سنتز فلوئور 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 فلوئور آپاتیت به روش رسوب از محلول (شیمیایی) با استفاده از مواد اولیه هیدروکسیدکلسیم و ارتوفسفات دی آمونیوم و فلوئوریدسدیم 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. مورفولورژی پودر فلوئورآپاتیت سنتز شده به روش شیمیایی کروی و اندازه ذرات آن در حد نانو بود. پس از کلسینه کردن پودر فلوئورآپاتیت سنتز شده در دمای ۸۰۰°C به مدت ۳ ساعت، فقط فاز بلورین فلوئورآپاتیت تک فاز متبلور شد. مانند آنچه منابع گزارش کرده‌اند با کلسینه کردن پودر فلوئورآپاتیت در دمای ۸۰۰°C به مدت ۳ ساعت، میزان جایگزینی فلوئور در ساختار افزایش می‌یابد. مقایسه مورفولورژی 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.*

۱- مقدمه

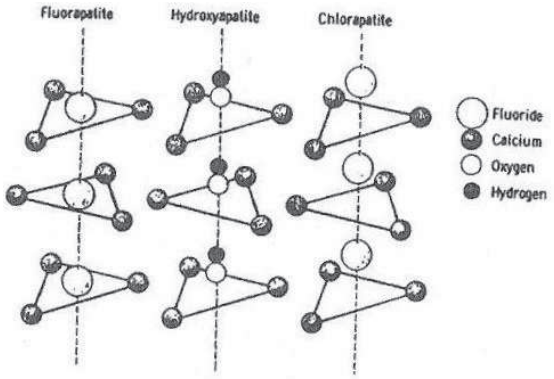
به طور کلی تصور علم پزشکی بدون امکان بازسازی قسمت‌های آسیب دیده بدن انسان، بسیار مشکل است. ماده زیستی یک ماده مصنوعی است که برای جایگزین‌سازی یا تعویض بخشی از بدن انسان یا موجود زنده یا به منظور کارکردن در تماس نزدیک با بافت زنده استفاده می‌شود. یک ماده بیولوژیکی، ماده‌ای مانند زمینه استخوان یا مینای 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 جراحت یا بیماری اعضای مذکور التیام پذیرند، کاربری یا عمل‌آنها 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، هیدروکسی‌آپاتیت، تری‌کلسیم‌فسفات 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 سرامیک های 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 هیدروکسی‌آپاتیت با فرمول شیمیایی $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$، 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].

هیدروکسی‌آپاتیت دارای ساختاری است که امکان جایگزینی عناصر دیگری نیز در آن وجود دارد. جایگزینی

[Downloaded from jicers.ir on 2026-11-07]

[DOR: 20.1001.1.17353351.1389.6.2.2.8]

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 می شود. 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 $Ca_5(PO_4)_3F$ 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 ۳/۱۵ تا ۳/۲۰ گرم بر سانتیمتر مکعب و دارای جلای شیشه‌ای و نیمه صمغی است[۶].

فلوئورآپاتیت بیشترین تقارن را در میان کانی‌های آپاتیت دارد [گروه فضایی (۱۷۵)p63/m با ثابت شبکه A a=۹/۳۶۸، A c=۶/۸۸۴۱]. اثر ضد پوسیدگی فلوراید به این علت است که می‌تواند هیدروکسی آپاتیت کربناتی در مینای دندان را به فلوئورآپاتیت یا فلوئورهیدروکسی 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 نگاتیوترین عنصر است و دارای شعاع یونی کوچک با دانسیته بار بالا است که توانایی تشکیل باند 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 "تشکیل‌دهنده‌ی 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 $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$ می‌باشد. اگر یون‌های فسفات کروی در نظر گرفته شوند، سپس ساختار FAp می‌تواند به عنوان هگزاگونال close-pack از یون‌های فسفات با کانال‌هایی از

[Downloaded from jicers.ir on 2026-11-07]
[DOR: 20.1001.1.17353351.1389.6.2.2.8]

حفرات هشت وجهی داخل ساختار موازی با محور c هگزاگونـال، (کانـال‌هـای X)، توضـیح داده شـود. HAp طبیعی ساختار هگزاگونال همانند FAp دارد[۸].

