن گلیکول، D<sub>2</sub>EHPA

## Synthesis and Optimization of Polyethylene Glycol Coated Magnetic Nanoparticles used as D<sub>2</sub>EHPA Carriers

K. Saberyan\*<sup>1</sup>, M. Maghsudi<sup>2</sup>, R. Ghasemzadeh<sup>2</sup>, M. Rahiminezhad Soltani<sup>3</sup>

1. Nuclear Fuel Cycle Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute, AEOL, P.O.Box: 11365-8486, Tehran – Iran

2. Faculty of Material and Metallurgical Engineering, Iran University of Science and Technology, P.O.Box: 16846, Tehran – Iran

3. Young Researchers Club, Islamic Azad University, Saveh Branch, P.O.Box: 39187-366, Saveh – Iran

**Abstract:** Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticles were prepared by co-precipitation of FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O and FeCl<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O with addition of sodium hydroxide. The conditions for the preparation of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticles were optimized, and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticles obtained were characterized systematically by means of transmission electron microscopy (TEM), thermal gravimetric analysis (TGA), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and X-ray diffraction (XRD). The results revealed that the magnetic nanoparticles were semispherical with the average diameter of 8-25nm. XRD results did not show any phase variation due to PEG coating. It was found that the variation of acid and sodium hydroxide concentrations and quantity of the Polyethylene glycol (PEG) played a critical role in size and structure of nanoparticles. Finally, the surface of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticles was coated with D<sub>2</sub>EHPA.

**Keywords:** Magnetic Magnetite Nanoparticles, Chemical Co-Precipitation, Polyethylene Glycol, D<sub>2</sub>EHPA

\*email: saberyan@aeoi.org.ir

تاریخ دریافت مقاله: ۹۰/۳/۲۳ تاریخ پذیرش مقاله: ۹۰/۱۲/۹



## ۱. مقدمه

در سال‌های اخیر به ساخت نانو ذرات مغناطیسی منیتیت توجه زیادی شده است. دلیل این امر، کاربردهای گسترده‌ی این ذرات در زمینه‌های متعدد مانند استخراج فلزات سنگین، سیستم‌های دارورسانی<sup>(۱)</sup>، تصویربرداری با تشدید مغناطیسی<sup>(۲)</sup> و ترمیم بافت‌ها<sup>(۳)</sup> است [۱]. مهم‌ترین کاربرد این ذرات در جداسازی عناصر موجود در پس‌مانده‌های هسته‌ای است. کاربرد این ذرات برای جداسازی عناصر پرتوزایی چون اورانیم، سزیم و استرانسیم از پس‌مانده‌های هسته‌ای برای اولین بار توسط نونز گسترش یافت [۲]. ویژگی‌های ذرات مانند اندازه، عامل‌های سطحی، بار و قابلیت مغناطیسی شدن، تأثیر بسیار مهمی بر کاربرد آن‌ها دارد [۳، ۴]. این ویژگی‌ها تحت تأثیر فرایند ساخت و پارامترهای آن قرار دارد. امروزه روش‌های بسیاری برای ساخت نانو ذرات مغناطیسی منیتیت، توسعه یافته است؛ هم‌رسوبی شیمیایی، پیرولیز، سل-ژل و هیدروترمال از آن جمله‌اند [۵، ۶، ۷، ۸]. از میان این روش‌ها هم‌رسوبی شیمیایی به خاطر سادگی و قابلیت تکرارپذیری از اهمیت بالاتری برخوردار است [۹].

ذرات به دست آمده از روش هم‌رسوبی شیمیایی اگرچه به عنوان نانو ذرات مغناطیسی منیتیت شناخته می‌شوند اما در حقیقت این ذرات، ترکیبی بین منیتیت و ماگنیت دارند [۱۰، ۱۱]. هر قدر ترکیب به ماگنیت نزدیک‌تر باشد میزان مغناطیس‌پذیری آن به همان اندازه کم‌تر و پایداری شیمیایی آن بیش‌تر است [۱۱]. در نبود اکسیژن بازده تولید منیتیت بالاتر است [۱۰]. برای حذف اکسیژن، عمل ساخت در محیط‌های بسته و در اتمسفر گازهای آرگون یا نیتروژن انجام می‌شود و یا از عوامل حذف‌کننده‌ی اکسیژن استفاده می‌شود [۸]. سطح ویژه‌ی ذرات تأثیر زیادی روی قابلیت استخراج آن‌ها دارد [۸]. با افزایش سطح ویژه که به معنی کوچک‌تر شدن ذرات است، مغناطیس‌پذیری، پایداری شیمیایی و مقاومت در برابر نفوذ کم‌تر می‌شود [۱۲، ۱۳، ۱۴].

نانو ذرات به تنهایی با توجه به بارهای سطحی آن‌ها، که بستگی زیادی به pH محیط دارد، می‌توانند به عنوان جاذب برای یون‌های مختلف مورد استفاده قرار گیرند [۱۵]. اما در بیش‌تر کاربردها برای بهبود تمایل<sup>(۴)</sup> و گزینندگی<sup>(۵)</sup> ذرات برای یون‌های موردنظر با تغییر سطح ذرات به وسیله‌ی استخراج‌کننده‌ها، گروه‌های عاملی را بر روی سطح ذرات ایجاد می‌کنند [۱۶، ۱۷]. با تغییر سطح ذرات، خواص شیمیایی ذرات تغییر می‌کند [۱۸] که بسته به نوع استخراج‌کننده، ذرات نسبت به جذب یون‌های خاصی تمایل

