

## تأثیر عملیات پخت بر پاسخ ترمولومینسانس هیدروکسی اپتایت نانو ساختار فراهم شده به روش هیدرولیز از دیدگاه دزیمتری

مصطفی شفائی<sup>۱</sup>، فرهود ضیائی<sup>۲\*</sup>، داریوش سرداری<sup>۱</sup> و مجید مجتهدزاده لاریجانی<sup>۲</sup>

<sup>۱</sup> گروه مهندسی پرتو پزشکی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات تهران، تهران، ایران

<sup>۲</sup> پژوهشکده کاربرد پرتوها، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی ایران، تهران، ایران

\* تهران، سازمان انرژی اتمی ایران، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، پژوهشکده کاربرد پرتوها، صندوق پستی: ۱۱۳۶۵-۳۴۸۶

پست الکترونیکی: fziaie@aeoi.org.ir

### چکیده

در این مطالعه، نمونه‌های خالص هیدروکسی اپتایت نانو ساختار با استفاده از روش هیدرولیز فراهم شد. سپس نمونه‌های پودری شکل در دماهای مختلف  $500^{\circ}\text{C}$ ،  $700^{\circ}\text{C}$  و  $900^{\circ}\text{C}$  تحت عملیات پخت قرار گرفت. برای بررسی ساختاری و مولکولی ماده از دستگاه‌های XRD و FTIR استفاده شد. مقایسه منحنی‌های درخشش نمونه‌ها نشان داد که نمونه پخت شده در دمای  $900^{\circ}\text{C}$  دارای بیشترین شدت و حساسیت در پاسخ ترمولومینسانس است. پاسخ دز این نمونه در گستره  $25\text{Gy}$  تا  $1\text{kGy}$  خطی است. دیگر خصوصیات دزیمتری مانند تابع دز-پاسخ، محوشدگی و تکرارپذیری نتایج نیز مورد ارزیابی قرار گرفت. به منظور حذف خطای ناشی از محوشدگی سریع پاسخ ترمولومینسانس نمونه‌ها از روش تابکاری پس از تابش دهی استفاده شد. نتایج این پژوهش نشان داد که هیدروکسی اپتایت نانو ساختار پخت شده در دمای  $900^{\circ}\text{C}$  را می‌توان به منظور دزیمتری میدان‌های گاما استفاده کرد.

کلیدواژگان: ترمولومینسانس، هیدروکسی اپتایت، هیدرولیز، دزیمتری، عملیات پخت.

### ۱. مقدمه

بدین منظور از ماده هیدروکسی اپتایت (HAP) دارای فرمول استوکیومتری  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  و ساختار کریستالوگرافی معین هگزاگونال یا مونوکلینیک استفاده شده است. هیدروکسی اپتایت (HAP) از مهم‌ترین ترکیبات کلسیم فسفات بوده و ۹۵-۹۷ درصد مینای دندان و ۷۰-۷۵ درصد استخوان دندان و ۶۰-۷۰ درصد استخوان‌های بدن را تشکیل می‌دهد. این ماده دارای سابقه استفاده طولانی در دزیمتری به روش تشدید پارامغناطیسی الکترون (EPR) است [۱-۶].

در پژوهش حاضر، به منظور گسترش و توسعه استفاده از این ماده به عنوان دزیمتر ترمولومینسانس، نمونه‌های نانو ساختار مختلف آن با استفاده از روش هیدرولیز ساخته شده و در دزهای مختلف تابش دهی شدند. سپس توسط دستگاه TLD

