

مطالعه اثر شرایط سنتز هیدروکسی اپتایت به روش هیدروترمال بر پاسخ ترمولومینسانس آن از دیدگاه دزیمتری

حمیده دانشور¹، فرهاد منوچهری¹، مصطفی شفائی²، سعید کاکائی¹ و فرهود ضیائی^{1*}

¹ پژوهشکده کاربرد پرتوها، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی ایران، تهران، ایران.

² باشگاه پژوهشگران جوان، واحد علوم و تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران.

* تهران، سازمان انرژی اتمی ایران، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، پژوهشکده کاربرد پرتوها، صندوق پستی: 11365-3486

پست الکترونیکی: fziaie@aeoi.org.ir

چکیده

در کار پژوهشی حاضر نمونه‌های هیدروکسی اپتایت با اعمال تغییرات در شرایط سنتز، به روش هیدروترمال در آزمایشگاه تولید شد و به لحاظ دزیمتری ترمولومینسانس مورد بررسی قرار گرفت. نتایج کار از جنبه های مختلف دزیمتری از جمله تغییرات دز-پاسخ نمونه‌های سنتز شده، درجه خطی بودن آن، درصد محوشدگی پاسخ، و همچنین موقعیت قله اصلی و میزان پیچیدگی منحنی درخشش مورد بررسی و مقایسه قرار گرفت. یافته‌ها نشان می‌دهند که مواد سنتز شده با سورفکتانت به لحاظ دزیمتری ترمولومینسانس به‌طور نسبی دارای رفتار بهینه‌تری هستند.

کلیدواژگان: دزیمتری، ترمولومینسانس، هیدروترمال، سورفکتانت.

1. مقدمه

MgB4O7:Dy ، Li2B4O7 ، CaSO4:Tm ، CaSO4:Dy ، Al2O3 ، MgB4O7:Tm و... اشاره کرد [3]. اخیراً ایده‌هایی مبتنی بر استفاده از مواد جدید به‌عنوان دزیمترهای ترمولومینسانس شکل گرفته است. در این میان مواد زیستی¹، از بهترین پیشنهادها شناخته شده به شمار می‌روند. یکی از این مواد شناخته شده در استخوان بدن انسان، هیدروکسی اپتایت² است [2]. در سال‌های اخیر استفاده از نانو مواد در شاخه‌های مختلف علمی و صنعتی رشد بسیار زیادی داشته

پدیده ترمولومینسانس (TL) عبارت است از نور گسیل شده از یک عایق یا یک نیم رسانا، هنگامی که پس از تابش‌دهی تحت پرتوهای یون‌ساز گرم می‌شود. روش ترمولومینسانس برای دزیمتری تابش‌های یون‌ساز مانند پرتوهای ایکس و گاما از چند دهه پیش مورد استفاده قرار گرفته است [1، 2]. در این میان انواع مختلفی از مواد برای دزیمتری ترمولومینسانس مورد استفاده قرار می‌گیرند که از آن جمله می‌توان به CaF2 ، $\text{LiF:Mg,Cu,P(GR-200)}$ ، $\text{LiF:Mg,Ti(TLD-100)}$

¹ Biomaterial

² Hydroxyapatite

سنتز می‌توان از موادی به‌عنوان سورفکتانت استفاده کرد. این مواد دارای ساختار آلی بوده و وظیفه کنترل شکل را در سنتز به عهده دارند [12]. استفاده از سورفکتانت موجب همگنی و یکنواختی بیشتر شده و از پهن شدن توزیع اندازه ذرات جلوگیری می‌شود [13].

در این پژوهش برای سنتز ماده هیدروکسی اپتایت از روش هیدروترمال استفاده شده است. این روش سنتز از طریق شرایط متفاوتی انجام‌پذیر است که در این مقاله سعی شده تا تغییرات اعمالی روی شرایط اولیه سنتز بر روی پاسخ ترمولومینسانس ماده مورد بحث، مطالعه گردد و بهترین روش از دیدگاه دزیمتری به‌دست آید.