پیدا می‌کنند. مزایای کاربرد این ذرات در فرایندهای استخراج عبارت‌اند از: کاهش مقدار استخراج‌کننده‌ی مورد استفاده نسبت به فرایندهای استخراج حلالی و تبادل یون متعارف، بالا رفتن قابل‌ملاحظه‌ی سرعت استخراج، کاهش تولید پس‌مانده‌های ثانویه، کاهش تجهیزات مورد نیاز برای فرایند استخراج، و با توجه به خاصیت مغناطیسی ذرات امکان جداسازی به کمک میدان مغناطیسی فراهم می‌شود [۱۹]. در اکثر مواقع ذرات با یک پلی‌مر ساده پوشش داده می‌شوند [۲۰]. انتخاب نوع پلی‌مر بستگی به نوع استخراج‌کننده دارد. پرکاربردترین پلی‌مرها برای پوشش‌دهی ذرات، پلی‌وینیل الکل، پلی‌متیل متاکریلات، پلی‌اکریل آمید و پلی‌اتیلن گلیکول هستند [۱۱].

روش‌های پوشش‌دهی ذرات با پلی‌مر عبارت‌اند از: ساخت ذرات در محلول حاوی پلی‌مر، ساخت پلی‌مر و ذرات به صورت جداگانه و ایجاد پیوند سطحی بین این دو، و اضافه کردن پلی‌مر به محلول در حین ساخت ذرات [۲۱، ۲۲، ۲۳]. پلی‌مر می‌تواند مانند مورد پلی‌اکریلیک اسید از طریق پیوند کوالانسی و مانند مورد پلی‌وینیل الکل و پلی‌اتیلن اکسید با پیوند هیدروژنی بر روی ذرات تثبیت شود [۱۰، ۲۲، ۲۴]. عواملی که به استفاده از پلی‌مر برای پوشش‌دهی ذرات منجر شده است عبارت‌اند از: بهبود پایداری فضایی<sup>(۷)</sup> در محیط‌های مایع [۵]، بهبود پایداری شیمیایی با توجه به اکسایش ذرات در محیط‌های اکسید [۱۰]، جلوگیری از کلوخه شدن ذرات [۱۷، ۲۵، ۲۶]، افزایش سازگاری با محیط‌های زیستی [۵، ۲۷]، بهبود خواص اتصال ذرات به استخراج‌کننده‌های حلالی [۲۳] و محدود کردن رشد ذرات در حالت‌هایی که پلی‌مر در حین ساخت به ذرات اضافه می‌شود [۲۲]. برخی از پلی‌مرهای مرکب نیز می‌توانند نقش استخراج‌کننده را ایفا کنند. به عنوان مثال پلی‌مر مرکب پلی‌اکریلیک اسید متصل شده به پلی‌اتیلن اکسید و پلی‌پروپیلن اکسید در جذب مولکول‌های آلی به کار رفته است [۲۲].

در این مقاله نانو ذرات منیتیت از طریق فرایند هم‌رسوبی شیمیایی در محیط اسیدی حاوی پلی‌اتیلن گلیکول ساخته شدند. تثبیت پلی‌مر بر روی ذرات و تأثیر شرایط ساخت بر روی اندازه و ساختار ذرات بررسی شد. در نهایت نانو ذرات با بالاترین سطح ویژه انتخاب و به عنوان بستری برای استخراج‌کننده‌ی D<sub>۲</sub>EHPA با این استخراج‌کننده پوشش داده شدند.



## ۲. مواد و روش‌ها

### ۱.۲ مواد

فروکلرید ۴ آبه ( $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )، فریک کلرید ۶ آبه ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )، سود سوزآور ( $\text{NaOH}$ )، هیدروکلریک اسید ۳۷٪ وزنی، پلی‌اتیلن گلیکول (PEG۶۰۰۰)، اتانول و دی-۲-اتیل‌هگزایل فسفریک اسید ( $\text{D}_2\text{EHPA}$ ) همگی از شرکت مرک آلمان خریداری و همه‌ی محلول‌ها با آب دو بار تقطیر شده تهیه شدند.

### ۲.۲ ساخت نانو ذرات مغناطیسی

۲۰ میلی‌لیتر محلول هیدروکلریک اسید حاوی پلی‌اتیلن گلیکول، ۰٫۸۶ گرم فرو کلرید و ۲٫۳۵ گرم فریک کلرید ( $\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}=2$ ) به مدت ۴ دقیقه با استفاده از گاز آرگون در یک بالن دو دهانه اکسیژن‌زدایی شدند. در حالی که محلول هم‌زده می‌شد محلول سود که قبلاً با آرگون اکسیژن‌زدایی شده بود به آرامی و به صورت قطره قطره به محیط واکنش افزوده شد. با رسیدن pH به ۱۱ رنگ محلول سریعاً از زرد به سیاه تبدیل شد که نشان‌دهنده تشکیل نانو ذرات منیتیت بود. محلول به دست آمده به مدت ۱۰ دقیقه هم‌زده شد و در ادامه به وسیله‌ی یک آهن‌ریا رسوب از محلول جدا شد. نانو ذرات ۳ بار با آب مقطر شستشو داده شدند تا pH شویه به تقریباً ۷ رسید. در نهایت ذرات به مدت ۴ ساعت در یک آون با دمای ۷۰ درجه کاملاً خشک شدند. ذرات به دست آمده پایداری بسیار بالایی در محیط‌های آبی داشتند و سوسپانسیون‌های پایداری تشکیل دادند.

