

مطالعه اثر کربن بر پاسخ EPR نمونه هیدروکسی اپتایت سنتز شده به روش شیمیایی تحت تابش پرتوهای گاما

عباس نوری^۱، فرهود ضیائی^{۲*} و مصطفی شفائی^۳

^۱دانشکده فیزیک، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تفت، تفت، ایران.

^۲پژوهشکده کاربرد پرتوها، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، تهران، ایران.

^۳دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات، باشگاه پژوهشگران جوان و نخبگان، تهران، ایران.

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

پست الکترونیکی: fziaie@aeoi.org.ir

چکیده

اثر کربن دار کردن به روش جانشینی گروه عاملی کربنات (CO_3^{2-}) در ترکیب شیمیایی مواد اولیه سازنده HAP بر پاسخ EPR ماده هیدروکسی اپتایت از دیدگاه دزیمتری بررسی شده است. ابتدا نانو پودر هیدروکسی اپتایت مصنوعی به روش رسوب‌دهی شیمیایی با جایگزینی بنیاد کربنات (CO_3^{2-}) در جایگاه گروه عاملی فسفات (PO_4^{3-}) در ساختار هیدروکسی اپتایت استیکومتری $(\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2)$ تولید شد. مشخصه‌یابی HAP به وسیله‌ی ابزارها و آزمون‌های XRD و FTIR انجام شد. سپس نمونه‌ها تحت پرتوهای گامای حاصل از چشمه‌ی کبالت ۶۰ با دزهای ۱.۵، ۲.۰، ۳.۰، ۴.۰، ۵.۰، ۶.۰ کیلوگری پرتوهای گردیده و پاسخ EPR مربوط به نمونه‌های پرتو دیده در دمای اتاق و در مجاورت هوا اندازه‌گیری شد. پاسخ EPR به صورت خارج قسمت ارتفاع قله تا قله سیگنال EPR به جرم هر کدام از نمونه‌ها محاسبه و نتایج مقایسه گردید. نتایج به دست آمده از این بررسی نشان می‌دهد که افزایش کربن در ساختار هیدروکسی اپتایت باعث افزایش پاسخ EPR آن شده و در دز جذبی بالاتری به اشباع می‌رسد.

کلیدواژگان: دزیمتری به روش EPR، هیدروکسی اپتایت، رادیکال آزاد.

$m = -1/2$ شده و باعث جذب تشدید باریکه مایکروویو تابنده

در دستگاه EPR می‌گردد. در واقع روش EPR به عنوان یک روش غیرمخرب در آنالیز رادیکال‌های آزاد تلقی می‌شود. با استفاده از دستگاه طیف‌سنجی EPR می‌توان میزان رادیکال‌های آزادی که در اثر پرتوگیری در ماده تحت تابش ایجاد شده را اندازه‌گیری نمود که معیاری برای دز جذبی به شمار می‌رود. ارجحیت این روش به عنوان ابزاری جهت کنترل پرتودیدگی مواد (به‌ویژه مواد غذایی) در حساسیت و دقت بالای این روش

۱. مقدمه

روش طیف‌سنجی تشدید پارامغناطیسی الکترون (EPR^1) براساس آشکارسازی گونه‌های پارامغناطیس مواد یا به عبارتی مراکز پارامغناطیس رادیکال‌های آزاد پایه‌گذاری شده است. یک میدان الکترومغناطیسی قوی خارجی موجب ایجاد اختلاف انرژی ما بین اسپین الکترونها با ممان مغناطیسی $m = +1/2$ و

است که مینای دندان به عنوان یک آشکارساز در داخل بدن انسان شناخته شده است. همانگونه که قبلاً اشاره شد، اهمیت مینای دندان در دزیمتری، به دلیل مقدار زیاد هیدروکسی اپتایت موجود در آن است [۱۲].

در این تحقیق اثر میزان کربن روی پاسخ EPR نمونه هیدروکسی اپتایت سنتز شده به روش شیمیایی تحت تابش پرتوهای گاما مورد بررسی و مقایسه قرار گرفت.