فلوئورآپاتیت در بلورهای هیدروکسی آپاتیت مستقیماً در ستون‌های هیدروکسیل جایگزین مـی‌شـود یـا جـای خالی هیدروکسیل را اشغال می‌کند که موجب کـاهش در پارامترهـای شـبکه a و c در کریـستال بـه همـراه کاهش در انرژی بلور می‌شود. این یک ساختار خیلی پایدار به وجود می‌آورد و حلالیت اسیدی بلورها به طـور 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 زیـستی آن را بهبود می‌بخشد. همچنین فلوراید به کریستالیزاسیون HAp آمورف کمک می‌کنـد و فلوئورآپاتیـت (FHAp) در محیط زیستی مقاومت به خوردگی بیشتری دارد[۱۰،۱۱].

۲- فعالیت‌های آزمایشگاهی

۲-۱-سنتز فلوئورآپاتیت

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

فرمول (۱) $6(NH_4)_2HPO_4 + 10\ Ca(OH)_2 + 2NaF \rightarrow Ca_{10}(PO_4)_6F_2 + 6H_2O + 2NaOH + 12NH_4OH$ با توجه به این فرمول استوکیومتری، نسبت یونی Ca/P =۱/۶۷ و Ca/F=۵ در نظر گرفته شد. با توجه به در نظر گرفتن $[Ca^{+2}]$=۰/۹ mol/lit، غلظت یون‌های فسفر $[P^{+5}]$=۰/۵۴ mol/lit و فلوئور $[F^-]$=۰/۱۸ 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، ۸/۳۳ گرم $Ca(OH)_2$، ۸/۶۵ گرم $(NH_4)_2HPO_4$ و۰/۹۲گرم NaF 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 ۴۰۰۰rpm هم زده شد و محلول شیری رنگی ایجاد شد. pH حدود ۱۴-۱۳ بود. محلول $(NH_4)_2HPO_4$ روی همزن مغناطیسی به مدت ۲۰ دقیقه با سرعت ۴۰۰۰rpm هم زده شد و محلول شفافی با pH حدود ۴ ایجاد شد. محلول NaF روی همزن مغناطیسی به مدت ۲۰ دقیقه با سرعت ۴۰۰۰rpm هم خورد و محلول شفافی با pH حدود ۷ ایجاد شد. محلول NaF به محلول ارتو فسفات 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 آپاتیـت حاصـل بـا سـرعت ۱۰ درجه بر دقیقه به مدت ۳ ساعت در دمای ۸۰۰ درجه سانتی‌گـراد در کـوره‌ی الکتریکـی در اتمـسفر معمـولی کلسینه شد. نمونه مورد نظر برای یک ساعت در دمای ثابت نگه داشته شد.

[Downloaded from jicers.ir on 2026-11-07]

[DOR: 20.1001.1.17353351.1389.6.2.2.8]

۲-۳-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 ۳۰=V، شدت جریان ۲۰ mA=I_A و طول موج ۰/۱۵۴ nm=λ استفاده شد. بنیان‌های موجود در محصول با استفاده از تکنیک طیف سنجی مادون قرمز (FTIR, Thermo Nicolet) (FTIR) در محدوده ۴۰۰-۴۰۰۰ 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]:

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

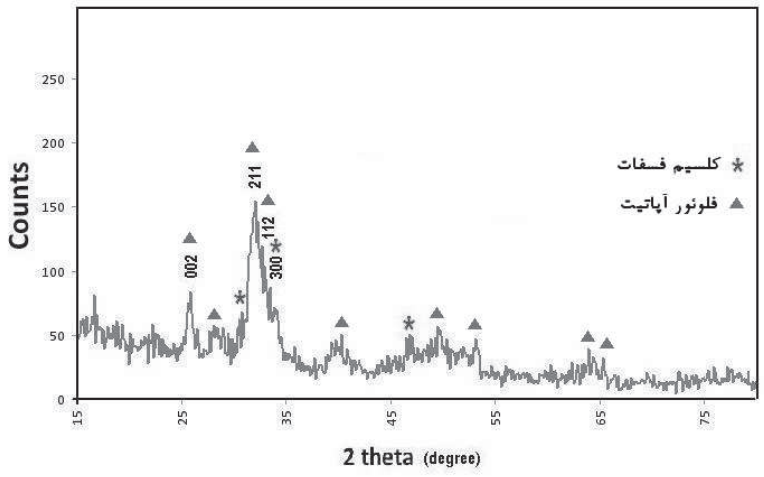
در این رابطه t اندازه دانه،λ طول موج مورد استفاده (برای تیوب مس برابر با ۰/۱۵۴nm)، B عرض پیک انتخاب شده در نصف ارتفاع بر حسب رادیان و θ زاویه پیک بر حسب درجه است. در روش شرر برای محاسبه B از پیک (۰۰۲) استفاده شد انتخاب این پیک به علت موقعیت منفرد آن در الگوی پراش بود[۲].