### ۳.۲ پوشش سطح ذرات با $\text{D}_2\text{EHPA}$

برای بررسی قابلیت ذرات به عنوان بستری برای استخراج‌کننده‌ی  $\text{D}_2\text{EHPA}$  سطح آن‌ها با این استخراج‌کننده پوشش داده شد. برای این منظور یک گرم از نانو ذرات در ۲۰ میلی‌لیتر اتانول وارد، و به مدت ۱۰ دقیقه به طریق فراصوتی هم‌زده شدند تا ذرات کاملاً در اتانول پخش شوند. در ادامه برای پوشش‌دهی ذرات، ۰٫۴۳ گرم  $\text{D}_2\text{EHPA}$  به محیط اضافه شد. ذرات به این ترتیب پوشش داده شده، در یک آون با دمای ۵۰ درجه‌ی سلسیوس در مدت ۵ ساعت کاملاً خشک شدند.

### ۴.۲ مشخصه‌یابی نانو ذرات مغناطیسی

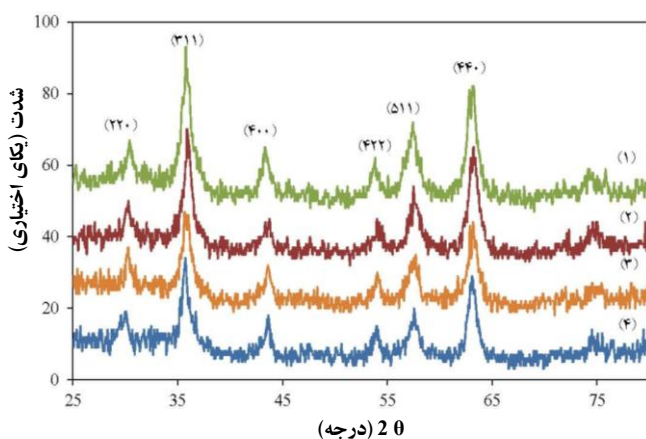
اندازه و شکل نانو ذرات به وسیله‌ی میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مدل Philips-EM-208S100KV تعیین شد. حالت بلوری ذرات به وسیله‌ی دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD) مدل Philips-PW1800، خواص حرارتی از طریق تجزیه‌ی گرماوزنی (TGA) و خواص شیمیایی از طریق طیف‌سنجی تبدیل فوریه‌ی زیر قرمز (FT-IR) تعیین شد.

## ۳. نتایج و بحث

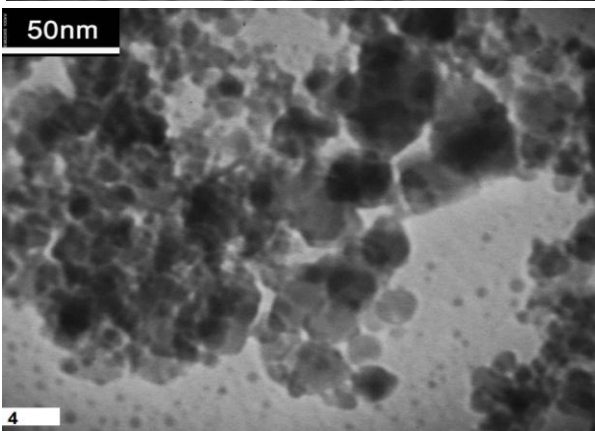
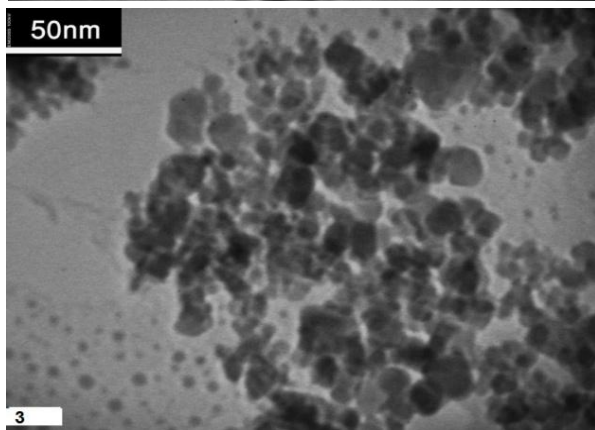
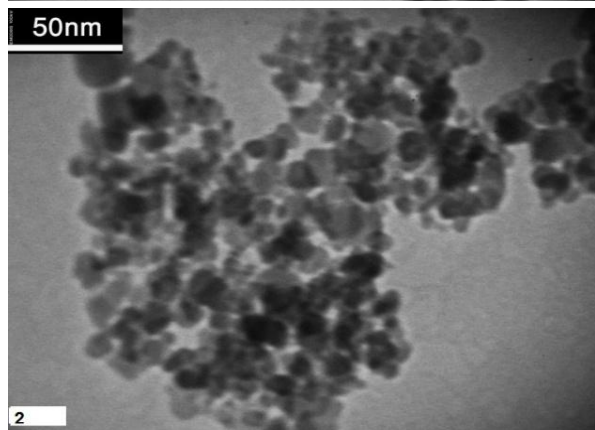
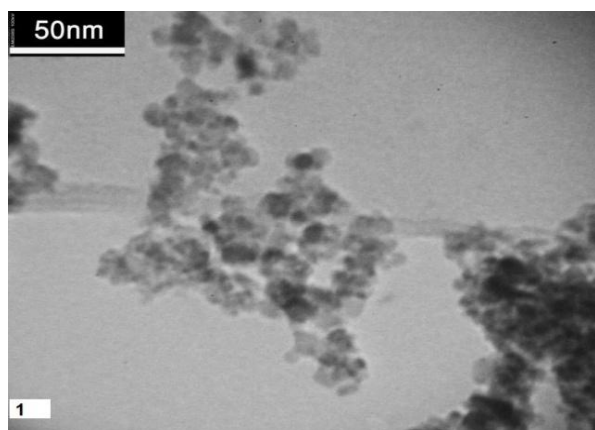
### ۱.۳ اثر غلظت هیدروکلریک اسید روی ساختار و اندازه‌ی نانو ذرات

