

سنتر فلئور آپاتیت به روش شیمیایی

پگاه حسن زاده، سحر سیفی، جعفر جوادپور، بیژن افتخاری یکتا

دانشگاه علم و صنعت ایران

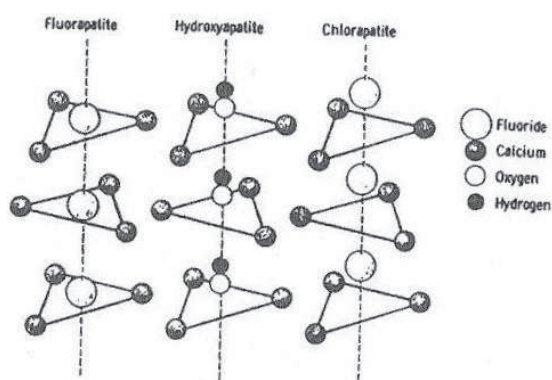
Sahar.seyfi@gmail.com

چکیده: در این پژوهش نانو ذرات فلئور آپاتیت به روش رسوب از محلول (شیمیایی) با استفاده از مواد اولیه هیدروکسید کلسیم و ارتوفسفات دی آمونیوم و فلئورید سدیم تهیه شد. سپس نمونه در دمای ۸۰۰ درجه سانتی گراد به منظور حذف ناخالصی‌های فرار و افزایش بلورینگی کلسینه شد. مشخصه یابی پودرهای حاصل به وسیله آزمون‌های پراش پرتو X (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و آزمون طیف سنجی مادون قرمز (FTIR) صورت پذیرفت. مورفولوژی پودر فلئور آپاتیت سنتز شده به روش شیمیایی کروی و اندازه ذرات آن در حد نانو بود. پس از کلسینه کردن پودر فلئور آپاتیت سنتز شده در دمای ۸۰۰°C به مدت ۳ ساعت، فقط فاز بلورین فلئور آپاتیت تک فاز متبلور شد. مانند آنچه منابع گزارش کرده‌اند با کلسینه کردن پودر فلئور آپاتیت در دمای ۸۰۰°C به مدت ۳ ساعت، میزان جایگزینی فلئور در ساختار افزایش می‌یابد. مقایسه مورفولوژی پودر فلئور آپاتیت کلسینه شده در این پژوهش با پودری که از روش هیدروترمال با مواد اولیه یکسان به دست آمده است، حاکی از ریزتر بودن و تا حدودی خوشه‌ای بودن ذرات به دست آمده از روش هیدروترمال نسبت به ذرات کروی روش شیمیایی می‌باشد.

۱- مقدمه

به طور کلی تصور علم پزشکی بدون امکان بازسازی قسمت‌های آسیب دیده بدن انسان، بسیار مشکل است. ماده زیستی یک ماده مصنوعی است که برای جایگزین‌سازی یا تعویض بخشی از بدن انسان یا موجود زنده یا به منظور کارکردن در تماس نزدیک با بافت زنده استفاده می‌شود. یک ماده بیولوژیکی، ماده‌ای مانند زمینه استخوان یا مینای دندان است که بدن انسان یا هر موجود زنده آن را ایجاد می‌کند. موارد استفاده مواد زیستی در جایگزین‌سازی و تعویض اندام و اعضاهایی از بدن است که بر اثر بیماری یا آسیب، کاربری خود را از دست داده‌اند تا از این طریق جراحات یا بیماری اعضای مذکور التیام پذیرند، کاربری یا عمل آنها اصلاح شود و ناهنجاری یا وضعیت غیرطبیعی آنها تصحیح شود [۱]. سرامیک زیستی، یک ماده زیستی سرامیکی است. به این معنا که ماده‌ای سرامیکی، جایگزین بافت یا اعضای بدن می‌شود. پیشرفت در سرامیک‌های زیستی خاصی مانند آلومینا، زیرکونیا، هیدروکسی آپاتیت، تری کلسیم فسفات و شیشه‌های زیست فعال، باعث ایجاد توسعه‌ای شگفت‌انگیز در حفظ سلامتی و افزایش کیفیت زندگی بشر شده است. این سرامیک‌های زیستی می‌توانند در بدن استفاده شده و جایگزین قسمت‌های آسیب دیده و بیمار سیستم اسکلتی شوند [۲]. هنگام استفاده این سرامیک‌های زیستی در بدن، هیچگونه ماده سمی آزاد نمی‌شود. پاسخ بدن به این گونه مواد، تشکیل غشای فیبری نازک در اطراف کاشتنی است. ضخامت این لایه متغیر است و به عوامل متعددی از جمله مشخصات کاشتنی و بافت میزبان، نوع حرکت در فصل مشترک بستگی دارد [۳، ۱]. در این میان هیدروکسی آپاتیت با فرمول شیمیایی $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ، ترکیب معدنی شناخته شده‌ای برای استخوان‌ها و دندان‌ها است و در واقع جایگزین اصلی بخش معدنی استخوان انسان در درمان عیوب محسوب می‌شود. این ماده دارای ترکیب شیمیایی مشابه بافت سخت بدن است و از فعالیت زیستی و زیست‌سازگاری عالی برخوردار است. اگرچه این ماده به دلیل چقرمگی و استحکام شکست کم در کاشتنی‌های تحت بار کمتر کاربرد دارد و می‌توان از آن نیز به عنوان پوشش بر روی ایمپلنت‌های فلزی استفاده کرد [۱]. هیدروکسی آپاتیت دارای ساختاری است که امکان جایگزینی عناصر دیگری نیز در آن وجود دارد. جایگزینی