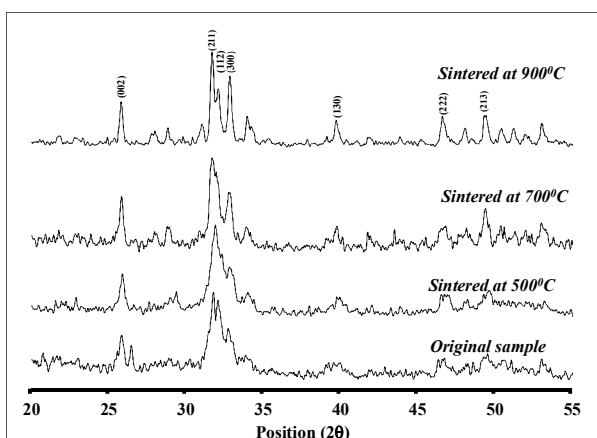
ترمولومینسانس روش مفیدی است که به طور وسیع برای دزیمتری تابش‌های یون‌ساز مورد استفاده قرار می‌گیرد. در حال حاضر، دزیمترهای ترمولومینسانس مورد استفاده از مواد غیر آلی ساخته می‌شوند [۱ و ۲]. از مهم‌ترین این مواد می‌توان به  $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ ،  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ،  $\text{CaF}_2$ ،  $\text{LiF}:\text{Mg,Cu,P}$ ،  $\text{LiF}:\text{Mg,Ti}$  اشاره کرد. تمام مواد نام برده در اندازه‌های میکروبولوری هستند. با وجود این، استفاده از ذرات بسیار ریز مانند مواد نانو ساختار نیز امکان پذیر شده که خواص مهمی مانند حساسیت و سطح اشباع بالا در دزهای بسیار زیاد دارند [۳]. پدیده ترمولومینسانس در مواد بسیاری دیده می‌شود، ولی تنها برخی از این مواد برای دزیمتری می‌توانند استفاده شوند.

نمونه‌های پرتودهی شده، دستگاه TLD Reader مدل ۷۱۰۲ ساخت ایران با آهنگ  $5^{\circ}\text{C}/\text{s}$  مورد استفاده قرار گرفت. تمام نتایج عددی در این پژوهش، میانگین چهار اندازه‌گیری است.

### ۳. نتایج و بحث

#### مشخصه‌یابی نانوذرات HAP

شکل (۱) الگوی پراش نمونه ساخته شده و پخت شده در دماهای  $500^{\circ}\text{C}$ ،  $700^{\circ}\text{C}$  و  $900^{\circ}\text{C}$  را نمایش می‌دهد. قله‌های پهن مشاهده شده در این طیف، بیانگر طبیعت نانو ساختاری ماده ساخته شده است [۸].



شکل ۱: الگوی XRD نمونه‌های پخت شده در دماهای مختلف در مقایسه با نمونه اولیه

این طیف مطابق کارت استاندارد ICDD no. 00-024-0033

مربوط به HAP و دارای ساختار هگزاگونال است. از شکل چنان برمی‌آید که با افزایش دمای پخت، درجه بلورینگی افزایش یافته و خطوط طیف XRD باریک‌تر شده و میانگین اندازه ذرات افزایش می‌یابد. همچنین، پهنای قله‌های XRD کاهش یافته و تعداد آن‌ها نیز کاهش می‌یابد. این امر نشان‌دهنده افزایش فاز بلوری ماده و همچنین خلوص بیشتر و تک‌فازی شدن ماده در دماهای بالاتر است [۹]. اندازه ذرات با استفاده از رابطه شرر قابل تخمین است که به ترتیب، برای دماهای  $500^{\circ}\text{C}$ ،  $700^{\circ}\text{C}$  و  $900^{\circ}\text{C}$  برابر با ۲۶، ۳۰ و ۳۳ نانومتر محاسبه شده است. طیف FTIR پودرهای تهیه شده در دماهای متفاوت در شکل (۲) نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل‌ها دیده می‌شود، باندهای ماوردن قرمز در  $1416\text{cm}^{-1}$  و  $1463\text{cm}^{-1}$  مربوط به گروه  $\text{CO}_3^{2-}$  بوده

پاسخ ترمولومینسانس آن‌ها تعیین شد. خصوصیات دزیمتری این ماده مانند تابع دزپاسخ، محوشدگی و تکرارپذیری نتایج نیز مورد پژوهش قرار گرفت.