نتایج به دست آمده از الگوهای پراش پرتو ایکس نانو ذرات تهیه شده در محلول‌های با ۴ غلظت مختلف هیدروکلریک اسید و مقدار ۳ گرم پلی‌اتیلن در ۲۰ میلی‌لیتر محلول در شکل ۱ نشان داده شده است. در این شکل، ۶ قله‌ی مجزا در زوایای ۲θ برابر با ۳۰٫۱، ۳۵٫۵، ۴۳٫۱، ۵۳٫۴، ۵۷٫۰ و ۶۲٫۵ دیده می‌شود که مربوط به صفحات بلوری (۲۲۰)، (۳۱۱)، (۴۰۰)، (۴۲۲)، (۵۱۱) و (۴۴۰) مشخصه‌ی فاز منیتیت ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) هستند [۱۰]. لذا، پوشش پلی‌مری هیچ تغییر فازی را در ذرات ایجاد نکرده است. این شکل همچنین نشان می‌دهد که با افزایش غلظت هیدروکلریک اسید، ذرات ریزتر و ساختار بلوری ذرات منظم‌تر می‌شود. اندازه‌ی میانگین ذرات از طریق رابطه‌ی دوبای-شرر به دست آمد [۲۸، ۲۹]،

$$D = 0.9\lambda / \beta \cos\theta \quad (1)$$



شکل ۱. الگوهای پراش پرتو ایکس نانو ذرات ساخته شده در محیط هیدروکلریک اسید با غلظت‌های ۰٫۶ (۱)، ۰٫۴ (۲)، و ۰٫۲ مول بر لیتر (۳)؛ و در محیط عاری از هیدروکلریک اسید (۴).



**شکل ۲.** ریزنگارهای الکترونی نانو ذرات ساخته شده در محیط هیدروکلریک اسید با غلظت‌های ۰٫۶ (۱)، ۰٫۴ (۲)، و ۰٫۲ مول بر لیتر (۳) و در محیط بدون هیدروکلریک اسید.

که در آن  $D$  قطر متوسط ذرات،  $\lambda$  طول موج پرتو ایکس،  $\beta$  پهنای نیم ارتفاع و  $\theta$  زاویه‌ی پراش پرتو ایکس است. گستره‌ی توزیع اندازه‌ی ذرات ۸ تا ۱۲ نانومتر به دست آمد.

در شکل ۲ ریزنگارهای الکترونی ذرات نشان داده شده است. همان‌طور که دیده می‌شود اکثر ذرات تقریباً به شکل کروی‌اند و اندازه‌ی آن‌ها بسته به شرایط ساخت از ۹ تا ۲۵ نانومتر تغییر می‌کند که تقریباً منطبق با مقادیر به دست آمده از فرمول دوبای-شرر است. هم‌چنین مقداری تجمع بین ذرات دیده می‌شود که ناشی از سطح ویژه و انرژی سطحی بالای ذرات است [۸، ۲۹]. برای به دست آوردن اندازه‌ی ذرات با استفاده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی، تعداد ۱۰۰ ذره‌ی منفرد به صورت تصادفی انتخاب و با استفاده از مقیاس ارایه شده در تصاویر میکروسکوپ الکترونی، اندازه آن‌ها تعیین گردید. سپس میانگین هندسی اندازه‌ی ذرات به دست آمده، محاسبه و به عنوان اندازه‌ی متوسط در جدول ۱ ارایه شد.

نتایج حاصل از ریزنگارهای الکترونی و پراش پرتو ایکس در جدول ۱ داده شده‌اند.

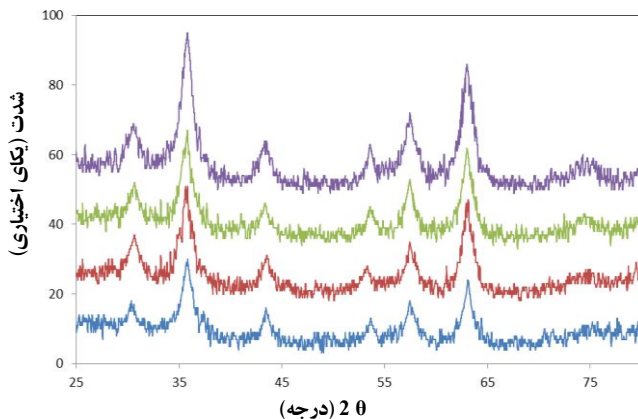
کاهش اندازه‌ی ذرات با افزایش غلظت اسید، به اثر اسید در جلوگیری از بالا رفتن سریع pH برمی‌گردد. در واقع یون‌های  $\text{OH}^-$  با سود وارد محلول می‌شوند. در حضور اسید بخشی از یون‌های  $\text{OH}^-$  با یون‌های  $\text{H}^+$  حاصل از تفکیک اسید واکنش داده و خنثی می‌شوند. بنابراین آهنگ افزایش pH در محلول‌های اسیدی غلیظ‌تر، کندتر است. با کند شدن آهنگ افزایش pH سرعت جوانه‌زنی و رشد نیز کاهش می‌یابد. کاهش سرعت رشد و جوانه‌زنی باعث افزایش بلورینگی ذرات می‌شود و همین‌طور قبل از فراهم شدن شرایط برای رشد بیش‌تر ذرات، پلی‌مر موجود در محلول فرصت خواهد داشت رشد ذرات را متوقف کند.