در ساختار آپاتیت برای گروه‌های Ca ، PO_4 و OH باعث تغییرات در خواص آن، از جمله پارامتر شبکه، مورفولوژی و حلالیت می‌شود. اگر چه Elliott و Young [4] نشان دادند که جایگزینی Cl باعث کاهش تقارن هگزاگونال شده و به دلیل موقعیت‌های متناوب اتم Cl در ساختار و بزرگ شدن سلول واحد در جهت b ، تقارن مونوکلینیک ایجاد می‌شود. جایگزینی F برای OH معمولاً باعث انقباض در محور a و افزایش بلورینگی و یا کاهش کرنش شده و پایداری بیشتری را در ساختار ایجاد می‌کند (شکل ۱). جایگزینی‌های مختلف باعث تغییرات ابعادی محور a در مقابل c برای می‌شود. پایداری بیشتر نیز به دلیل مشاهده‌هایی مبنی بر حلالیت کمتر آپاتیت با جایگزینی F نسبت به آپاتیت بیولوژیکی و یا سنتزی بدون F است [۱].



شکل ۱- مقایسه موقعیت اتم‌های OH ، F و Cl در مرکز مثلث Ca در ساختار HA [۱]

بلورینگی یکی از مواردی است که بر روی جذب یون تاثیر دارد. هر چه بلورینگی بیشتر باشد امکان جذب یون‌های دیگر به صورت جانشینی در ساختار کاهش می‌یابد. مثلاً در استخوان که میزان بلورینگی کم است، امکان جذب افزایش می‌یابد و یون‌های فلزات سنگین که کمی سمی هستند می‌توانند توسط استخوان جذب شوند و در واقع استخوان می‌تواند به عنوان یک سیستم غیرسمی عمل کند [۱]. فلوئور آپاتیت یک ماده معدنی با فرمول $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ می‌باشد. فلوئور آپاتیت یک جامد بلورین سخت است. اگرچه نمونه‌های آن می‌توانند رنگ‌های مختلفی داشته باشند (سبز، قهوه‌ای، آبی، بنفش یا بی رنگ)، ماده معدنی خالص آن همان طور که برای ماده بدون فلزات انتقالی انتظار می‌رود، بی‌رنگ است. فلوئور آپاتیت جزء اصلی مینای دندان می‌باشد [۵]. این کانی دارای سختی ۵ در مقیاس موس بوده و بوسیله چاقو خط بر می‌دارد. وزن مخصوص آن $3/15$ تا $3/20$ گرم بر سانتیمتر مکعب و دارای جلای شیشه‌ای و نیمه صمغی است [۶]. فلوئور آپاتیت بیشترین تقارن را در میان کانی‌های آپاتیت دارد [گروه فضایی $(195) p63/m$ با ثابت شبکه $A = 9/368$ ، $c = 6/8841$]. اثر ضد پوسیدگی فلوراید به این علت است که می‌تواند هیدروکسی آپاتیت کربناتی در مینای دندان را به فلوئور آپاتیت یا فلوئور هیدروکسی آپاتیت به صورت ترمودینامیکی پایدارتر تبدیل کند. در حین فرایند پوسیدگی فلوراید آزاد می‌شود که دینامیک دوباره مینرالیزه شدن یا دی مینرالیزه شدن را تغییر می‌دهد [۷].

فلوراید الکترو نگاتیو ترین عنصر است و دارای شعاع یونی کوچک با دانسیته بار بالا است که توانایی تشکیل باندهای یونی و هیدروژنی قوی را دارد، که باعث می‌شود یون فلوراید پتانسیل تقابل هم با فازهای مینرالی و هم با ماکرومولکول‌های آلی را داشته باشد و به دلیل این خواص، به خصوص اندازه کوچک آن، می‌تواند به عنوان "تشکیل دهنده ساختار" در آب عمل کند. این امر تحرک مولکول‌های آب در محلول و لایه‌های هیدراسیون پروتئین‌ها و سطوح آپاتیت را کاهش می‌دهد [۷].

هر سلول واحد شامل یک فرمول واحد $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ می‌باشد. اگر یون‌های فسفات کروی در نظر گرفته شوند، سپس ساختار FAp می‌تواند به عنوان هگزاگونال close-pack از یون‌های فسفات با کانال‌هایی از

حفرات هشت وجهی داخل ساختار موازی با محور c هگزاگونال، (کانال‌های X)، توضیح داده شود. HAp طبیعی ساختار هگزاگونال همانند FAp دارد [۸].

فلوئورآپاتیت در بلورهای هیدروکسی آپاتیت مستقیماً در ستون‌های هیدروکسیل جایگزین می‌شود یا جای خالی هیدروکسیل را اشغال می‌کند که موجب کاهش در پارامترهای شبکه a و c در کریستال به همراه کاهش در انرژی بلور می‌شود. این یک ساختار خیلی پایدار به وجود می‌آورد و حلالیت اسیدی بلورها به طور چشمگیری کاهش می‌یابد و به بلورها یک خاصیت ضد فاسد شدن می‌دهد [۷، ۹].

فلوراید F^- جایگزین گروه OH^- در HAp می‌شود و به میزان زیادی خواص فیزیکی، شیمیایی و زیستی آن را بهبود می‌بخشد. همچنین فلوراید به کریستالیزاسیون HAp آمورف کمک می‌کند و فلوئورآپاتیت (FHAp) در محیط زیستی مقاومت به خوردگی بیشتری دارد [۱۰، ۱۱].