### ۲. مواد و روش‌ها

#### ۱.۲. تهیه نمونه

این ماده به روش‌های گوناگونی ساخته می‌شود که هریک مزایا و معایبی دارند. یکی از موارد مورد توجه، وجود عامل کربنات در محصول پایانی است که می‌تواند به علت حضور مواد اولیه با عامل کربنات در واکنش [۷]، یا گاز  $\text{CO}_2$  موجود در هوا باشد که می‌تواند در حین ساخت، وارد ساختار ماده شود. برای تهیه هیدروکسی اپتایت خالص،  $(\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}, \text{DCPD})$  و  $(\text{Ca}(\text{OH})_2)$  با نسبت‌های Ca/P برابر با ۱/۶۷ با یکدیگر مخلوط شد. سپس مخلوط حاصل در داخل ۵۰۰ میلی‌لیتر سود ۲/۵ مولار (PH=13) ریخته شد و به مدت یک ساعت در دمای  $75^{\circ}\text{C}$  توسط همزن سرعت بالا مخلوط گردید. پس از هیدرولیز، واکنش با سردسازی در آب و یخ خاتمه یافت. توده‌های تولید شده توسط آب مقطر ۵ بار شسته شد. محصول تهیه شده در دمای  $60^{\circ}\text{C}$  به مدت ۲۴ ساعت خشک گردید و برای استفاده آسیاب شد. سپس عملیات پخت در دمای  $500^{\circ}\text{C}$ ،  $700^{\circ}\text{C}$  و  $900^{\circ}\text{C}$  به مدت ۴ ساعت در داخل کوره صورت گرفت.

#### ۲.۲. مشخصه‌یابی

مشخصه‌یابی ساختاری نمونه‌های مختلف با استفاده از دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD) مدل STOE STADI-MP انجام پذیرفت. همچنین از طیف‌سنج مادون قرمز مدل Tensor27، ساخت شرکت Bruker آلمان، برای تعیین باندهای مولکولی در نمونه‌های تهیه شده استفاده شد. نمونه‌های پس از انجام عملیات بازپخت<sup>۱</sup> در دمای  $500^{\circ}\text{C}$  در داخل کوره، وزن شده و در بسته‌بندی مناسب، برای پرتودهی آماده شد.

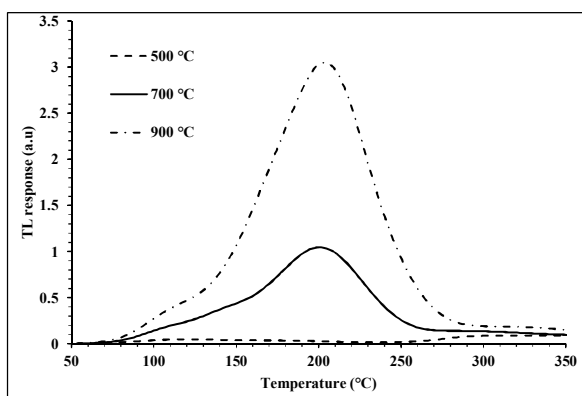
#### ۳.۲. پرتودهی و خوانش نمونه‌ها

پرتودهی توسط چشمه  $^{60}\text{Co}$  صورت گرفت. برای خوانش

در مواد سرامیکی است [۱۱]. در تمامی طیف‌های FTIR، باندهای مربوط به گروه‌های فسفات و هیدروکسیل در هیدروکسی اپتایت دیده می‌شود. آنالیز FTIR نشان می‌دهد که هیدروکسی اپتایت تهیه شده از روش هیدرولیز با موفقیت به دست آمده است و میزان اندک گروه کربنات در طیف، از طریق هوا وارد ساختار ماده شده است.