۳- نتایج و بحث

۳-۱-آنالیز فازی

شکل (۲) الگوی پراش اشعه X فلوئور 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 فلوئورآپاتیت 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 فلوئور آپاتیت می‌باشد.

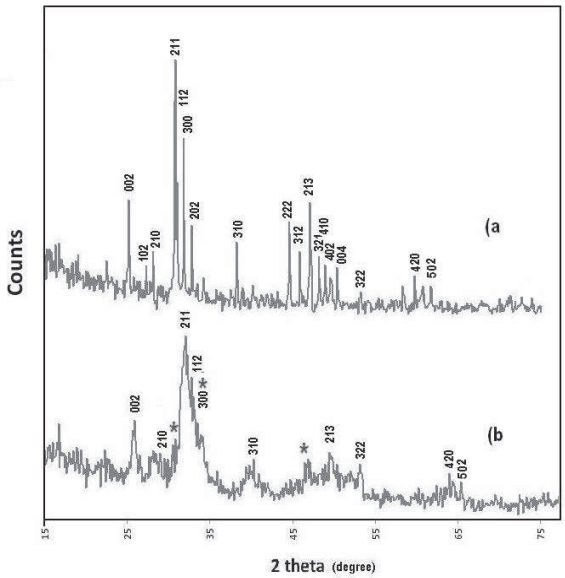
مقایسه الگوی پراش پرتو X فلوئور آپاتیت و هیدروکسی آپاتیت سنتز شده در دمای اتاق را نشان می‌دهد. از آنجا که شعاع یون فلوراید (۱/۳۲ Aº) از شعاع یون هیدروکسید (۱/۶۸ Aº) کمتر است[۱۴،۱۳]، با جایگزین شدن OH^- توسط فلوراید فاصله صفحات بلوری کاهش و طبق رابطه‌ی براگ (رابطه۲) با ثابت بودن ۸، زاویه‌ی پراش افزایش می‌یابد، در نتیجه انتظار می‌رود الگوی پراش اشعه ایکس فلوئورآپاتیت نسبت به الگوی پراش اشعه ایکس هیدروکسی آپاتیت به سمت زوایای بیشتر شیفت داشته باشد.



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

[Downloaded from jicers.ir on 2026-11-07]

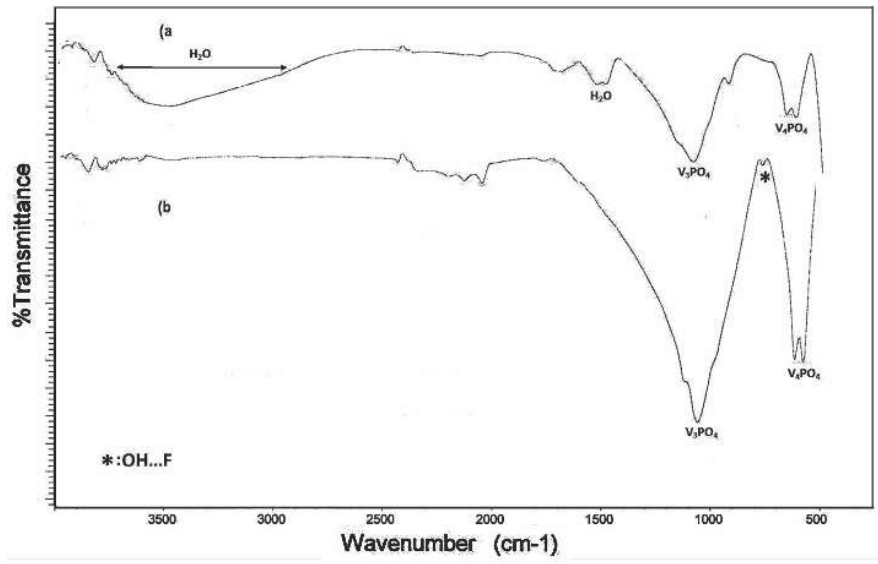
[DOR: 20.1001.1.17353351.1389.6.2.2.8]