۲- فعالیت‌های آزمایشگاهی

۲-۱- سنتز فلوئورآپاتیت

برای تهیه فلوئورآپاتیت از هیدروکسید کلسیم $Ca(OH)_2$ با خلوص ۹۶٪ برای تامین کلسیم، از ارتوفسفات دی آمونیوم $(NH_4)_2HPO_4$ با خلوص ۹۹٪ به عنوان منبع فسفاتی و از فلوئورید سدیم NaF با خلوص ۵/۹۸٪ برای تامین فلوئور لازم استفاده شد. فلوئورآپاتیت با این مواد اولیه طبق فرمول (۱) بدست می‌آید:

$$6(NH_4)_2HPO_4 + 10 Ca(OH)_2 + 2NaF \rightarrow Ca_{10}(PO_4)_6F_2 + 6H_2O + 2NaOH + 12NH_4OH \quad (1)$$

توجه به این فرمول استوکیومتری، نسبت یونی $Ca/P = 1/67$ و $Ca/F = 5$ در نظر گرفته شد. با توجه به در نظر گرفتن $[Ca^{+2}] = 0/9 \text{ mol/lit}$ ، غلظت یون‌های فسفر $[P^{+5}] = 0/54 \text{ mol/lit}$ و فلوئور $[F^-] = 0/18 \text{ mol/lit}$ محاسبه شد. برای بدست آوردن مقدار لازم از پودر فلوئور آپاتیت، ۳ محلول با حجم ۱۲۰ سی‌سی در نظر گرفته شد که با توجه به آن مقادیر مولی و سپس گرمی هر کدام محاسبه شد و سپس مقادیر نهایی هر ماده با توجه به خلوص آن بدست آمد. بعد از انجام محاسبات، $Ca(OH)_2$ ۸/۳۳ گرم، $(NH_4)_2HPO_4$ ۸/۶۵ گرم و NaF ۰/۹۲ گرم هر کدام در بشر جدا وزن شد. حجم هر کدام با آب مقطر به ۱۲۰ سی‌سی رسانده شد. محلول $Ca(OH)_2$ روی همزن مغناطیسی به مدت ۲۰ دقیقه با سرعت ۴۰۰۰ rpm هم زده شد و محلول شیری رنگی ایجاد شد. pH حدود ۱۳-۱۴ بود. محلول $(NH_4)_2HPO_4$ روی همزن مغناطیسی به مدت ۲۰ دقیقه با سرعت ۴۰۰۰ rpm هم زده شد و محلول شفاف با pH حدود ۴ ایجاد شد. محلول NaF روی همزن مغناطیسی به مدت ۲۰ دقیقه با سرعت ۴۰۰۰ rpm هم خورد و محلول شفاف با pH حدود ۷ ایجاد شد. محلول NaF به محلول ارتوفسفات دی آمونیوم اضافه شد و سپس مخلوط NaF و $(NH_4)_2HPO_4$ به صورت قطره‌ای با سرعت مناسب به محلول $Ca(OH)_2$ در حال هم خوردن اضافه شد. پس از مدتی pH از ۱۴ شروع به پایین آمدن کرد. با افزودن حدود ۱۰ میلی لیتر آمونیاک (Amonia Solution 25%, Extrapure)، pH حدود ۹ ثابت شد. این فرایند تا تمام شدن محلول اولیه ادامه پیدا کرد، در ضمن تمام واکنش‌ها در دما و فشار محیط انجام گرفت. محلول حاصل حدود ۱۸ ساعت به همراه هم خوردن و حدود ۶ ساعت به صورت ساکن پیر سازی شد. سپس رسوب توسط قیف و کاغذ صافی مناسب جدا شد و با آب مقطر یک بار شستشو داده شد. رسوب حاصل در خشک کن به مدت ۳۶ ساعت در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد خشک گردید.

۲-۲- کلسیناسیون فلوئور آپاتیت

به منظور حذف ناخالصی‌های فرار و افزایش بلورینگی، مقداری از پودر فلوئور آپاتیت حاصل با سرعت ۱۰ درجه بر دقیقه به مدت ۳ ساعت در دمای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد در کوره‌ی الکتریکی در اتمسفر معمولی کلسینه شد. نمونه مورد نظر برای یک ساعت در دمای ثابت نگه داشته شد.

۳-۲- روش‌های تعیین ویژگی‌ها و خواص

به منظور تعیین فازهای ایجاد شده و تایید حضور فازهای مطلوب در ترکیب، آنالیز پراش پرتو X برای همه‌ی نمونه‌ها انجام شد. برای این منظور از تشعشع α Cu-K دستگاه XRD (JEOL, GDX-803) در ولتاژ $V=30$ ، شدت جریان $I_A=20$ mA و طول موج $\lambda=0.154$ nm استفاده شد. بنیان‌های موجود در محصول با استفاده از تکنیک طیف سنجی مادون قرمز (FTIR, Thermo Nicolet) در محدوده $400-4000$ cm^{-1} مطالعه شد. ریزساختار و مورفولوژی ذرات پودر به کمک میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل LEO 1455VP بررسی شد. تعیین اندازه بلور به روش شرر انجام شد. شرر سهم کرنش شبکه در پهن شدن پیک را در نظر نگرفت و تمام پهن شدن ذاتی را مربوط به ریز شدن بلورها ها فرض کرد و رابطه (۱) را پیشنهاد داد [۱۲]:

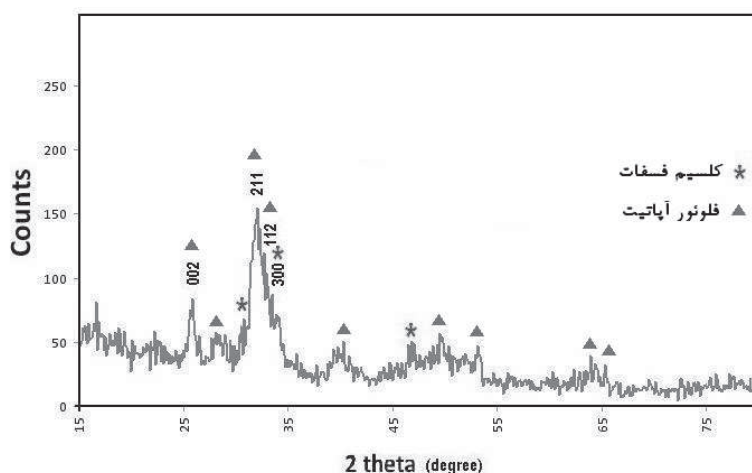
$$t = 0.89 \lambda / B \cos \theta \quad \text{رابطه ۱}$$

در این رابطه t اندازه دانه، λ طول موج مورد استفاده (برای تیوب مس برابر با 0.154 nm)، B عرض پیک انتخاب شده در نصف ارتفاع بر حسب رادیان و θ زاویه پیک بر حسب درجه است. در روش شرر برای محاسبه B از پیک (۰۰۲) استفاده شد انتخاب این پیک به علت موقعیت منفرد آن در الگوی پراش بود [۲].

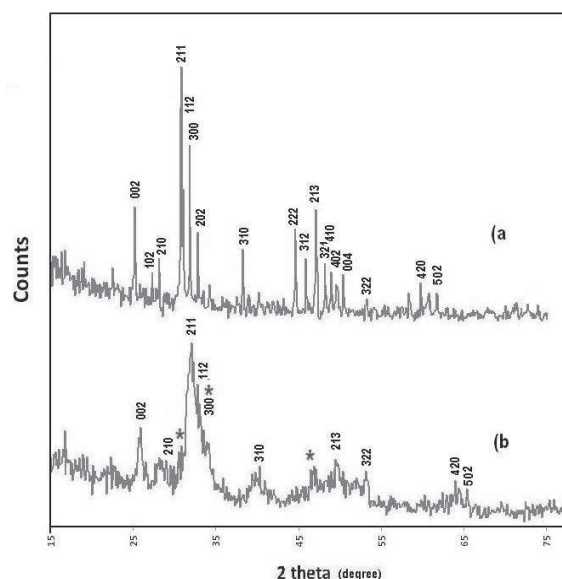
۳- نتایج و بحث

۳-۱- آنالیز فازی

شکل (۲) الگوی پراش اشعه X فلئور آپاتیت سنتز شده در دمای اتاق را نشان می‌دهد. در این الگو علاوه بر این فاز، فاز کلسیم فسفات نیز دیده شد. در این الگو پهن بودن پیک‌ها می‌تواند ناشی از درجه بلورینگی کم ساختار و ریز بودن کریستال‌ها باشد در شکل (۳) که الگوی پراش اشعه ایکس فلئور آپاتیت سنتز شده و کلسینه شده است. اگرچه تمام پیک‌های دو الگوی XRD مربوط به FAp است هر پیک تیز تر شده و شدت آن با انجام عملیات حرارتی افزایش قابل ملاحظه‌ای یافته است. این بدان معنی است که بلورهای FAp با عملیات حرارتی رشد کرده‌اند. افزایش شدت پیک در نمونه کلسینه شده حاکی از افزایش میزان فاز فلئور آپاتیت می‌باشد. مقایسه الگوی پراش پرتو X فلئور آپاتیت و هیدروکسی آپاتیت سنتز شده در دمای اتاق را نشان می‌دهد. از آنجا که شعاع یون فلوراید (132°) از شعاع یون هیدروکسید (168°) کمتر است [۱۴، ۱۳]، با جایگزین شدن OH^- توسط فلوراید فاصله صفحات بلوری کاهش و طبق رابطه‌ی براگ (رابطه ۲) با ثابت بودن λ ، زاویه‌ی پراش افزایش می‌یابد، در نتیجه انتظار می‌رود الگوی پراش اشعه ایکس فلئور آپاتیت نسبت به الگوی پراش اشعه ایکس هیدروکسی آپاتیت به سمت زوایای بیشتر شیف‌ت داشته باشد.



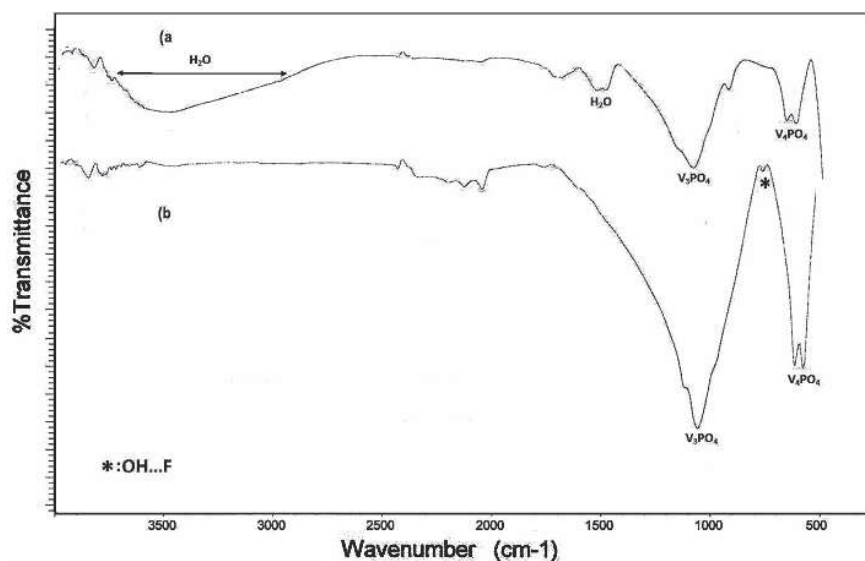
شکل ۲- الگوی پراش اشعه X فلئور آپاتیت سنتز شده در دمای اتاق