۲. مواد و روش ها

۱.۲. تهیه نمونه به روش شیمیایی

در این مطالعه با استفاده از یک روش شیمیایی هیدروکسی اپتایتی که در ساختارش عامل کربنات وجود دارد ساخته شد. در ابتدا مقدار مشخصی از کلرید کلسیم (CaCl_2) پس از توزین در هفت بالون مجزا ریخته شد. سپس اسید فسفریک با رعایت نسبت مولی $\text{Ca/P} = 1/66$ نسبت کلسیم به فسفات در هیدروکسی اپتایت بیولوژیکی است) به آرامی به هریک از بالونها اضافه شد. همگن سازی خمیر شفاف تولید شده در حین افزودن اسید فسفریک توسط استیرر و به دلیل تولید بخارات سمی، زیر هود انجام گرفت. پس از سی دقیقه همگن سازی، ۵۰ ml اسید استیک ۰/۵ مولار جهت تسریع واکنش در طی پنج دقیقه به هر یک از هفت بالون اضافه شد. سپس محلول شفاف به دست آمده، در هر ظرف با ۷ مقدار مختلف کربنات سدیم (Na_2CO_3) که در آنها نسبت $\text{CO}_3^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$ به ترتیب برابر صفر، ۱، ۳، ۵، ۶/۷، ۸ و ۱۰ در نظر گرفته شده بود با سرعت ۱ gr/min به طریقی که منجر به رسوب دهی نگردد اضافه گردید. محلول حاصل در ضمن اضافه کردن کربنات سدیم مرتباً با استفاده از همزن مغناطیسی به هم زده شد تا نهایتاً کل ماده افزوده به آن حل شد. سپس سود (NaOH) ۲ مولار توسط بورت، قطره قطره به محلول اضافه گردید، تا در PH=۹ بازی ذرات معلق در محلول ظاهر شدند. این ذرات با استفاده از

نهفته است [۱]. در میان دیگر کاربردها از این روش در دزیمتری میدان پرتو نیز می توان استفاده نمود [۲-۵]. تاکنون مطالعات بسیاری در زمینه ی طیفسنجی EPR در مورد مراکز پارامغناطیس پایدار که توسط پرتوهای یونیزان در بافت های معدنی تولید می شود انجام و وابستگی آنها نیز به دژ جذبی پرتو مورد بررسی قرار گرفته است. در این میان مقالاتی نیز پیرامون طبیعت سیگنال EPR ناحیه ی بلورین موجود در بخش معدنی استخوان و نیز مینای دندان توسط دیگر پژوهشگران منتشر گردیده است زیرا بخش معدنی و اعظم استخوان و مینای دندان از ماده سرامیکی هیدروکسی اپتایت تشکیل گردیده است.

هیدروکسی اپتایت HAP از مهم ترین ترکیبات کلسیم فسفات بوده و ۹۷-۹۵ درصد مینای دندان و ۷۵-۷۰ درصد استخوان دندان و ۷۰-۶۰ درصد استخوان های بدن را در بر گرفته است. این ماده در حالت ایده آل دارای ساختمانی هگزاگونال بوده و تشکیل دهنده بخش غیر آلی استخوان است و سطح کاشتنی را به اجزای غیر آلی بافت پیوند می دهد. هیدروکسی اپتایت یک ماده زیست فعال است که با بافت واکنش شیمیایی انجام می دهد اما این واکنشها فقط در سطح آن انجام می شوند [۶-۱۰]. در طی روند معدنی شدن هیدروکسی اپتایت بیولوژیکی، یون های کربنات در شبکه بلوری شرکت می کنند و جایگزین یون های فسفات و هیدروکسیل می شوند. با جذب انرژی یونش توسط کریستال هیدروکسی اپتایت، یونهای کربنات آزاد را به دام می اندازند و مراکز رادیکال های آزاد تشکیل می شوند. رادیکال های کربنات فوق العاده پایدارند به طوری که زمان بقای آنها در دمای 25°C حدود 10^7 سال محاسبه شده است. رادیکال های کربنات توسط بازه وسیعی از تابش های یون ساز مانند پرتوهای ایکس، بتا، آلفا و پروتون و یونهای سنگین ایجاد می شوند [۱۱]. بیش از سه دهه

روسیه و موجود در پژوهشکده کاربرد پرتوها با آهنگ دژ 0.26 Gy/S با دقت حدود ۳٪ در بازه $1-80 \text{ kGy}$ پرتودهی شدند.