شکل ۳- الگوی پراش اشعه X، (a) فلوئورآپاتیت کلسینه شده در دمای ۸۰۰°C به مدت ۳ ساعت (b) فلوئورآپاتیت سنتز شده در دمای اتاق ۲۵°C

۳-۲-آنالیز طیف سنجی مادون قرمز (FTIR)

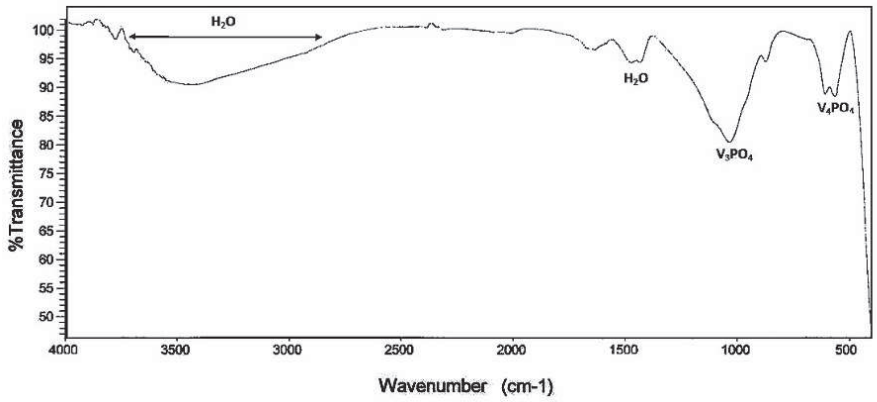
شکل (۵) طیف FTIR فلوئورآپاتیت سنتز شده در دمای اتاق را نشان می‌دهد. باندهای مشخصه برای گروه PO_4^{3-} در $1033/22cm^{-1}$ (v3)، $567/97cm^{-1}$ (v4)، $607/73cm^{-1}$ (v4) دیده می‌شود. باند ضعیف در $1469/12cm^{-1}$ و $2008/10cm^{-1}$ مشخصه‌ی گروه‌های آلاینده‌ی CO_3 که طی سنتز هنگام هم زدن وارد نمونه شده 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 $32/3424cm^{-1}$ (کششی) و باند $1631/60cm^{-1}$ (خمشی) مربوط به جنبش‌های H_2O است که به نظر می‌رسد آب شیمیایی جذبی است. باند $871/57cm^{-1}$ مربوط به گروه HPO_4^{-2} است. باندهای $3691/96cm^{-1}$ و $377/69cm^{-1}$ مربوط به ارتعاشات کششی O...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[۸-۱۸،۱۴،۱۲،۹].



شکل ۴- طیف a FTIR) فلوئورآپاتیت سنتز شده در دمای اتاق، b) فلوئورآپاتیت کلسینه شده در دمای ۸۰۰ °C به مدت ۳ ساعت

[Downloaded from jicers.ir on 2026-11-07]

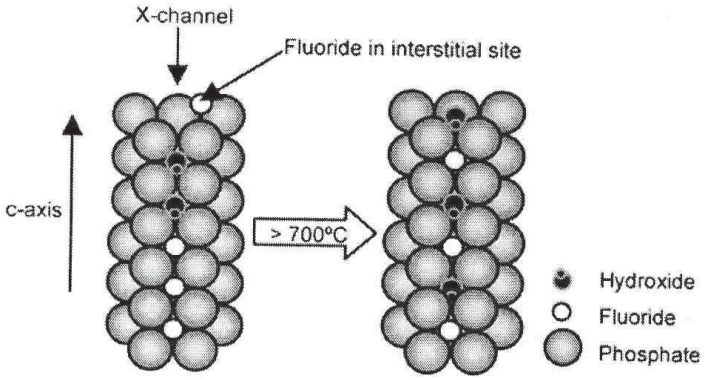
[DOR: 20.1001.1.17353351.1389.6.2.2.8]