### پاسخ ترمولومینسانس

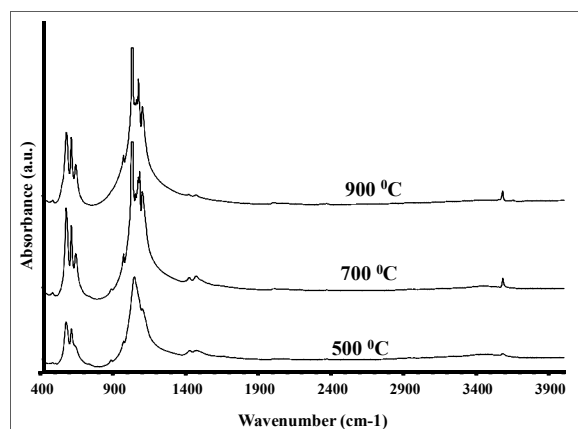
شکل (۳) منحنی درخشش ترمولومینسانس نمونه‌های پخت شده در دماهای مختلف را نشان می‌دهد. با افزایش دمای پخت، شدت منحنی درخشش افزایش یافته و حتی با افزایش دما از ۵۰۰°C به ۷۰۰°C شکل طیف تغییر پیدا کرده است. در این شکل، منحنی درخشش دارای یک قله مشخص در حوالی ۲۰۰°C است که مختص نمونه‌های پخت شده در دماهای ۷۰۰°C و ۹۰۰°C است.



شکل ۳: منحنی درخشش نانوذرات پخت شده در دماهای مختلف (دز ۲۰۰ گری)

منحنی پاسخ دز برای نانوذرات پخت شده در دماهای مختلف در شکل (۴) نشان داده شده است. همان‌گونه که در شکل نیز مشخص است، پاسخ ترمولومینسانس نانوذرات HAP پخت شده در دمای ۹۰۰°C از دیگر دماها بالاتر بوده و رفتار خطی تری نیز دارد. حساسیت این نمونه ۲ تا ۴ برابر نمونه پخت شده در دمای ۷۰۰°C و ۱۵ تا ۴۰ برابر نمونه پخت شده در دمای ۴۰۰°C است.

که به جای  $PO_4^{3-}$  جانشین شده‌اند [۱۰]. شدت قله‌ها با افزایش دما کاهش یافته و نشان دهنده خروج عامل کربنات از ساختار هیدروکسی اپتایت است. باند  $877\text{cm}^{-1}$  مربوط به  $CO_3^{2-}$  است که در دماهای ۴۰۰°C و ۶۰۰°C دیده می‌شود و با افزایش دما به ۹۰۰°C کاملاً از بین می‌رود. ناحیه پهن مشاهده شده  $3700-3000\text{cm}^{-1}$  در شکل (۳) مربوط به باندهای H-O-H آب در شبکه است. نمونه‌هایی که در دمای پایین تر قرار گرفته‌اند، شدت جذب بیشتری را در این ناحیه از خود نشان می‌دهند که بیانگر میزان بیشتر مولکول‌های آب در آن است. باند مشاهده شده در حوالی  $3440\text{cm}^{-1}$  ناشی از آب جذب شده در ماده با قله  $3572\text{cm}^{-1}$  ناشی از OH ساختاری هم‌پوشانی کرده است که در دمای بالاتر کاملاً نمایان می‌شود. همچنین باند (خمشی) مربوط به OH ساختاری هیدروکسی اپتایت در حوالی  $633\text{cm}^{-1}$  اتفاق می‌افتد. این قله‌ها برای نمونه پخت شده در دمای ۴۰۰°C به صورت شانه‌ای در شکل دیده می‌شود که با افزایش دما به تدریج عمیق‌تر شده و به صورت یک قله مشخص در دمای پخت ۸۰۰°C نمایان می‌شود (شکل ۲).