2. مواد و روش‌ها

1.1. تهیه نمونه‌ها

برای سنتز هیدروکسی اپتایت از روش هیدروترمال استفاده شد. در این روش $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ، $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ، سود، اولئیک اسید، و اتانول به‌عنوان مواد اولیه و از طرف دیگر، سیکلوهگزان به‌عنوان حلال و CTAB و K12 به‌عنوان سورفکتانت مورد استفاده قرار گرفتند. در این کار پژوهشی از روش هیدروترمال با اعمال شرایط اولیه متفاوت، چهار گونه جهت سنتز ماده مورد نظر، به کار برده شد. جزئیات مربوط هریک از این آزمایش‌ها در جدول 1 آمده است. در آزمایش اول از روش معمول جهت سنتز استفاده شد و با آهنگ تدریجی، مواد به هم اضافه شدند. در هنگام مخلوط‌شدن مواد از همزن مغناطیسی استفاده شد که بشر بر روی همزن مغناطیسی قرار گرفت. در ابتدا سود با آب مقطر مخلوط‌شده و پس از آن مقادیر مورد نیاز از اولئیک اسید و اتانول به مخلوط اضافه گردید. سپس عامل کلسیم اضافه شد و به مدت نیم

است. با کاهش اندازه‌ی ذرات، نسبت سطح به حجم این مواد افزایش می‌یابد. این امر باعث ایجاد تفاوت در خصوصیات مختلف آن‌ها می‌گردد. مطالعات انجام شده بر روی نمونه‌های نانومواد ترمولومینسانس نشان می‌دهد که خواص دزیمتری و پارامترهای سینتیکی این مواد تا حد زیادی با حالت توده‌ای آن متفاوت است و در بسیاری موارد پاسخ ترمولومینسانس به مراتب بیشتر است [1، 4-7]. برای مثال ضیائی و شفائی در سال 1393 ماده‌ی هیدروکسی اپتایت را در دو نوع ساختاری میکرو و نانو مورد بررسی قرار دادند و به این نتیجه رسیدند که مقدار پاسخ در ماده نانوساختار تقریباً 50 برابر بیشتر بوده و پاسخ ترمولومینسانس نمونه‌ی میکرو در مقایسه با نمونه‌ی نانو بسیار سریع‌تر دچار محوشدگی می‌شود. نمونه‌های نانو نیز دارای حساسیت بیشتر بوده و سطح اشباع بالاتری دارند [1، 4 و 7].

تاکنون روش‌های متفاوتی برای سنتز ماده هیدروکسی اپتایت توسعه داده شده است که از آن قبیل می‌توان به سنتز حالت جامد، مکانیکی - شیمیایی، هیدروترمال، امولوسیون چندگانه¹، رسوب‌سازی، هیدرولیز و سل-ژل اشاره کرد. با بهره‌گیری از این روش‌ها می‌توان بلورهایی با ابعاد نانومتر تا میکرومتر تولید کرد [1، 8-11]. اکثر این روش‌ها هزینه‌بر بوده و مشکلات خاصی دارند. برای مثال در روش حالت جامد، به دماهای زیادی برای اندرکنش نیاز است و نتیجه نهایی نیز دارای پودرهای ضخیم با شکل نامنظم بوده و دارای ناخالصی‌های زیادی می‌باشند. در روش‌های محلول در مایع² مانند سل-ژل، هیدروترمال و امولوسیون می‌توان به ابعاد نانو رسید، اما مشکل عمده این روش‌ها نیز ناهمگونی و غیریکنواختی در توزیع اندازه ذرات، بلورینگی بسیار کم و نسبت Ca/P کمتر است. بنابراین برای حل این مشکل در

¹ Multiple emulsion

² liquid-solution methods

در اتوکلاو برای روش‌های سوم و چهارم 24 ساعت و در روش اول و دوم تقریباً 8 ساعت بود. پس از این مرحله، چندین مرتبه، مخلوط با سیکلوهاگزان و اتانول توسط دستگاه سانتریفیوژ شستشو داده شد. سپس در دمای 110°C و به مدت 24 ساعت خشک شد. مرحله نهایی سنتز، کلسینه کردن نمونه‌ها در دمای 800°C و به مدت 2 ساعت بود.