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

همان‌طور که در شکل(۴) مشاهده می‌شود، با کلسینه کردن پودر فلوئورآپاتیت در دمای ۸۰۰°C به مدت ۳ ساعت، شدت باندهای PO_4^{3-} مشخصه‌ی ساختار آپاتیت اولیه نمونه‌ها با حرارت افزایش می‌یابدکه می‌تواند نشانه‌ی تشکیل بیشتر ساختار در تأیید نتایج الگوهای پراش اشعه‌ی X این ماده باشد. حذف پیک پهن آب و پیک $1469/12cm^{-1}$ در نمونه‌ی کلسینه شده نشانه‌ی ترک آب شیمیایی شبکه در این دما است. حضور باندهای $2007/03cm^{-1}$ و $2086/50cm^{-1}$ در نمونه‌ی کلسینه شده حاکی از بین نرفتن گروه‌های کربناتی با انجام عملیات حرارتی است. باندهای حدود $3700cm^{-1}$ حضور ارتعاشات کششی گروه‌های OH در هر دو نمونه را نشان می‌دهد این باندها نشانگر عدم جانشینی کامل OH^- با F^- است و به نظر می‌رسد ماده‌ی حاصل FHAp می‌باشد. با توجه به تحقیقات انجام شده حتی با انتخاب میزانF 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 می‌رسد با انجام کلسیناسیون در دمای ۸۰۰°C، باند مربوط به باند HPO_4^{-2} نیز از بین می‌رود. حضور باند $747cm^{-1}$ مربوط به پیوند OH...F در نمونه‌ی کلسینه شده و عدم حضور آن در نمونه‌ی سنتز شده در دمای اتاق نشان از افزایش جایگزینی فلوئور در ساختار با انجام عملیات حرارتی دارد.



شکل ۶- مدل تغییرات موقعیت یون‌های هیدروکسید و فلوراید حین حرارت دادن در ساختار فلوئوروهیدروکسی آپاتیت[8].

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

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

[Downloaded from jicers.ir on 2026-11-07]

[DOR: 20.1001.1.17353351.1389.6.2.2.8]

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 $6۳۱cm^{-1}$ و همچنین در باندهای اضافی در ناحیه $۷۵۰-6۳۰cm^{-1}$ 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 $6۳۰cm^{-1}$ به $۷۴۷cm^{-1}$ با افزایش جایگزینی F^- می‌باشد. در حضور مقادیر زیاد فلواید، 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 $۷۴۷cm^{-1}$ می‌شود.

با توجه به توضیحات Baumer و همکارانش موقعیت، تعداد و جذب‌های نسبی باندهای کششی OH در ناحیه $۸۰۰-6۰۰cm^{-1}$ 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]

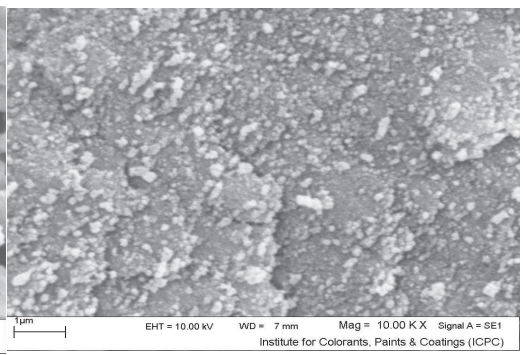
Sample	HF/HL[a] abs	%F[b] $OH_{stretch}$	%F[c] OH_{libr}	%F[d] found
calc-Hap	–	0	0	0
calc-FHAp1	0.881	10–20	19	18
calc-FHAp2	0.528	20–25	31	26
calc-FHAp3	0.096	50–75	50	58
calc-FHAp4	0.035	50–75	76	72
calc-FHAp5	0.034	50–75	76	73