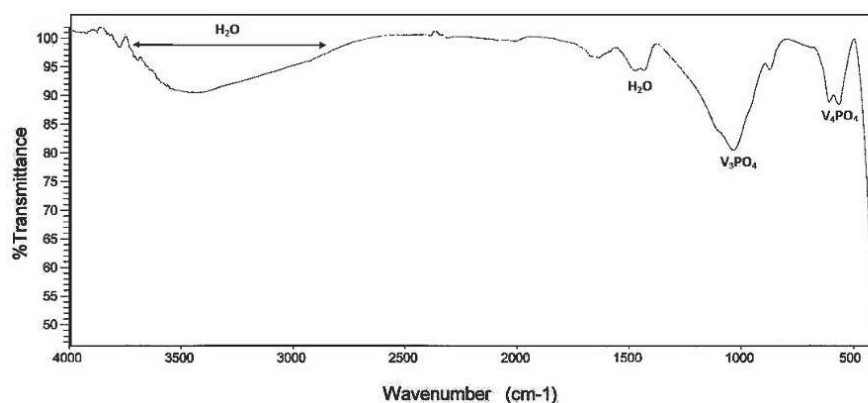
شکل ۳- الگوی پراش اشعه X، (a) فلوئورآپاتیت کلسینه شده در دمای 800°C به مدت ۳ ساعت (b) فلوئورآپاتیت سنتز شده در دمای اتاق 25°C

۳-۲- آنالیز طیف سنجی مادون قرمز (FTIR)

شکل (۵) طیف FTIR فلوئورآپاتیت سنتز شده در دمای اتاق را نشان می‌دهد. باندهای مشخصه برای گروه PO_4^{3-} در $1033/22\text{cm}^{-1}$ (v3)، $567/97\text{cm}^{-1}$ (v4)، $607/73\text{cm}^{-1}$ (v4) دیده می‌شود. باند ضعیف در $1469/12\text{cm}^{-1}$ و $2008/10\text{cm}^{-1}$ مشخصه گروه‌های آلاینده CO_3 که طی سنتز هنگام هم زدن وارد نمونه شده است، می‌باشند. باندهای مشخصه گروه‌های هیدروکسید در موقعیت‌های 474cm^{-1} ، 632cm^{-1} ، 1990cm^{-1} و 3570cm^{-1} مشاهده نشد که می‌تواند نشان دهنده جایگزینی OH^- با F^- باشد. از طرف دیگر باند پهن در $32/3424\text{cm}^{-1}$ (کششی) و باند $1631/60\text{cm}^{-1}$ (خمشی) مربوط به جنبش‌های H_2O است که به نظر می‌رسد آب شیمیایی جذبی است. باند $871/57\text{cm}^{-1}$ مربوط به گروه HPO_4^{2-} است. باندهای $3691/96\text{cm}^{-1}$ و $377/69\text{cm}^{-1}$ مربوط به ارتعاشات کششی $\text{O}\cdots\text{H}$ موجود در ساختار می‌باشد. این الگو تشکیل ساختار آپاتیت را به وضوح نشان می‌دهد و با آنچه در منابع گزارش شده است، مطابقت دارد [۸-۱۲، ۹-۱۸].



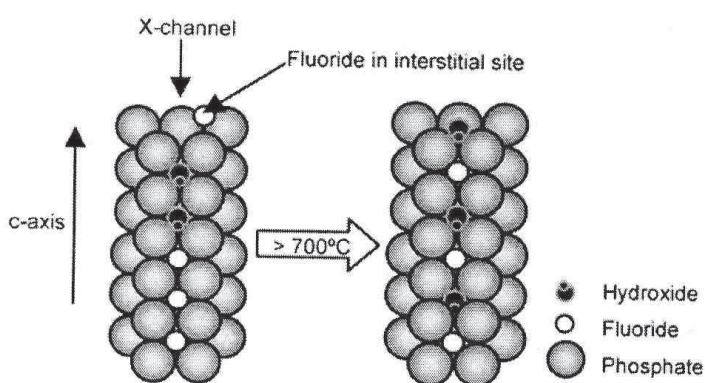
شکل ۴- طیف FTIR (a) فلوئورآپاتیت سنتز شده در دمای اتاق، (b) فلوئورآپاتیت کلسینه شده در دمای 800°C به مدت ۳ ساعت



شکل ۵- طیف (a, FTIR) فلوئورآپاتیت سنتز شده در دمای اتاق

همان طور که در شکل (۴) مشاهده می شود، با کلسینه کردن پودر فلوئورآپاتیت در دمای 800°C به مدت ۳ ساعت، شدت باندهای PO_4^{3-} مشخصه ساختار آپاتیت اولیه نمونه ها با حرارت افزایش می یابد که می تواند نشانه ی تشکیل بیشتر ساختار در تأیید نتایج الگوهای پراش اشعه ی X این ماده باشد. حذف پیک پهن آب و پیک $1469/12\text{cm}^{-1}$ در نمونه ی کلسینه شده نشانه ی ترک آب شیمیایی شبکه در این دما است. حضور باندهای $2007/03\text{cm}^{-1}$ و $2086/50\text{cm}^{-1}$ در نمونه ی کلسینه شده حاکی از بین رفتن گروه های کربناتی با انجام عملیات حرارتی است. باندهای حدود 3700cm^{-1} حضور ارتعاشات کششی گروه های OH در هر دو نمونه را نشان می دهد این باندها نشانگر عدم جانشینی کامل OH^- با F^- است و به نظر می رسد ماده ی حاصل FHAp می باشد. با توجه به تحقیقات انجام شده حتی با انتخاب میزان F به مقدار استوکیومتری، آنالیزهای انجام شده برای تعیین میزان F واقعی نمونه، نشان از عدم جانشینی کامل OH^- با F^- و تشکیل FHAp دارد [۱۳].