ساعت واکنش ادامه پیدا کرد. سپس عامل فسفات اضافه شد و به مدت یک ساعت این روند ادامه یافت. در آزمایش دوم اضافه کردن مواد به یکدیگر بدون وقفه انجام شد. در آزمایش سوم برای سنتز از سورفکتانت CTAB و در آزمایش چهارم از سورفکتانت K12 استفاده شد. مواد سنتز شده در داخل اتوکلاو با دمای 120 درجه قرار گرفتند که مدت زمان استقرار

جدول (1): شرایط سنتز برای چهار آزمایش در شرایط متفاوت به روش هیدروترمال.

مقادیر و شرایط	آزمایش 1	آزمایش 2	آزمایش 3	آزمایش 4
شرایط اولیه	کند	سریع	با CTAB	با K12
محلول 2.1 M از $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (ml)	20	10	10	10
محلول 1.26 M از $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (ml)	20	10	11	11
NaOH جامد (g)	1/5	0/75	1/5	1/5
آلوتیک اسید (ml)	15	7/5	15	15
اتانول (ml)	15	7/5	15	15
آب دی یونیزه شده (ml)	40	20	40	40
CTAB (g)	-	-	1/5308	-
K12 (g)	-	-	-	0/2018
زمان ماندن در اتوکلاو (h)	7	7:45	~ 24	~ 24
دمای خشک کردن ($^{\circ}\text{C}$)			~ 110	
دما و زمان کلسینه			2h / 800°C	
اندازه نمونه (nm)	24/3	62/0	32/9	33/0

موج پرتوهای ایکس $\text{CuK}\alpha$ و θ زاویه براگ است.

2.2. آنالیز نمونه‌ها

در این مرحله برای تعیین اندازه نمونه و ساختار بلوری از روش XRD استفاده شد. الگوی پراش با استفاده از تابش $\text{K}\alpha$ مربوط به مس در ولتاژ 40kV و جریان 40 mA و در و محدوده زاویه‌ای $10 \leq 2\theta \leq 70$ به دست آمد (شکل 1). برای تعیین اندازه بلور از رابطه معروف شرر استفاده شد:

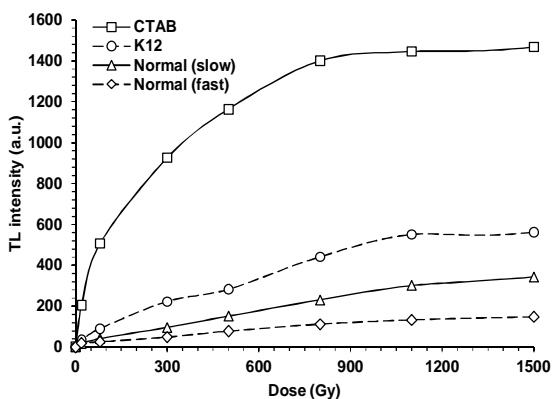
$$d = \frac{k\lambda}{B \cos \theta} \quad (1)$$

که در آن d قطر متوسط ذره، k فاکتور شکل، λ طول

3.2. پرتودهی نمونه‌ها

نمونه‌ها برای پرتودهی در ظروف بسیار کوچک پلاستیکی قرار گرفتند و توزین شدند. وزن تقریبی هریک از این نمونه‌ها mg 30 است. پرتودهی با استفاده از پرتوهای کبالت 60 و با استفاده از دستگاه گاماسل موجود در آزمایشگاه دزیمتری پژوهشکده کاربرد پرتوها در محدوده 20 - 1/5 kGy انجام شده است.

را نشان می‌دهد. نتایج استخراج شده مربوط به سطح زیر نمودار منحنی‌های درخشش بر واحد جرم است.



شکل (2): منحنی پاسخ دز نمونه‌های هیدروکسی اپتایت.

چنانچه مشاهده می‌شود نمودار منحنی دز-پاسخ در نمونه‌ی سنتز شده با سورفکتانت CTAB دارای بیشترین پاسخ است. پس از آن بیشترین پاسخ مربوط به نمونه سنتز شده با سورفکتانت K12 بوده و در خصوص نمونه‌های سنتز شده به روش معمول، آن‌هایی که تحت فرآیند کند تهیه شده‌اند نسبت به فرآیند سریع، دارای پاسخ قوی‌تری هستند.