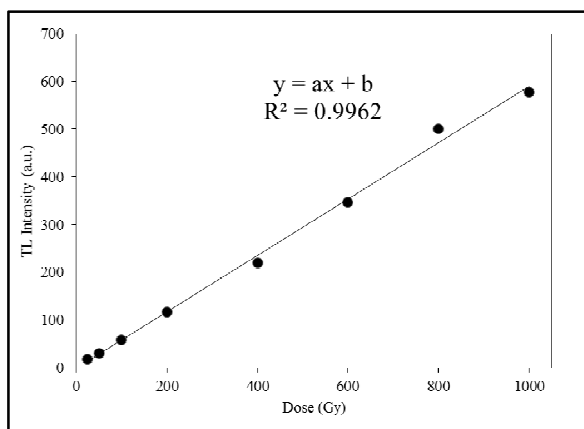
شکل ۲: طیف جذبی FTIR نانوذرات HAP پخت شده در دماهای مختلف

این ارزیابی همچنین نشان دهنده بلورینگی خوب مواد پخت شده در دمای بالاتر است. بنا به گزارش‌های موجود، باند IR در  $632\text{cm}^{-1}$  در کربن اپتایت (CHAp) دیده نمی‌شود [۱۰]. بنابراین، نمونه‌های پخت شده در دمای ۹۰۰°C که دارای یک قله مشخص در این ناحیه است، نمی‌تواند کربن اپتایت باشد. همچنین، دو باند IR با شدت کم در حوالی  $2330\text{cm}^{-1}$  و  $2360\text{cm}^{-1}$  مشاهده شده که مربوط به گاز دی‌اکسید کربن حل‌شده

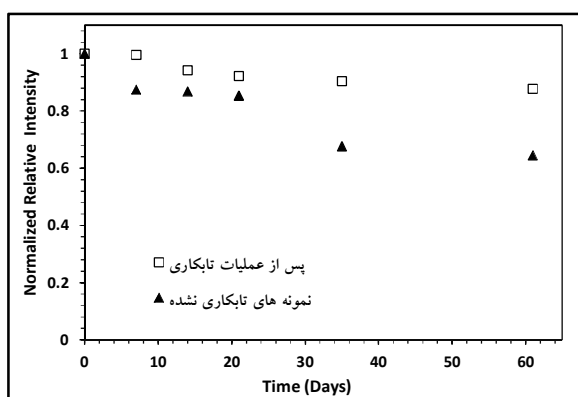
نمونه‌ها بهره‌گیری شد [۱۲]. این روش شامل حرارت‌دهی در داخل آون در دمای ۶۰°C به مدت یک ساعت است.

شکل (۶) منحنی پاسخ دز نانوذرات HAP-۹۰۰ را پس از اعمال تابکاری، به‌ازای دزهای مختلف نشان می‌دهد. همان‌طور که از این نمودار نیز برمی‌آید، پاسخ دز نمونه‌ها در محدوده ۲۵ گری تا ۱ کیلوگری خطی است.

تغییرات پاسخ ترمولومینسانس نمونه‌های HAP-۹۰۰ قبل و پس از اعمال تابکاری با گذشت زمان در شکل (۷) مقایسه شده است. شدت نسبی نمونه‌های تابکاری‌شده پس از تابش‌دهی در مقایسه با نمونه‌های اولیه، در بازه ۶۰ روزه به‌ترتیب در حدود ۱۲٪ و ۳۵٪ کاهش را از خود نشان می‌دهد.