۴.۲. اندازه‌گیری توسط دستگاه EPR

نمونه‌ها در لوله‌های کوارتز (با قطر 8 mm) ویژه سیستم اندازه‌گیری EPR قرار گرفت. اندازه‌گیری EPR توسط دستگاه EMS-104 از نوع x-band (فرکانس میکروویو 9.8 GHz) ساخت شرکت بروکر آلمان انجام پذیرفت. پاسخ سیستم EPR شامل ارتفاع قله تا قله‌ی سیگنال با بیشترین دامنه (مشتق اول طیف جذبی) بوده که به جرم نمونه‌ها نرمالیزه شده است. پارامترهای طیف‌سنجی در این مطالعه عبارتند از دامنه مدولاسیون 0.285 mT ، فرکانس مدولاسیون 10 kHz ، پهنای روبشی $3/0 \text{ mT}$ ، قدرت تفکیک 1.024 ، ثابت زمانی 164 ms ، زمان جاروب 21 s ، بهره‌ی گیرنده 50 dB و تعداد جاروب‌ها برابر ۴.

۳. نتایج و بحث

شکل ۱ (الف) الگوی پراش ایکس حاصل از ماده هیدروکسی اپتایت تهیه شده که در آن نسبت $\text{CO}_3^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$ برابر با صفر است را نشان می‌دهد. تمامی قله‌های موجود در این نمودار از لحاظ موقعیت و شدت تطابق خوبی با نمودار الگوی پراش هیدروکسی اپتایت استاندارد دارد. از مقایسه شکل اشاره شده با شکل‌های ۱ (ب و ج) می‌توان دریافت که افزایش میزان کربن سبب پهن‌تر شدن و کوتاه‌تر شدن ارتفاع قله [۲] شده است. به عبارت دیگر پهنای قله در نصف ارتفاع بیشینه برای قله [۰۰۲] با افزایش میزان کربن افزایش یافته و به دنبال آن میزان بلوری شدن که تابع ارتفاع قله‌هاست کاهش می‌یابد. در نسبت‌های کمتر مقدار کربن، میزان بلورینگی بیشتر است، ولی در

سانتریفوژ با سیکل 5000 دقیقه/دور پس از طی زمان چهل و پنج دقیقه رسوب کرده و جهت جلوگیری از تشکیل بلور فوراً با استفاده از قیف و کاغذ صافی از هم جدا شدند و در کوره در دمای 100°C به مدت بیست و چهار ساعت خشک شدند و پس از شماره‌گذاری برای آنالیز و مشخصه‌یابی آماده شدند.

۲.۲. آنالیز نمونه

در این مرحله برای تعیین ساختار و مورفولوژی هیدروکسی اپتایت تهیه شده از دستگاه XRD مدل X-Ray B.V. Analytical ساخت شرکت فیلیپس برای مشخصه‌یابی بهره‌گیری شد. الگوهای پراش با استفاده از لامپ $\text{CuK}\alpha$ در ولتاژ 40 kV در بازه $10^\circ < 2\theta < 90^\circ$ و سرعت رویشی $0.02^\circ/\text{min}$ به دست آمده است. برای به دست آوردن اندازه ذرات حاصل از فرآیند شیمیایی از رابطه شرر به شکل زیر استفاده شد [۱۳].

$$t = \frac{0.89\lambda}{B \cos\theta} \quad (1)$$

در این رابطه، t اندازه دانه کریستالی، λ طول موج مورد استفاده (برای تیوب مس برابر با 0.154 nm) و B پهنای قله بیشینه در نصف ارتفاع برحسب رادیان و θ بر حسب درجه است. بررسی‌های مورفولوژیکی پودرها توسط میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مدل EM208S ساخت شرکت فیلیپس انجام شد. همچنین برای تعیین نوع گروه عاملی و پیوندهای موجود در نمونه، از طیف‌سنج تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR) مدل ATI Mattson سری Genesis ساخت کشور آمریکا در بازه $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ استفاده شد.

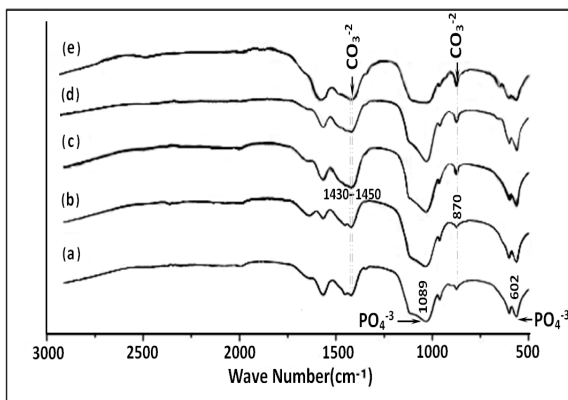
۳.۲. پرتودهی نمونه‌ها

با توجه به اهمیت مقدار نمونه‌ها در اندازه سیگنال EPR، کلیه نمونه‌های HAP ابتدا به دقت توزین و بسته بندی گردیدند. سپس با استفاده از چشمه‌ی کبالت 60 - مدل PX-30 ساخت

جدول (۱): میانگین اندازه دانه‌های محاسبه شده با استفاده از قانون شرر برای نمونه‌های با درصد متفاوت کربن.