**جدول ۲.** تأثیر غلظت سود بر روی اندازه و رنگ ذرات

رنگ	اندازه‌ی متوسط محاسبه شده از فرمول دوپای-شرر (نانومتر)	اندازه‌ی متوسط به دست آمده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (نانومتر)	غلظت سود (مول بر لیتر)
سیاه	۸,۵	۹	۲
سیاه	۱۰,۱	۱۱	۳
سیاه	۱۲,۵	۱۴	۴
سیاه	۱۳,۹	۱۶	۵

**جدول ۱.** تأثیر غلظت هیدروکلریک اسید بر روی اندازه و رنگ ذرات

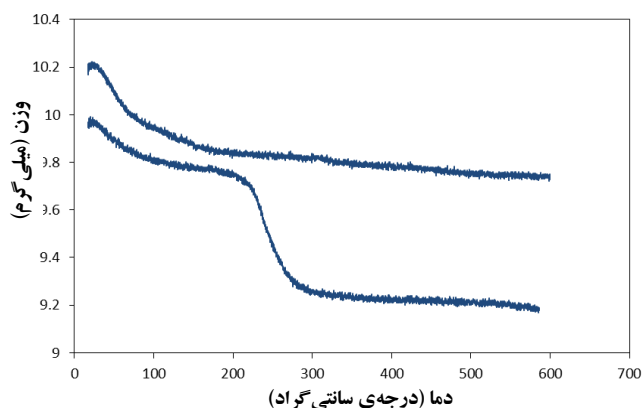
رنگ	اندازه‌ی متوسط محاسبه شده از فرمول دوپای-شرر (نانومتر)	اندازه‌ی متوسط به دست آمده از ریزنگارهای الکترونی (نانومتر)	غلظت هیدروکلریک اسید (مول بر لیتر)
قهوه‌ای روشن	۲۶,۷	۲۵	۰
قهوه‌ای تیره	۲۲,۶	۲۰	۰,۲
سیاه مایل به قهوه‌ای	۱۳,۱	۱۲	۰,۴
سیاه	۸,۵	۹	۰,۶

**شکل ۳.** پراش پرتو ایکس نانو ذرات رسوب داده شده با محلول سود با غلظت‌های ۲ (۱)، ۳ (۲)، ۴ (۳) و ۶ مول بر لیتر (۴).**۳.۳ اثر مقدار پلی اتیلن گلیکول روی اندازه‌ی نانو ذرات**

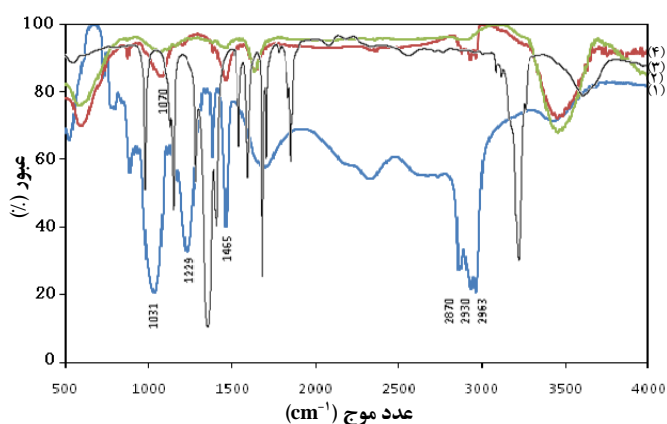
نتایج به دست آمده از اثر پلی اتیلن گلیکول بر روی نانو ذرات ساخته شده در محیط هیدروکلریک اسید ۰,۶ مول بر لیتر، با استفاده از سود ۲ مول بر لیتر در جدول ۳ داده شده‌اند. براساس اطلاعات این جدول با افزایش مقدار پلی‌مر تا ۳ گرم اندازه‌ی ذرات کاهش می‌یابد و فراتر از آن افزایش مقدار پلی‌مر تأثیری بر روی اندازه‌ی ذرات ندارد. همان‌طور که پیش از این ذکر شد پلی‌مر عامل محدودکننده‌ی رشد ذرات است. با افزایش مقدار پلی‌مر موجود در فصل مشترک ذرات و محلول، رشد ذرات سریع‌تر محدود می‌شود [۲۲]. همین‌طور با افزایش غلظت پلی‌مر، گرانروی محلول افزایش و باعث کاهش سرعت انتقال جرم نمک‌ها از محلول به سمت فصل مشترک جوانه‌ی تشکیل شده می‌شود. در این حالت سرعت تشکیل جوانه بیش‌تر از سرعت رشد خواهد بود بنابراین ذرات ریزتری حاصل می‌شوند. اما با افزایش مقدار پلی‌مر در ورای یک مقدار مشخص مقدار پلی‌مر دیگر تأثیری بر روی اندازه‌ی ذرات نخواهد داشت.