به نظر می رسد با انجام کلسیناسیون در دمای 800°C ، باند مربوط به باند HPO_4^{2-} نیز از بین می رود. حضور باند 747cm^{-1} مربوط به پیوند $\text{OH}\dots\text{F}$ در نمونه ی کلسینه شده و عدم حضور آن در نمونه ی سنتز شده در دمای اتاق نشان از افزایش جایگزینی فلوئور در ساختار با انجام عملیات حرارتی دارد.



شکل ۶- مدل تغییرات موقعیت یون های هیدروکسید و فلوراید حین حرارت دادن در ساختار فلوئوروکسی آپاتیت [8].

با توجه به شکل (۶) اگر یون های فلوراید در ساختار در دمای اتاق شرکت کنند، در شبکه در طول X-channels قرار می گیرند و بخشی از زنجیر یون های فلوراید را تشکیل می دهند و به طور تصادفی در میان یون های هیدروکسید پخش نمی شوند، سپس تنها تعداد کمی از یون های هیدروکسید، فلوراید را بر خلاف حضور زیاد یون های فلوراید، در نزدیکی خود خواهند داشت. [۸]

پیوند هیدروژنی فلوراید با یون هیدروکسید، تحرک یون هیدروکسید را برای نفوذ در X-channels کم

می‌کند. بنابراین به نظر می‌رسد که نفوذ یون فلوراید در دمای اتاق خیلی آسان نیست. به نظر می‌رسد حرارت دادن باعث دوباره سازماندهی یون‌های فلوراید در شبکه و در نتیجه قرارگیری تصادفی آن‌ها شود [۱۹].

Freund et al موقعیت ارتعاش OH را به صورت تابعی از میزان جایگزینی یون فلوراید در شبکه آپاتیت بررسی کرد. نتایج آن‌ها امکان تشخیص ۶-۱۰٪ یون فلوراید از تغییر مکان در باند 631cm^{-1} و همچنین در باندهای اضافی در ناحیه $630-750\text{cm}^{-1}$ را بیان می‌کند. موقعیت‌های زیادی برای یون فلوراید و یون هیدروکسید امکان پذیر است و این مدل فرض کرده است که هر موقعیت به باند ارتعاشی متفاوتی مربوط است. وابسته به میزان جایگزینی فلوراید، ترتیب خاصی در ساختار غالب می‌شود [۲۰]. این مدل بیانگر چگونگی تبدیل باند حدود 630cm^{-1} به 747cm^{-1} با افزایش جایگزینی F^- می‌باشد. در حضور مقادیر زیاد فلوراید، به نظر می‌رسد میزان کم OH^- باقی مانده، در زنجیری از F^- پخش می‌شوند و ساختار FFF OH FFF را پدید می‌آورد که باعث ایجاد باند 747cm^{-1} می‌شود.

با توجه به توضیحات Baumer و همکارانش موقعیت، تعداد و جذب‌های نسبی باندهای کششی OH در ناحیه $600-800\text{cm}^{-1}$ می‌تواند برای برآورد مقدار یون فلوراید در نمونه به کار رود. میزان فلوراید می‌تواند از نسبت جذب دو باند محاسبه شود. همچنین استفاده از باندهای OH برای برآورد میزان فلوراید باید در نمونه‌های کلسینه شده انجام شود تا نتایج معنی داری حاصل گردد زیرا هیچ تغییری در موقعیت باند یا تعدد باندها در نمونه‌های غیر کلسینه دیده نمی‌شود [۲۱].

جدول ۱- برآورد میزان F از طیف FTIR در نمونه‌های FHAp کلسینه شده [20,21]

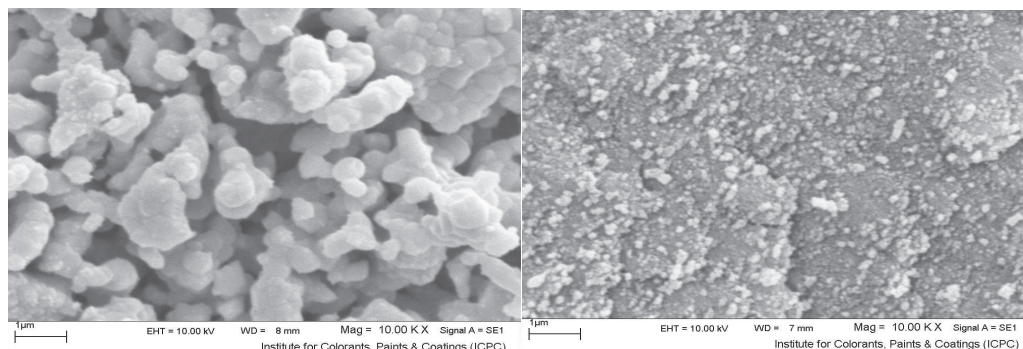
Sample	HF/HL ^a abs	%F ^b OH _{stretch}	%F ^c OH _{libr}	%F ^d found
calc-Hap	—	0	0	0
calc-FHAp1	0.881	10-20	19	18
calc-FHAp2	0.528	20-25	31	26
calc-FHAp3	0.096	50-75	50	58
calc-FHAp4	0.035	50-75	76	72
calc-FHAp5	0.034	50-75	76	73