نسبت $\text{CO}_3^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$	میانگین اندازه دانه‌ها (nm)
صفر	۱۹۰
۱۰	۳۰

با توجه به شکل (۲) با افزایش نسبت کربنات به فسفات، قله‌های مشخصه کربنات در طیف FTIR رشد داشته‌اند که نشان‌دهنده افزایش میزان کربن وارد شده به ساختار اپتایت است.

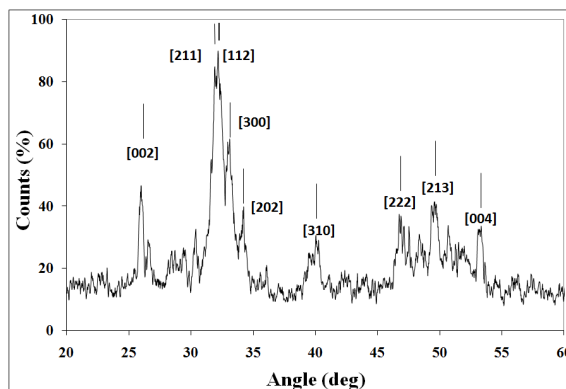


شکل (۲): طیف FTIR نمونه‌های سنتز شده از روش شیمیایی برای نسبت‌های $\text{CO}_3^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$: (a) ۰، (b) ۱، (c) ۳، (d) ۵، (e) ۱۰

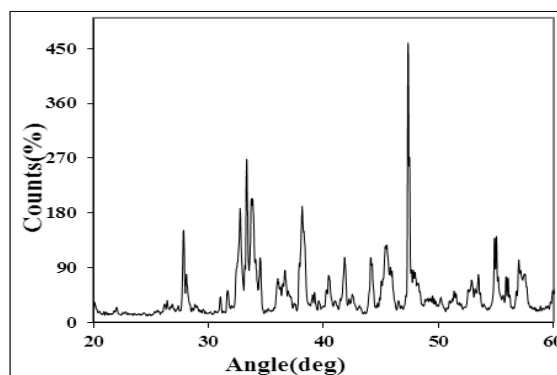
شکل ۳ تغییرات شدت سیگنال EPR نمونه‌های هیدروکسی اپتایت را بر حسب تابعی از دُز جذبی نمایش می‌دهد. در ابعاد ذرات کوچکتر با توجه به اینکه پیوندهای کربنی بیشتری در سطح تشکیل می‌شوند، انتظار می‌رود با زیاد شدن نسبت سطح به حجم پاسخ EPR بالاتری به دست آید [۷]. چنانچه ملاحظه می‌شود نمونه کربن اپتایت با نسبت $\text{CO}_3^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$ برابر با ۳ دارای شدت سیگنال بالاتری است.

در خصوص نمونه‌های با نسبت $\text{CO}_3^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$ کمتر شدت سیگنال EPR از حدود دُز جذبی ۵kGy به بالا اشباع می‌گردد. در حالیکه در مورد نمونه‌ی با نسبت $\text{CO}_3^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$ برابر با ۳ می‌توان تغییرات شدت سیگنال EPR را در حدود ۵۰kGy خطی در نظر گرفت.

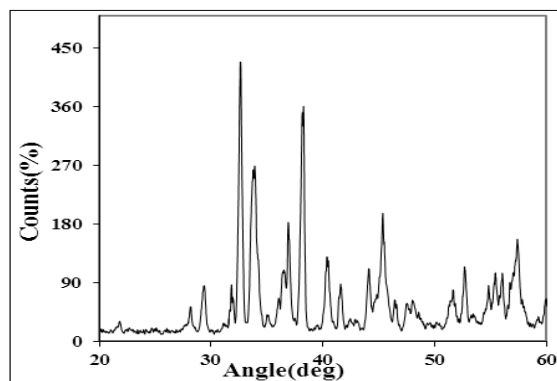
نسبت‌های بالاتر، پهنای قله‌ها رفته رفته کمتر شده که ناشی از کاهش میزان بلوری شدن نمونه‌هاست.