**۲.۳ اثر غلظت سود روی ساختار و اندازه‌ی نانو ذرات**

نتایج حاصل از آزمایش‌های اثر غلظت سود روی اندازه و رنگ ذرات ساخته شده‌ی پوشش داده شده با پلی اتیلن گلیکول در محیط هیدروکلریک اسید ۰,۶ مول بر لیتر و با مقدار ۱۵۰ گرم بر لیتر پلی اتیلن گلیکول در جدول ۲ داده شده‌اند. براساس اطلاعات این جدول، با افزایش غلظت سود اندازه‌ی ذرات افزایش می‌یابد. ذرات پلی اتیلن گلیکول موجود در محلول به هنگام جوانه‌زنی ذرات منیتیت از طریق پیوند هیدروژنی به سطح ذرات چسبیده و مانع از رشد بیش‌تر آن‌ها می‌شوند. در فاصله‌ی بین جوانه‌زنی تا اتصال پلی‌مر به سطح، ذرات فرصت دارند به رشد خود ادامه دهند. اگر pH محیط به اندازه‌ی کافی بالا باشد شرایط برای رشد ذرات فراهم می‌شود. هنگامی که از سود با غلظت بالاتر استفاده می‌شود به دلیل این که در مدت زمان مشخص  $OH^-$  بیش‌تری وارد محلول می‌شود، pH بسیار سریع بالا می‌رود. بنابراین واکنش تشکیل منیتیت تسریع می‌شود [۸] و در فاصله‌ی بین جوانه‌زنی و اتصال پلی‌مر شرایط برای رشد ذرات فراهم می‌شود. اما هنگامی که از سود با غلظت‌های پایین‌تر استفاده می‌شود قبل از این که شرط pH برای رشد فراهم شود پلی‌مر رشد ذرات را متوقف می‌کند. هم‌چنین نتایج حاصل از پراش پرتو ایکس نشان می‌دهد که ذرات ساخته شده با غلظت‌های بالاتر سود بلورینگی کم‌تری دارند (شکل ۳). در واقع شکل‌گیری و رشد سریع باعث می‌شود ذرات فرصت کافی برای بلوری شدن نداشته باشند [۳۰]. بنابراین استفاده از سود با غلظت‌های پایین‌تر باعث می‌شود ذرات کوچک‌تر با سطح ویژه و بلورینگی بالاتری حاصل شود.



شکل ۴: نمودار گرم‌اوزنی نانو ذرات بدون پوشش پلی‌اتیلن گلیکول (۱) و با پوشش پلی‌اتیلن گلیکول (۲).



شکل ۵: طیف تبدیل فوریه‌ی زیر قرمز D<sub>۲</sub>EHPA (۱)، نانو ذرات بدون پوشش D<sub>۲</sub>EHPA (۲) پلی‌اتیلن گلیکول (۳) نانو ذرات پوشش داده شده با پلی‌اتیلن گلیکول و D<sub>۲</sub>EHPA (۴).

در طیف ذرات پوشش داده شده با D<sub>۲</sub>EHPA قله‌هایی که در عدد موج‌های ۱۴۶۵، ۲۸۷۰، ۲۹۳۰ و  $2963\text{cm}^{-1}$  دیده می‌شوند مربوط به عوامل -CH هستند. این قله‌ها در طیف ذراتی که تنها با پلی‌اتیلن گلیکول پوشش داده شده‌اند دیده نمی‌شوند. با مراجعه به طیف D<sub>۲</sub>EHPA مشخص می‌شود قله‌های مشاهده شده در این ذرات مربوط به گروه‌های -CH هستند که ناشی از حضور D<sub>۲</sub>EHPA بر روی ذرات است. حضور این قله‌ها در این طیف حضور D<sub>۲</sub>EHPA بر روی ذرات را تأیید می‌کند. از طرفی در طیف مربوط به این ذرات قله‌ی دیگری در عدد موج ۱۰۷۰ قرار دارد، این قله مربوط به پیوند دوگانه‌ی P=O است که در اثر ایجاد پیوند هیدروژنی بین این گروه و گروه‌های -OH موجود بر روی ذرات از  $1229\text{cm}^{-1}$  به  $1070\text{cm}^{-1}$  تغییر مکان داده است. همچنین قله‌ی موجود در  $3500\text{cm}^{-1}$  مربوط به گروه‌های -OH است.

### جدول ۳. تأثیر مقدار پلی‌اتیلن گلیکول بر روی اندازه و رنگ ذرات

مقدار پلی‌اتیلن گلیکول (گرم)	اندازه‌ی متوسط به دست آمده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (نانومتر)	اندازه‌ی متوسط محاسبه شده از فرمول دوبای-شرر (نانومتر)	رنگ محصول نهایی
۱	۲۴	۲۵.۵	سیاه
۲	۱۶	۱۴.۱	سیاه
۳	۹	۸.۵	سیاه
۴	۱۰	۸.۸	سیاه
۵	۹	۹.۲	سیاه

### ۴.۳ تعیین مقدار پلی‌اتیلن گلیکول روی ذرات پوشش داده شده

نتایج حاصل از تجزیه‌ی گرم‌اوزنی دو نمونه از ذرات رسوب داده شده در حضور و در نبود پلی‌مر در شکل ۴، دیده می‌شود. همان‌طور که مشاهده می‌شود ذراتی که در حضور پلی‌مر رسوب داده شده‌اند کاهش وزن بیشتری نسبت به ذرات دیگر دارند. این کاهش وزن بیشتر نشان‌دهنده‌ی حضور پلی‌مر بر روی ذرات است. همان‌طور که در شکل دیده می‌شود ذراتی که در حضور پلی‌مر رسوب داده شده‌اند در دماهای بین ۲۰۰-۳۰۰ درجه‌ی سلسیوس بیش‌ترین کاهش وزن را از خود نشان می‌دهند این کاهش وزن مربوط به تجزیه‌ی پلی‌مر روی سطح ذرات در دماهای بالای ۲۰۰ درجه است. کاهش وزنی که در دماهای زیر ۱۵۰ درجه در ذرات دیده می‌شود ناشی از تبخیر رطوبت موجود در این ذرات است. با توجه به میزان کاهش وزن ذرات بین دماهای ۲۰۰-۳۰۰ درجه‌ی سلسیوس می‌توان دریافت که در حدود ۶٪ از وزن کل ذرات را پلی‌اتیلن گلیکول تشکیل داده است. کاهش وزن ذرات رسوب داده شده در نبود پلی‌مر ناشی از وجود رطوبت است که تا دماهای ۱۵۰ درجه‌ی سلسیوس این رطوبت خارج شده و وزن ذرات به یک مقدار ثابت می‌رسد.