به منظور بررسی حساسیت و میزان خطی بودن پاسخ ترمولومینسانس مربوط به هر یک از مواد تهیه شده تحت فرآیندهای چهارگانه، منحنی دز-پاسخ آن‌ها به طور جداگانه در شکل 3 ترسیم شده است.

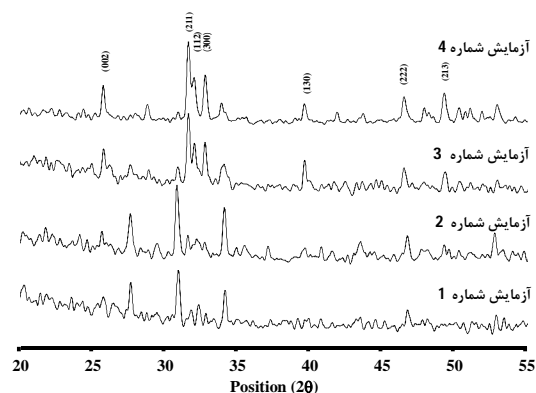
همانطور که مشخص است، تغییرات دز-پاسخ در کلیه نمودارها از نوع درجه دوم است ولی برای هر یک از نمودارها تا مقدار دز مشخصی تغییرات خطی است. نمونه‌هایی که طی آزمایش‌های شماره 1، 2 و 4 (به ترتیب کند، تند و K12) تهیه شده‌اند، دارای بیشترین بازه خطی تا دزی در حدود 1100 Gy هستند. همچنین طی آزمایش شماره 3 که با استفاده از سورفکتانت CTAB سنتز شده، کمترین بازه خطی را از خود نشان می‌دهد. نتایجی که پیش از این از طریق سنتز با استفاده

4.2. خوانش نمونه‌ها

نمونه‌ها با استفاده از دستگاه خوانش گر TLD مدل TLD7102 ساخت انستیتو فیزیک ایران موجود در آزمایشگاه دزیمتری پژوهشکده کاربرد پرتوها و در محدوده دمایی از 50°C تا 350°C با آهنگ گرمایی 5°C/s خوانده شد.

3. بحث و نتایج

شکل 1 الگوی پراش پرتو ایکس مربوط به چهار نمونه سنتز شده با استفاده از روش هیدروترمال را نمایش می‌دهد.



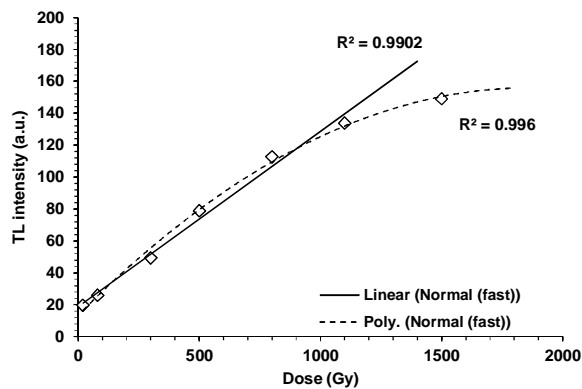
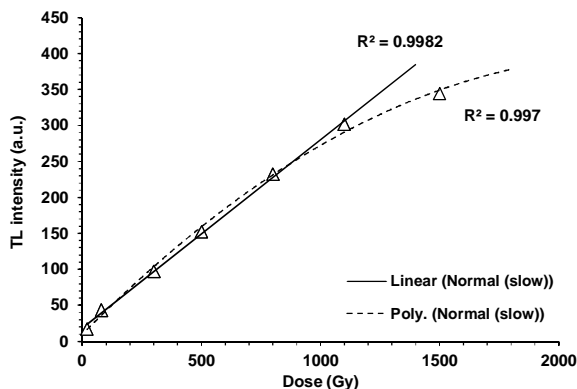
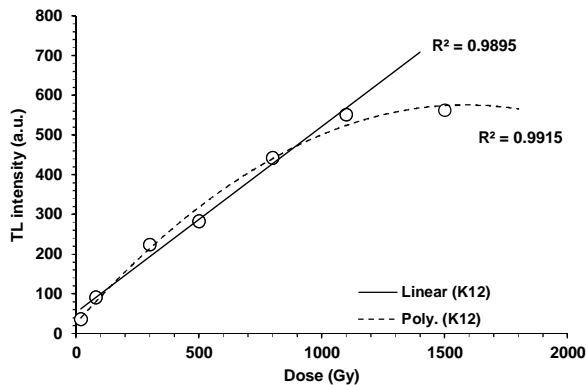
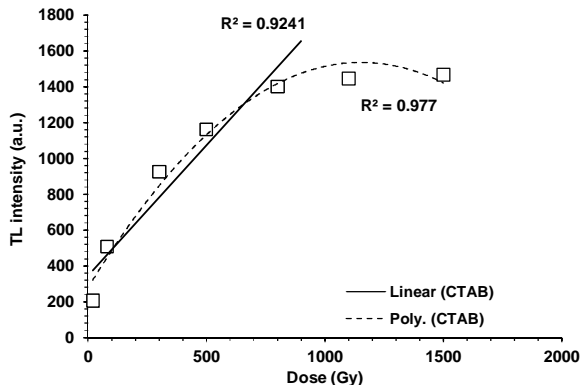
شکل (1): نمودار XRD مربوط به نمونه‌های سنتز شده هیدروکسی اپتایت.