^a ratio of high frequency (HF) and low frequency (LF) absorption of the OH stretching. ^b %fluorine predicted from the ratio of HF and LF absorption by comparing to data in reference 5. ^c %fluorine predicted from the spectral signature of the OH libration bands by comparing to data in reference 4. ^d %fluorine determined by fluoride selective electrode

با توجه به شکل (۵) نسبت جذب باند 747cm^{-1} به 637cm^{-1} به دست آمد که حدود ۰/۰۳۲ بود که در مقایسه با جدول (۱) به نظر می‌رسد میزان فلوراید موجود در نمونه ۷۶٪ می‌باشد.

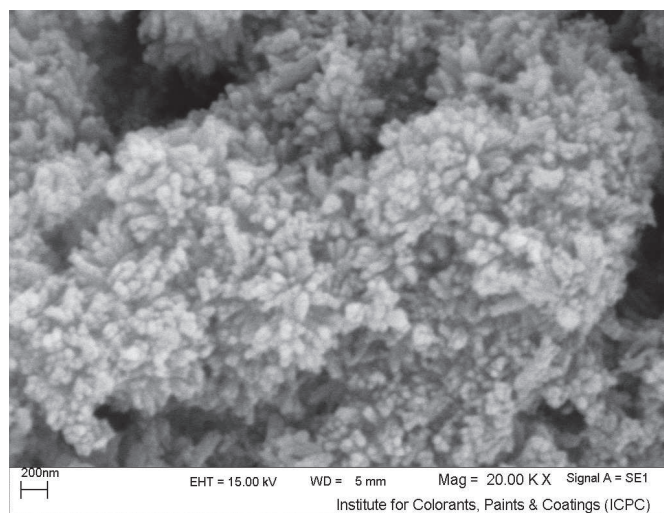
۳-۳- بررسی ریز ساختار پودر به کمک میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

شکل (۷) ریز ساختار پودر فلوئورآپاتیت سنتز شده در دمای اتاق را نشان می‌دهد. به نظر می‌رسد شکل ذرات به صورت کروی است و ابعاد ذرات ریز و کمتر از ۱۰۰ نانومتر می‌باشد. اندازه‌ی کریستالیت فلوئورآپاتیت از [۰۰۲] توسط رابطه‌ی (۱) محاسبه شد. اندازه‌ی بلور برای پودر سنتز شده برابر با ۴/۷ نانومتر می‌باشد.



شکل ۷- تصویر SEM فلوئورآپاتیت سنتز شده در دمای اتاق
شکل ۸- تصویر SEM فلوئورآپاتیت کلسینه شده در دمای 800°C به مدت ۳ ساعت با بزرگنمایی 10000X

البته این روش با خطای زیادی همراه است زیرا استفاده از رابطه‌ی شرر باید به همراه انتخاب ماده‌ی استاندارد انجام گیرد. [۲۲] بنابراین در این پژوهش فقط به منظور مقایسه اندازه ذرات به صورت نسبی از این روش استفاده شد. شکل (۸) ریز ساختار پودر فلوئورآپاتیت کلسینه شده در دمای 800°C را در نشان می‌دهد. تصاویر SEM نشان می‌دهد که پودر به دست آمده شامل آگلومره می‌باشد. همانطور که انتظار می‌رود با انجام کلسیناسیون ذرات به صورت آگلومره در می‌آیند که رشد بلور و اتصال ذرات در فلوئورآپاتیت کلسینه شده مشهود می‌باشد. اندازه ی کریستالیت فلوئورآپاتیت کلسینه از [۰۰۲] توسط رابطه‌ی (۱) محاسبه شد. اندازه‌ی بلور برای پودر کلسینه شده برابر با $3/40$ نانومتر می‌باشد که آگلومره شدن ذرات را نشان می‌دهد.



شکل ۹- تصویر SEM فلوئورآپاتیت سنتز شده به روش هیدرو ترمال با فشار $15/8\text{ bar}$ به مدت ۸ ساعت [13]

شکل (۹)، تصویر SEM فلوئورآپاتیت سنتز شده با مواد اولیه ارتوفسفات دی آمونیوم و Ca(OH)_2 و NaF در فشار $15/8$ بار به مدت ۸ ساعت، دمای خشک کردن 60°C درجه سانتی‌گراد، $\text{pH}=7$ و $\text{Ca/P}=1/67$ را نشان می‌دهد [۱۳]. شکل (۹) حاکی از تا حدودی خوشه‌ای بودن ذرات است. همان طور که مشاهده می‌شود، با مواد اولیه یکسان و تغییر روش سنتز، مورفولوژی متفاوتی برای فلوئور آپاتیت به دست آمد.

۴- نتیجه گیری

- ۱- مورفولوژی پودر فلوئورآپاتیت سنتز شده به روش شیمیایی کروی و اندازه ذرات آن در حد نانو بود.
- ۲- پس از کلسینه کردن پودر فلوئورآپاتیت سنتز شده در دمای 800°C به مدت ۳ ساعت، فقط فاز بلورین فلوئورآپاتیت تک فاز متبلور شد.
- ۳- همانند آنچه منابع گزارش کرده‌اند با کلسینه کردن پودر فلوئورآپاتیت در دمای 800°C به مدت ۳ ساعت، میزان جایگزینی فلوئور در ساختار افزایش می‌یابد.
- ۴- مقایسه مورفولوژی پودر فلوئورآپاتیت کلسینه شده در این پژوهش با پودری که از روش هیدروترمال با مواد اولیه یکسان به دست آمده است، حاکی از ریزتر بودن و تا حدودی خوشه‌ای بودن ذرات به دست آمده از روش هیدروترمال نسبت به ذرات کروی روش شیمیایی می‌باشد.