[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

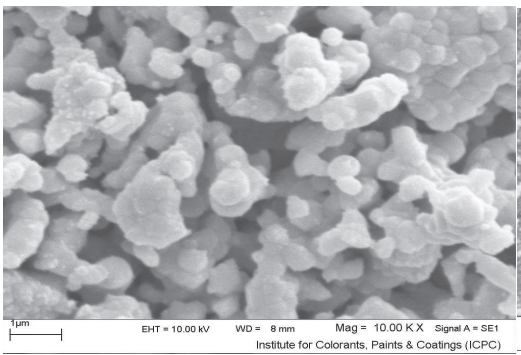
با توجه به شکل (۵) نسبت جذب باند $۷۴۷cm^{-1}$ به $6۳۷cm^{-1}$ به دست آمد که حدود ۰/۰۳۲ بود که در مقایسه با جدول (۱) به نظر می‌رسد میزان فلوراید موجود در نمونه ۷۶٪ می‌باشد.

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

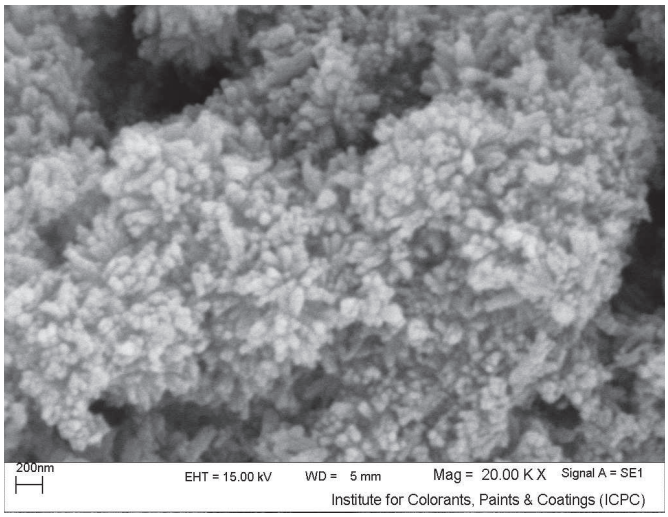


شکل ۸- تصویر SEM فلوئورآپاتیت کلسینه شده در دمای ۸۰۰°C به مدت ۳ ساعت با بزرگنمایی 10000X

[Downloaded from jicers.ir on 2026-11-07]

[DOR: 20.1001.1.17353351.1389.6.2.2.8]

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 $800^{\circ}C$ 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 ۳/۴۰ نانومتر می‌باشد که آگلومره شدن ذرات را نشان می‌دهد.



شکل ۹- تصویر SEM فلوئورآپاتیت سنتز شده به روش هیدرو ترمال با فشار ۱۵/۸bar 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 ۱۵/۸ بار به مدت ۸ ساعت، دمای خشک کردن ۶۰ درجه سانتی‌گراد، pH=۷ و Ca/P=۱/۶۷ 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.

٤- نتیجه گیری

۱- مورفولورژی پودر فلوئورآپاتیت سنتز شده به روش شیمیایی کروی واندازه ذرات آن در حد نانو بود.

۲- پس از کلسینه کردن پودر فلوئورآپاتیت سنتز شده در دمای $800^{\circ}C$ 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 $800^{\circ}C$ به مدت ۳ ساعت، میزان جایگزینی فلوئور در ساختار افزایش می‌یابد.

۴- مقایسه مورفولورژی پودر فلوئورآپاتیت کلسینه شده در این پژوهش با پودری که از روش هیدروترمال با مواد اولیه یکسان به دست آمده است، حاکی از ریزتربودن 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 هشجین، "سنتز و مشخصه یابی نانو پودرهای کلسیم فسفات دو فازی به کمک مایکروویو"، پایان‌نامه کارشناسی ارشد مهندسی پزشکی (بیومتریال) دانشگاه صنعتی امیرکبیر، ۱۳۸۷.

[Downloaded from jicers.ir on 2026-11-07]

[DOR: 20.1001.1.17353351.1389.6.2.2.8]

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 هشجین، " تأثیر روش سنتز پودر بر ریزساختار و خواص هیدروکسی‌آپاتیت"، پایان نامه دکتری 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 فلوئورآپاتیت تولید شده به روش سل- ژل"، دوازدهمین کنگره سالانه‌ی انجمن مهندسین 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 hyroxy –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.

[Downloaded from jicers.ir on 2026-11-07]

[DOR: 20.1001.1.17353351.1389.6.2.2.8]