نتایج آنالیز XRD در مقایسه با مراجع ICDD نشان می‌دهد که مواد سنتز شده هیدروکسی اپتایت است. همچنین نتایج مربوط به اندازه ذرات نمونه‌ها در جدول 1 درج شده است.

همانطور که مشخص است کمترین اندازه مربوط به آزمایش 1 بوده که در آن از روش معمول سنتز استفاده شده است. اضافه کردن سریع مواد به هم موجب افزایش اندازه ذرات می‌شود. با توجه به نتایج، استفاده از سورفکتانت نیز می‌تواند موجب افزایش اندازه بلور شود. شکل 2 نمودار پاسخ دز مربوط به هر یک از مواد که با روش‌های مختلف سنتز شده‌اند

میزان خطی بودن هیدروکسی اپتایت سنتز شده با استفاده از روش هیدروترمال نسبت به روش هیدرولیز بهبود یافته است [1، 4 و 9].

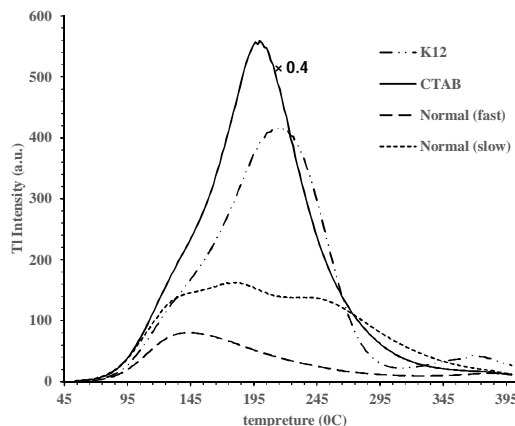
از روش هیدرولیز انجام شده، حاکی از خطی بودن پاسخ تا محدوده 1000Gy خطی است. بنابراین با مقایسه نتایج حاصله از دو روش می‌توان به این نتیجه رسید که



شکل (3): منحنی‌های دز-پاسخ مواد تهیه‌شده تحت فرآیندهای متفاوت به روش هیدروترمال.

با مقایسه نمودارهای منحنی‌های درخشش می‌توان به این نتیجه رسید که نمودار مربوط به منحنی درخشش ماده سنتز شده با سورفکتانت CTAB از پیچیدگی کمتری برخوردار بوده و دارای یک قله اصلی است. همانطور که از نمودارها مشخص است قله اصلی در ماده سنتز شده که از سورفکتانت استفاده می‌کنند در دمای بیشتری تشکیل می‌شود. در حالت‌هایی که از روش معمول استفاده شده، قله اصلی در دمای کمتری شکل می‌گیرد. منحنی درخشش مربوط به سنتز معمول از پیچیدگی بیشتری برخوردار است و دارای تعداد قله‌های بیشتری است. شکل 5 نمودار مربوط به موقعیت قله اصلی برای چهار روش سنتز نسبت به دز ترسیم شده است.

شکل 4 نمودارهای منحنی درخشش را برای چهار روش سنتز ماده هیدروکسی اپتایت نمایش می‌دهد.