مراجع

۱. ارغوان فرزادی، دکتر مهران صولتی هاشجین، "سنتز و مشخصه یابی نانو پودرهای کلسیم فسفات دو فازی به کمک مایکروویو"، پایان نامه کارشناسی ارشد مهندسی پزشکی (بیومتریال) دانشگاه صنعتی امیرکبیر، ۱۳۸۷.



2. T. V. Thamaraiselvi and S. Rajeswari, "Biological Evaluation of Bioceramic Materials - A Review", Trends Biomater. Artif. Organs, Vol 18 (1), (2004), pp 9-17.
۳. مهران صولتی هاشجین، "تأثیر روش سنتز پودر بر ریزساختار و خواص هیدروکسی آپاتیت"، پایان نامه دکترای مهندسی مواد (سرامیک)، پژوهشگاه مواد و انرژی، ۱۳۷۶.
4. H. Nishikawa, "Thermal behavior of hydroxyapatite in structural and spectrophotometric characteristics", Materials Letters 50 (2001) 364-370.
5. Hulbert and Klein. "Manual of Mineralogy, 19th Edition", (1997).
6. J. M Hughes, M. Cameron and K. D. Crowley, "Crystal Structures of Natural Terney Apatite", Amer. Mineral (1990), 75,295-304.
7. H. Chen, K. Sun, Z. Tang, R. V. Law, J. F. Mansfield, A. Czajka-Jakubowska, and B. H. Clarkson, "Synthesis of Fluorapatite Nanorods and Nanowires by Direct Precipitation from Solution", Crystal Grow & Design, 6(6), 1504-1508, 2006.
8. Llew Rintoul, Edeline Wentrup-Byrne, Shuko Suzuki, Lisbeth Grondahl, "FT-IR spectroscopy of fluoro-substituted hydroxyapatite: strengths and limitations", J Mater Med (2007) 18:1701-1709.
9. F. Ben Ayed, J. Bouaziz, K. Bouzouita, "Pressureless sintering of fluorapatite under oxygen atmosphere", Journal of the European Ceramic Society 20 (2000) 1069-1076.
10. D. Siva Rama Krishna, C. K. Chaitanya, S. K. Seshadari and T. S. Sampath Kumar, "Fluorinated Hydroxyapatite by Hydrolysis under Microwave Irradiation", Trends Biomater. Artif. Organs. Vol. 16 (1) pp 15-17 (2002).
11. M. Okazaki, Y. Miake, H. Tohda, T. Yanagisawa, J. Takahashi, "Fluoridated apatite synthesized using a multi-step fluoride supply system", Biomaterials 20 (1999) 1303-1307.
۱۲. احسان محمدی زهرانی، محمد حسین فتحی، "تأثیر زمان پیر سازی ژل بر خلوص و ترکیب فازی نانوپودر در فلوئور آپاتیت تولید شده به روش سل-ژل"، دوازدهمین کنگره سالانه انجمن مهندسين متالورژی ایران.
۱۳. لیلا منتظری، جعفر جوادپودر، محمد علی شکرگزار، بررسی تأثیر غلظت فلوراید بر سنتز و خصوصیات نانو پودر فلوئور هیدروکسی آپاتیت تهیه شده به روش هیدروترمال، پروژه در حال انجام کارشناسی ارشد، دانشگاه علم و صنعت ایران، ۱۳۸۸.
14. L. M. Rodriguez-Lorenzo, J. N. Hart, K. A. Gross, "Influence of fluorine in the synthesis of apatites. Synthesis of solid solutions of hydroxy-fluorapatite", Biomaterials 24 (2003) 3777-3785.
15. L. J. JHA, S. M. BEST, J. C. KNOWLES, I. REHMAN, J. D. SANTOS, W. BONFIELD, "Preparation and characterization of fluoride-substituted apatites", JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE: MATERIALS IN MEDICINE 8 (1997) 185-191.
16. H. Nishikawa, "Thermal behavior of hydroxyapatite in structural and spectrophotometric characteristics", Materials Letters 50 (2001) 364-370.
17. F. Freund, R. M. Knobel, "Distribution of Fluorine in Hydroxyapatite studied by Infrared Spectroscopy", J.C.S. Dalton.
18. I. Nikcevic, V. Jokanovic, M. Mitric, Z. Nedic, D. Makovec, and D. Uskokovic, "Mechanochemical synthesis of nanostructured fluorapatite/fluorhydroxyapatite and carbonated fluorapatite/fluorhydroxyapatite", Journal of Solid State Chemistry 177 (2004) 2565-2574.
19. R. A. YOUNG, W. Van der LUGT and J. C. ELLIOTT, Nature, 223 (1969) 729.
20. F. FREUND and R. M. KNOBEL, J. Chem. Soc. Dalton Trans. (1977) 1136.
21. A. BAUMER, M. GANTEAUME and W. E. KLEE, Bull. Mineral. 108 (1985) 145.
۲۲. دکتر فرهاد گلستانی فرد، دکتر محمد علی بهره‌ور، دکتر اسماعیل صلاحی، روش‌های شناسایی و آنالیز مواد، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ۱۳۸۳.