### ۵.۳ تثبیت D<sub>۲</sub>EHPA روی ذرات

شکل ۵ طیف تبدیل فوریه‌ی زیر قرمز D<sub>۲</sub>EHPA (نمودار ۱)، نانو ذرات بدون پوشش D<sub>۲</sub>EHPA (نمودار ۲)، پلی‌اتیلن گلیکول (نمودار ۳) و نانو ذرات پوشش داده شده با پلی‌اتیلن گلیکول و D<sub>۲</sub>EHPA (نمودار ۴) را نشان می‌دهد. در طیف مربوط به D<sub>۲</sub>EHPA قله‌هایی که در عدد موج‌های ۲۸۶۴، ۲۹۳۰ و  $2963\text{cm}^{-1}$  مشاهده می‌شوند مربوط به عوامل -CH با باندهای خمشی هستند. همچنین قله‌های واقع در عدد موج‌های ۱۴۶۵ و  $1370\text{cm}^{-1}$  نیز مربوط به عوامل -CH با باندهای کششی، و قله‌های مشاهده شده در عدد موج‌های ۱۲۲۹ و  $1031\text{cm}^{-1}$  به ترتیب مربوط به پیوند دوتایی P=O و پیوند ترکیبی P-OH هستند.

**منابع:**

1. S.H. Huang, D.H. Chen, Rapid removal of heavy metal cations and anions from aqueous solutions by an amino-functionalized magnetic nano-adsorbent, *Journal of Hazardous Materials*, 163 (2009) 174-179.
2. L. NuFiez, M. Kaminski, C. Bradley, B.A. Buchholz, S. Landsberger, S.B. Aase, H.E. Tuazon, G.F. Vandegrift, Magnetically assisted chemical separation (MACS) process: preparation and optimization of particles for removal of transuranic element, in: A.N. laboratory (Ed.), *Chemical Technology Division*, Argonne (1995).
3. P.A. Dresco, V.S. Zaitsev, R.J. Gambino, B. Chu, Preparation and properties of magnetite and polymer magnetite nanoparticles, *Langmuir* 15 (1999) 1945-1951.
4. P.C. Morais, B.M. Lacava, A.F. Bakuzis, L.M. Lacava, L.P. Silva, R.B. Azevedo, Z.G.M. Lacava, N. Buske, W.C. Nunes, M.A. Novak, Atomic force microscopy and magnetization investigation of a water-based magnetic fluid, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 226-230 (2001) 1899-1900.
5. D. Bahadur, J. Giri, B. Nayak, T. Sriharsha, P. Pradhan, N. Prasad, K. Barick, R. Ambashta, Processing, properties and some novel applications of magnetic nanoparticles, *Pramana*, 65 (2005) 663-679.
6. L. Zeng, R. Hu, Z. Wu, Q. He, Preparation and characterization of amino-coated maghemite nanoparticles, 4th International Conference on Bioinformatics and Biomedical Engineering, ICBBE (2010).
7. Q. Hongzhang, Y. Biao, L. Chengkui, Preparation and magnetic properties of magnetite nanoparticles by sol-gel method, *Nanoelectronics Conference (INEC)*, 3rd International, (2010) 888-889.
8. R.Y. Hong, J.H. Li, H.Z. Li, J. Ding, Y. Zheng, D.G. Wei, Synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles without inert gas protection used as precursors of magnetic fluids, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 320 (2008) 1605-1614.
9. Y. Zhao, Z. Qiu, J. Huang, Preparation and analysis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticles used as targeted-drug carriers supported by the technology project of jiangxi provincial education department and jiangxi provincial science department, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 16 (2008) 451-45.

**۴. نتیجه گیری**

نانو ذرات مغناطیسی منیتیت به روش هم‌رسوبی شیمیایی ساخته شدند. با توجه به نتایج به دست آمده از مطالعه بر روی اندازه و ساختار ذرات شرایط بهینه برای ساخت ذرات هنگامی حاصل شد که نمک‌ها همراه با ۳ گرم پلی‌اتیلن گلیکول در ۲۰ میلی‌لیتر محلول هیدروکلریک اسید حل شدند و رسوب‌دهی ذرات منیتیت با استفاده از سود به غلظت ۲ مول بر لیتر به انجام رسید. نانو ذراتی که تحت این شرایط به دست آمدند دارای اندازه‌ی بین ۸ تا ۲۵ نانومتر و شکل شبه کروی بودند. هم‌چنین نتایج به دست آمده از پراش پرتو ایکس نشان داد که پلی‌مر هیچ‌گونه تغییر فازی را سبب نمی‌شود. با توجه به نتایج تجزیه‌ی گرم‌اوزنی، ذرات به خوبی با پلی‌مر پوشش داده شدند و حدود ۶٪ از وزن کل ذرات را پلی‌مر به خود اختصاص داد. از ذرات با کوچک‌ترین اندازه و به عبارتی بالاترین سطح ویژه برای پوشش دادن با استخراج‌کننده استفاده شد. نتایج به دست آمده از طیف‌سنجی تبدیل فوریه‌ی زیر قرمز نشان داد که استخراج‌کننده‌ی D<sub>2</sub>EHPA به خوبی سطح ذرات را می‌پوشاند. از این نانو ذرات می‌توان برای استخراج و جداسازی استفاده کرد.