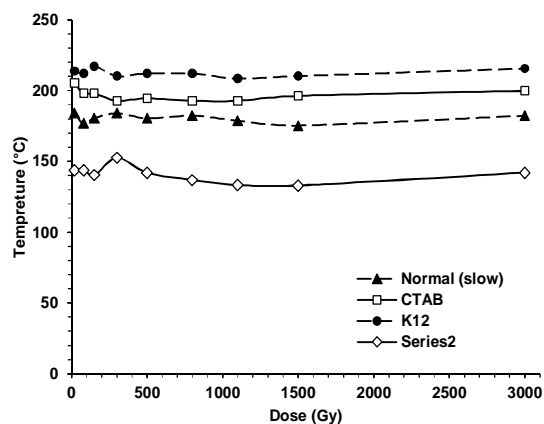


شکل (4): منحنی درخشش مواد تهیه‌شده تحت فرآیندهای متفاوت به روش هیدروترمال.

حدود 16٪ است. در مورد ماده‌ای که در فرآیند سنتز آن از K12 استفاده شده نیز تقریباً دارای همین روند بوده و میزان محوشدگی پاسخ در این بازه زمانی تقریباً 20٪ است. همچنین میزان محوشدگی ماده سنتز شده به روش معمول با آهنگ اضافه کردن کند، تقریباً 40٪ و برای ماده سنتز شده به روش معمول با آهنگ اضافه کردن سریع، تقریباً 60٪ پس از یک ماه است.

4. نتیجه گیری

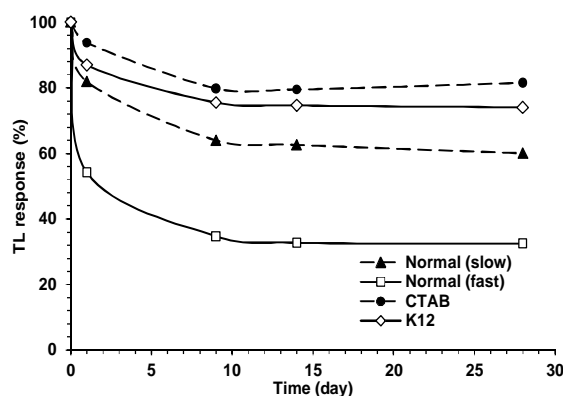
با جمع بندی نتایج مربوط به پاسخ ترمولومینسانس، میزان خطی بودن، منحنی درخشش، موقعیت قله اصلی و میزان محوشدگی می‌توان به این نتیجه رسید که از میان این چهار روش سنتز، نمونه‌ای که در سنتز آن از سورفکتانت CTAB استفاده شده است بالاترین حساسیت را از خود نشان می‌دهد، اما بازه دز قابل بررسی نسبت به سایر روش‌های مطالعه شده در کار حاضر کمتر است. نمونه سنتز شده با سورفکتانت K12 از نظر حساسیت پاسخ در درجه دوم اهمیت قرار دارد. از میان مواد سنتز شده با روش معمول که با آهنگ کند و سریع با هم آمیخته شده‌اند، شرایط تقریباً مشابه است. در روش کند به لحاظ منحنی پاسخ، موقعیت قله اصلی و درصد محوشدگی نسبت به ماده سنتز شده به روش سریع دارای پاسخ مناسب‌تری است، همان‌طور که عنوان شد، استفاده از سورفکتانت موجب همگنی و یکنواختی بیشتر در توزیع اندازه ذرات شده و بنابراین درصد زیادتری از ذرات با اندازه کوچک‌تر وجود دارند، در صورت عدم وجود یکنواختی در این توزیع امکان وجود ذرات با اندازه‌های بیشتر نیز وجود خواهد داشت، با توجه به این موضوع و استفاده از این مفهوم که هرچه ابعاد ذرات کوچکتر باشد، پاسخ ترمولومینسانس بیشتر است، در نهایت می‌توان به قطعیت گفت استفاده از سورفکتانت باعث بهبود خواص ترمولومینسانس ماده سنتز شده می‌گردد.



شکل (5): موقعیت قله اصلی در منحنی درخشش نسبت به دز برای روش‌های مختلف سنتز.