(الف)



(ب)



(ج)

شکل (۱): الگوی پراش ایکس نمونه‌های هیدروکسی اپتایت تهیه شده از روش شیمیایی برای نسبت $\text{CO}_3^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$: (الف) صفر، (ب) ۳، (ج) ۱۰.

میانگین اندازه دانه‌ها با استفاده از قانون شرر محاسبه و در جدول ۱ درج گردیده است.

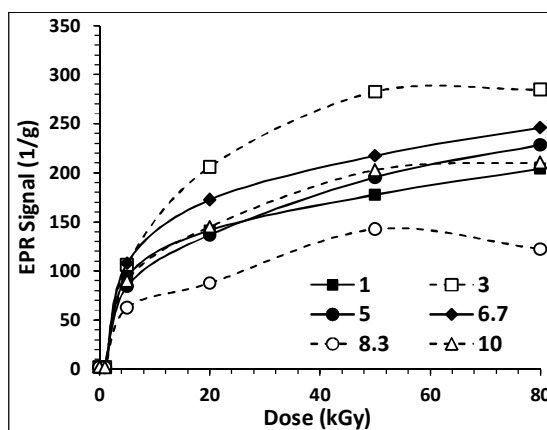
بسیاری از شرایط ناخواسته و کنترل نشده نیز در هنگام آزمایش وجود دارد که وجود آن‌ها ممکن است بر نتایج تحقیق اثر گذار باشد. مثلاً اینکه چون هیدروکسی اپتایت جاذب خوبی است ممکن است مقداری از گاز دی‌اکسیدکربن هوا را نیز جذب کند [۱۴]. یا اینکه درجه رطوبت هوا ممکن است شرایط جذب کربنات را تغییر دهد [۱۵].

یون کربنات در صورتی که جایگزین یون فسفات (PO_4^{3-}) شود اپتایت نوع B و در صورتی که جایگزین یون هیدروکسیل (OH^{-1}) شود، کربن اپتایت نوع A ساخته می‌شود. در دیگر گزارش‌ها برخی مسائلی که در تشکیل کربن اپتایت نوع B یا A مهم گزارش شده‌اند عبارتند از مقدار یون کربنات (CO_3^{2-}) جایگزین شونده، درجه حرارت در زمان سنتز، نوع و ترکیب شیمیایی مواد اولیه مورد استفاده، سرعت رسوب‌دهی و اضافه‌نمودن مواد اولیه به یکدیگر، PH بازی زمان رسوب‌دهی، دمای سیتترینگ و چگونگی رفتار جانشینی در هنگام رسوب‌دهی.

۴. نتیجه‌گیری

مطالعه تغییرات شدت سیگنال EPR بر حسب دُز جذبی نشان می‌دهد که شدت سیگنال EPR حاصل از نمونه کربن اپتایت با نسبت $\text{CO}_3^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$ برابر با ۳ بیشترین شدت سیگنال EPR را از خود نشان می‌دهد. در خصوص نمونه‌های با نسبت‌های کمتر، شدت سیگنال EPR از حدود دُز جذبی ۵kGy به بالا اشباع می‌گردد. اما در نسبت‌های بالاتر برخلاف انتظار کاهش شدت مشاهده شد. به نظر می‌رسد بلور اپتایت برای جای دادن گروه کربنات در خود ظرفیت ویژه‌ای دارد، که این ظرفیت احتمالاً به محدودیت جاهای خالی و کانال‌ها در بلور باز می‌گردد.

چنانچه ذکر شد هر چه نسبت $\text{CO}_3^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$ بیشتر شود انتظار می‌رود کربن اپتایت حساسیت بیشتری را از خود نشان داده و پاسخ EPR آن بیشتر از بقیه نمونه‌ها شود، ولی مشاهده می‌شود که نمونه کربن اپتایت تهیه شده برای نسبت $\text{CO}_3^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$ بالاتر از ۳ دارای این ویژگی نبوده و شدت سیگنال کمتری را از خود نشان می‌دهد.



شکل (۳): تغییرات شدت سیگنال EPR نمونه‌های هیدروکسی اپتایت سنتز شده از روش شیمیایی برای نسبت‌های مختلف $\text{CO}_3^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$ بر حسب دُز جذبی در گستره دُز بالای پرتوهای گاما.