**پی‌نوشت‌ها:**

۱. Drug Delivery
۲. Magnetic Resonance Imaging
۳. Tissue Repair
۴. Affinity
۵. Selectivity
۶. Steric Stability



10. M. Chastellain, A. Petri, H. Hofmann, Particle size investigations of a multistep synthesis of PVA coated superparamagnetic nanoparticles, *Journal of Colloid and Interface Science*, 278 (2004) 353-360.
11. A.F. Ngomsik, A. Bee, M. Draye, G. Cote, V. Cabuil, Magnetic nano- and microparticles for metal removal and environmental applications: A review, *Comptes Rendus Chimie*, 8 (2005) 963-970.
12. A. Navrotsky, Nanomaterials in the environment, agriculture, and technology (NEAT), *Journal of Nanoparticle Research*, 2 (2000) 321-323.
13. P. Fulmer, M. Manivel Raja, A. Manthiram, Chemical synthesis, processing, and characterization of nanostructured Fe-B for the magnetically assisted chemical separation of hazardous waste, *Chemistry of Materials*, 13 (2001) 2160-2168.
14. M.H. Liao, D.H. Chen, Preparation and characterization of a novel magnetic nano-adsorbent, *Journal of Materials Chemistry*, 12 (2002) 3654-3659.
15. M. Faraji, Y. Yamini, M. Rezaee, Extraction of trace amounts of mercury with sodium dodecyl sulphate-coated magnetite nanoparticles and its determination by flow injection inductively coupled plasma-optical emission spectrometry, *Talanta*, 81 (2010) 831-836.
16. M.D. Kaminski, L. Nunez, A.E. Visser, Evaluation of extractant-coated ferromagnetic microparticles for the recovery of hazardous metals from waste solution, *Separation Science and Technology*, 34 (1999) 1103-1120.
17. D.A. Fleming, M. Napolitano, M.E. Williams, Chemically functional alkanethiol derivitized magnetic nanoparticles, *Materials Research Society Symposium-Proceedings*, (2002) 207-212.
18. H.A. Tsai, C.H. Chen, W.C. Lee, Influence of surface hydrophobic groups on the adsorption of proteins onto nonporous polymeric particles with immobilized metal ions, *Journal of Colloid and Interface Science*, 240 (2001) 379-383.
19. C.B. Bauer, R.D. Rogers, L. Nunez, M.D. Ziemer, T.T. Pleune, G.V. Vandegrift, Review and evaluation of extractants for strontium removal using magnetically assisted chemical separation, Report ANL-95/26, Argonne National Laboratory, Argonne (1995).
20. C. Bergemann, D. Muller-Schulte, J. Oster, L. a Brassard, A.S. Lubbe, Magnetic ion-exchange nano- and microparticles for medical, biochemical and molecular biological applications, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 194 (1999) 45-52.
21. J.Y. Tseng, C.Y. Chang, Y.H. Chen, C.F. Chang, P.C. Chiang, Synthesis of micro-size magnetic polymer adsorbent and its application for the removal of Cu(II) ion, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 295 (2007) 209-216.
22. G.D. Moeser, K.A. Roach, W.H. Green, P.E. Laibinis, T.A. Hatton, Water-based magnetic fluids as extractants for synthetic organic compounds, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 41 (2002) 4739-4749.
23. S. Nath, C. Kaittanis, V. Ramachandran, N.S. Dalal, J.M. Perez, Synthesis, magnetic characterization, and sensing applications of novel dextran-coated iron oxide nanorods, *Chemistry of Materials*, 21 (2009) 1761-1767.
24. L.T. Lee, P. Somasundaran, Adsorption of polyacrylamide on oxide minerals, *Langmuir*, 5 (1989) 854-860.
25. R.D. Ambashta, S. Mohammad Yusuf, M.D. Mukadam, S. Singh, P. Kishan Wattal, D. Bahadur, Physical and chemical properties of nanoscale magnetite-based solvent extractant, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 293 (2005) 8-14.
26. M.P. Morales, A.G. Roca, C.J. Serna, Synthesis of monodispersed magnetite particles from different organometallic precursors, *INTERMAG 2006-IEEE International Magnetism Conference*, 555 (2006).
27. M. Mahmoudi, A. Simchi, M. Imani, U.O. Hafeli, Superparamagnetic iron oxide nanoparticles with rigid cross-linked polyethylene glycol fumarate coating for application in imaging and drug delivery, *Journal of Physical Chemistry C*, 113 (2009) 8124-8131.
28. G. Yi, X. Zhang, F. Liu, J. Cheng, Y. Mi, H. Zhang, Preparation of CNTs-supported Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and Fe<sub>3</sub>C nano-particles and the investigation on their magnetic properties, *Proceedings of 1st IEEE International Conference on Nano Micro Engineered and Molecular Systems*, 1st IEEE-NEMS, (2006) 649-652.
29. R.Y. Hong, T.T. Pan, H.Z. Li, Microwave synthesis of magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles used as a precursor of nanocomposites and ferrofluids, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 303 (2006) 60-68.
30. H. Zhang, Preparation and applications of catalytic magnetic nanoparticles, Dept. of Chemical Engineering, Massachusetts Institute of Technology (2009).