همان‌طور که مشخص است، موقعیت قله اصلی نسبت به افزایش دز جذبی، دارای درصد تغییرات بسیار اندک است. بنابراین طبق قاعده، در صورتی که موقعیت قله با تغییر دز جذبی تغییر نکند، آنگاه منحنی پاسخ ترمولومینسانس برای تمام موارد از سینتیک مرتبه اول پیروی می‌کند.

میزان محوشدگی پاسخ ترمولومینسانس در دز جذبی یکسان برای مواد تهیه شده از طریق چهار روش سنتز بر حسب زمان در شکل 6 نمایش داده شده است.



شکل (6): درصد محوشدگی پاسخ در روش‌های مختلف سنتز.

همان‌طور که از شکل 6 مشخص است، نمودار مربوط به افت پاسخ برای زمانی که از سورفکتانت CTAB استفاده می‌شود کمترین میزان محوشدگی را از خود نشان می‌دهد. افت پاسخ مربوط به این ماده در بازه زمانی تقریبی یک ماهه

5. مراجع

- [1] M. Shafaei, F. Ziaie and N. Hajiloo. Thermoluminescence properties of micro and nano structure hydroxyapatite after gamma irradiation, *Kerntechnik*, 81 (2016) 651–654.
- [2] R. Alvarez, T. Rivera, J. Guzman, M. Piña-Barba and J. Azorin. Thermoluminescent characteristics of synthetic hydroxyapatite (SHAp), *Applied Radiation and Isotopes*, 83 (2014) 192–195.
- [3] C. Sunta. *Unraveling thermoluminescence*, Springer (2014).
- [4] شفایی، مصطفی. ضیائی، فرهود. سرداری، داریوش. مجتهدزاده، مجید. تأثیر عملیات پخت بر پاسخ ترمولومینسانس هیدروکسی اپتایت نانو ساختار فراهم شده به روش هیدروترمال از دیدگاه دزیمتری. *مجله سنجش و ایمنی پرتو*, 2(4) (1393) 13-18.
- [5] A.V. de Alencar, The TL and OSL study of hydroxyapatites for dosimetric applications.
- [6] M. Mazhdi, F. Torkzadeh and F. Mazhdi. Optical Photoluminescence and Thermoluminescence Properties Investigation of ZnO and Mn Doped ZnO Nanocrystals, *Int. J. Bio-Inorg. Hybd. Nanomat*, 1 (2012) 233–241.
- [7] A.S. Shafiqah, Y. Amin, R.M. Nor and D. Bradley. Effect of particle size on the thermoluminescence (TL) response of silica nanoparticles, *Radiation Physics and Chemistry*, 117 (2015) 102–107.
- [8] A. Khanafari, T. Akbari and M.R. Sohrab. Comparison of nano-hydroxyapatite productivity by *Pseudomonas aeruginosa* and *Serratia marcescense* through encapsulation method, *Nanomedicine Journal*, 1 (2014) 276–284.
- [9] M. Shafaei, F. Ziaie, D. Sardari and M. Larijani. Thermoluminescence properties of gamma-irradiated nano-structure hydroxyapatite, *Luminescence*, 31 (2016) 223–228.
- [10] A. Zarinfar, M. Shafaei and F. Ziaie. Synthesis, Characterization and Thermoluminescence Properties of Nano-Structure Gadolinium Doped Hydroxyapatite (HAP: Gd), *Procedia Materials Science*, 11 (2015) 293–298.
- [11] M. Shafaei, F. Ziaie, D. Sardari and M. Larijani. Study on carbonated hydroxyapatite as a thermoluminescence dosimeter, *Kerntechnik*, 80 (2015) 66–69.
- [12] N.K. Nguyen, M. Leoni, D. Maniglio and C. Migliaresi,. Hydroxyapatite nanorods: soft-template synthesis, characterization and preliminary in vitro tests, *Journal of biomaterials applications*, 28 (2013) 49–61.
- [13] T. Ma, Z. Xia and L. Liao. Effect of reaction systems and surfactant additives on the morphology evolution of hydroxyapatite nanorods obtained via a hydrothermal route, *Applied Surface Science*, 257 (2011) 4384–4388.