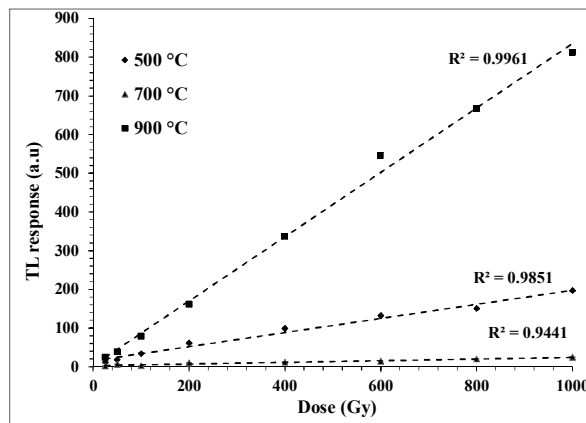


شکل ۶: نمودار دزپاسخ نانوذرات HAP-۹۰۰ تابکاری‌شده پس از تابش



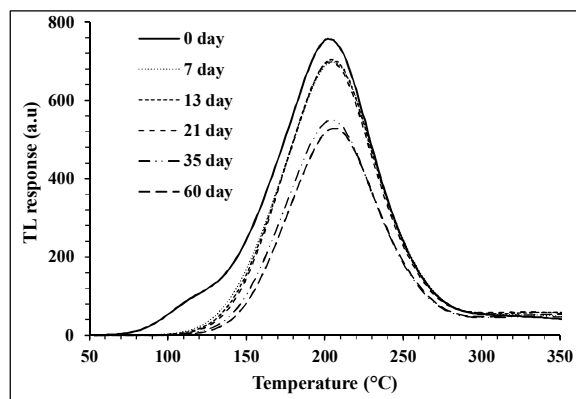
شکل ۷: نمودار محوشدگی پاسخ ترمولومینسانس HAP-۹۰۰ پرتودهی‌شده در دز ۱۰۰ Gy و تابکاری‌شده در مقایسه با نمونه‌های تابکاری‌نشده

نتایج آزمون تکرارپذیری نمونه‌های HAP-۹۰۰ پس از تابکاری در جدول (۱) نشان داده شده است. چنان‌که ملاحظه



شکل ۴: منحنی پاسخ دز نانوذرات HAP پخت‌شده در دماهای مختلف

شکل (۵) منحنی درخشش پاسخ ترمولومینسانس نانوذرات HAP-۹۰۰ پس از گذشت زمان‌های مختلف تا ۶۰ روز را نشان می‌دهد. از آنجایی که پایداری پاسخ ترمولومینسانس با گذشت زمان، یکی از خصوصیات لازم برای دزیترهای ترمولومینسانس است، نمونه‌ها پس از تابش‌دهی در فضای تاریک به دور از هر گونه نوری نگهداری شده است.



شکل ۵: منحنی درخشش نانوذرات HAP-۹۰۰ پرتودهی‌شده در دز ۱۰۰ Gy، پس از گذشت زمان

همان‌گونه که از شکل پیداست، دام‌های کم‌عمق در دماهای پایین به سرعت محو می‌شوند و شانه مشاهده‌شده در ۱۰۰°C در روز پرتودهی، پس از گذشت یک هفته به سرعت محو می‌گردد و از طرفی، منحنی ۳۵ و ۶۰ روزه نیز با یکدیگر اختلاف اندکی دارند. این امر ما را بر این داشت تا از روش تابکاری پس از تابش‌دهی برای محوشدگی به‌صورت کنترل‌شده استفاده کنیم. در پژوهش‌های گذشته در زمینه دزیتری به روش EPR، از روش مشابهی برای پایداری پاسخ

ترمولومینسانس است و در گستره ۲۵Gy تا ۱kGy پاسخ دز آن خطی است.

منحنی درخشش نانوذرات دارای یک قله مشخص در حوالی ۲۰۰°C و یک شانه در اطراف ۱۰۰°C است. مطالعات پایداری پاسخ ترمولومینسانس نشان داد که به منظور استفاده از این ماده در دزیمتری، می بایست خطاهای ناشی از اثر محوشدگی سریع دام های کم عمق دماهای پایین را به سرعت از بین ببریم. استفاده از روش بازپخت پس از پرتو دهی به مدت یک ساعت در دمای ۶۰°C پایداری مناسبی را در پاسخ ترمولومینسانس نمونه ها، در گستره زمانی مناسب فراهم آورد. از آنجایی که هیدروکسی اپتایت جزء اصلی تشکیل دهنده استخوان است، می توان از این ماده به عنوان ماده ای معادل بافت در دزیمتری پزشکی یا سایر موارد بهره گیری کرد.

می شود، پاسخ میانگین نمونه های اشاره شده پس از ۷ بار طی چرخه بازپخت، تابش دهی، خوانش و تابکاری، در این جدول درج و میانگینی در حدود  $\pm 4\%$  برای آن برآورد شده است.