در این خصوص احتمالات متفاوتی را می‌توان در نظر گرفت. اول اینکه کربن وارد شده که عامل ایجاد رادیکال آزاد است طی فرآیند ویژه‌ای می‌تواند به صورت گاز CO_2 از ماده خارج شود. دوم اینکه کسر بیشتر عامل کربنات که می‌بایست جانشین عامل فسفات یا هیدروکسیل گردد تا پس از پرتودهی بتوان آن‌را به صورت یک رادیکال پایدار مشاهده نمود، به شکل بین نشین در شبکه‌ی بلوری قرار گیرد. در این صورت افزایش درصد کربنات باعث افزایش پاسخ EPR نخواهد شد.

در نهایت می‌توان چنین انگاشت که به نظر می‌رسد بلور اپتایت برای جای دادن گروه کربنات در خود ظرفیت ویژه‌ای دارد، که این ظرفیت احتمالاً به محدودیت جاهای خالی و کانال‌ها در بلور باز می‌گردد.

۵. مراجع

- [1] W. Stachowicz, G. Strzelczak-Burlinska, J. Michalik, A. Wojtowicz, A. Dziedzic-Goclawaska, K. Ostrowski, Application of electron paramagnetic resonance (EPR) spectroscopy for control of irradiated food, *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 58 (1992) 407-415.
- [2] K. Mahesh, *Techniques of Radiation Dosimeter*, Wily Eastern Ltd, New Delhi, India, (1985).
- [3] K.W. Bögl, D.F. Regulla, M.J. Suess, Health impact, identification, and dosimetry of irradiated food, *Institut für Strahlenhygiene*(1988).
- [4] F. Ziaie, W. Stachowicz, G. Strzelczak, S. Al-Osaimi, Using bone powder for dosimetric system EPR response under the action of γ irradiation, *Nukleonika*, 44 (1999) 603-608.
- [5] N. Hajiloo, F. Ziaie, M. Hesami, Use of hydroxyapatite prepared by sol-gel method for gamma ray and electron beam dosimetry, *Journal of Nuclear Science and Technology*, 2 (2011) 15-21.
- [6] P. Moens, P. Devolder, R. Hoogewijs, F. Callens, R. Verbeeck, Maximum-likelihood common-factor analysis as a powerful tool in decomposing multicomponent EPR powder spectra, *Journal of Magnetic Resonance, Series A*, 101 (1993) 1-15.
- [7] F. Ziaie, N. Hajiloo, R. Amraei, Comparison of Synthesized Micro-and Nanostructure Hydroxyapatite for EPR Dosimetry, *BioNanoScience*, 2 (2012) 104-107.
- [8] N. Hajiloo, F. Ziaie, S. Mehtieva, Gamma-irradiated EPR response of nano-structure hydroxyapatite synthesised via hydrolysis method, *Radiation protection dosimetry*, 148 (2012) 487-491.
- [9] F. Ziaie, N. Hajiloo, A. Alipour, R. Amraei, S. Mehtieva, Retrospective dosimetry using synthesized nano-structure hydroxyapatite, *Radiation protection dosimetry*, 145 (2011) 377-384.
- [10] H. Lanjanian, F. Ziaie, M. Modarresi, M. Nikzad, A. Shahvar, S. Durrani. A technique to measure the absorbed dose in human tooth enamel using EPR method, *Radiation Measurements*, 43 (2008) S648-S650.
- [11] J. Talpe, *Theory of Experiments in Paramagnetic Resonance: International Series of Monographs in Natural Philosophy*, Elsevier(2013).
- [12] IAEA-TECDOC-1331, Use of Electron Paramagnetic Resonance Dosimetry with Tooth Enamel for Retrospective Dose Assesment, Vienna: International Atomic Energy Agency, Vienna, Austria, (2002).
- [13] B. Culity, S. Stock, *Elements of X-ray Diffraction*, Reading: Addition-Wesley, (1978).
- [14] Z. Zyman, M. Tkachenko, CO₂ gas-activated sintering of carbonated hydroxyapatites, *Journal of the European Ceramic Society*, 31 (2011) 241-248.
- [15] M.T. Fulmer, I.C. Ison, C.R. Hankermayer, B.R. Constantz, J. Ross, Measurements of the solubilities and dissolution rates of several hydroxyapatites, *Biomaterials*, 23 (2002) 751-755.