جدول ۱: نتایج آزمون تکرارپذیری پاسخ ترمولومینسانس HAP-۹۰۰ پس از هفت بار طی چرخه بازپخت، تابش دهی، خوانش و تابکاری

تعداد چرخه های طی شده	پاسخ میانگین	انحراف از معیار
۱	۱۲۰	۳
۲	۱۲۲	۴
۳	۱۱۶	۴
۴	۱۱۷	۴
۵	۱۱۷	۲
۶	۱۱۴	۶
۷	۱۲۱	۴

#### ۴. نتیجه گیری

مطالعات صورت گرفته نشان داد که نمونه های پخت شده در دمای ۹۰۰°C دارای بیشترین شدت و حساسیت در پاسخ

#### ۵. مراجع

- [1] J. Azorín, C. Furetta, and A. Scacco, "Preparation and properties of thermoluminescent materials", *physica status solidi (a)*, vol. 138, no. 1, pp. 9–46, 1993.
- [2] U. Madhusoodanan, M. T. Jose, and A. R. Lakshmanan, "Development of BaSO<sub>4</sub>:Eu thermoluminescence phosphor", *Proceedings of the 8th International Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation (LUMDETR 2012)*, vol. 30, no. 1, pp. 65–72, 1999.
- [3] M. Zahedifar, E. Sadeghi, M. R. Mozdianfard, and E. Habibi, "Synthesis, characteristics and thermoluminescent dosimetry features of  $\gamma$ -irradiated Ce doped CaF<sub>2</sub> nanophosphor", (eng), *ApplRadiatIsot*, vol. 78, pp. 125–131, 2013.
- [4] P. Fattibene and F. Callens, "EPR dosimetry with tooth enamel: a review", *Applied Radiation and Isotopes*, vol. 68, no. 11, pp. 2033–2116, 2010.
- [5] F. Ziaie, N. Hajiloo, and R. Amraei, "Comparison of Synthesized Micro-and Nanostructure Hydroxyapatite for EPR Dosimetry", *BioNanoScience*, vol. 2, no. 2, pp. 104–107, 2012.
- [6] N. Hajiloo, F. Ziaie, and S. I. Mehtieva, "Gamma-irradiated EPR response of nano-structure hydroxyapatite synthesised via hydrolysis method", *Radiation Protection Dosimetry*, vol. 148, no. 4, pp. 487–491, 2012.
- [7] W.-J. Shih, Y.-F. Chen, M.-C. Wang, and M.-H. Hon, "Crystal growth and morphology of the nano-sized hydroxyapatite powders synthesized from CaHPO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O and CaCO<sub>3</sub> by hydrolysis method", *Journal of Crystal Growth*, vol. 270, no. 1–2, pp. 211–218, 2004.
- [8] A. Ślósarczyk, Z. Paszkiewicz, and C. Paluszkiwicz, "FTIR and XRD evaluation of carbonated hydroxyapatite powders synthesized by wet methods", *Journal of Molecular Structure*, vol. 744, pp. 657–661, 2005.
- [9] V. Ponnusamy, V. Ramasamy, and M. Dheenathayalu, "Kinetics of thermoluminescent calcite", *Indian Journal of Pure and Applied Physics*, vol. 41, no. 8, pp. 621–626, <http://nopr.niscair.res.in/handle/123456789/25220>, 2003.
- [10] J. Barralet, S. Best, and W. Bonfield, "Carbonate substitution in precipitated hydroxyapatite: an investigation into the effects of reaction temperature and bicarbonate ion concentration", *Journal of Biomedical Materials Research*, vol. 41, no. 1, pp. 79–86, 1998.

- [11] N. R. Panda, B. S. Acharya, Singh, Th. Basanta, and R. K. Gartia, "Thermoluminescence and decay studies on cerium doped ZnO nanoparticles", *Materials Letters*, vol. 95, no. 0, pp. 205–208, 2013.
- [12] F. Ziaie, N. Hajiloo, H. Fathollahi, and S. I.

Mehtieva, "Bone powder as EPR dosimetry system for electron and gamma radiation", [http://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig\\_q=RN:41090217](http://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig_q=RN:41090217), 2009.