

مطالعه پاسخ EPR هیدروکسی اپتایت دوپه شده با کربن به روش بمباران یونی جهت دزیمتری پرتوهای گاما

بیبا بقال زاده*^۱، فرهود ضیائی^۲، مجید مجتهدزاده لاریجانی^۲

^۱ دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران مرکزی، گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، تهران

^۲ سازمان انرژی اتمی ایران، پژوهشگاه علوم و فنون هسته ای، پژوهشکده تحقیقات کشاورزی، پزشکی و صنعتی، کرج

چکیده:

در این پروژه نمونه های هیدروکسی اپتایت با انرژی 10 keV در زمان های متفاوت ۴، ۸، ۱۶ و ۲۴ دقیقه با استفاده از دستگاه بمباران یونی (MBM) توسط یونهای کربنات دوپه شدند. سپس تمامی نمونه ها تحت پرتوهای گامای حاصل از چشمه ی کبالت-۶۰ با دزهای جذبی $50, 100, 200, 500 \text{ kGy}$ پرتودهی و در نهایت پاسخ EPR آنها اندازه گیری شد. شدت سیگنال های EPR به صورت تابعی بر حسب دز رسم گردید و نتایج قبل و بعد از بمباران، جهت کاربرد در دزیمتری مورد مطالعه و مقایسه قرار گرفت. نتایج حاصله حاکی از آن بود که شدت سیگنال EPR برای نمونه های بمباران شده در زمان ۲۴ دقیقه روند افزایشی داشته است.

کلمات کلیدی:

طیف سنجی EPR، هیدروکسی اپتایت، چشمه گاما، دوپه شدن با کربن، بمباران یونی.

مقدمه:

تشدید پارامغناطیس الکترون (EPR) یک روش بسیار حساس و غیر مخرب جهت آشکار سازی و اندازه گیری رادیکال های آزاد در مواد تلقی می شود. از کاربردهای این روش می توان به دزیمتری، آشکار سازی مواد غذایی پرتو دیده، فیزیک پزشکی و... اشاره نمود [۱]. برتری این روش به عنوان یک ابزار کنترل پرتو دیدگی مواد، از حساسیت و دقت بالای آن ناشی می شود [۲]. هیدروکسی اپتایت با فرمول استوکیومتری $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ یک ماده زیستی فعال است که با بافت واکنش شیمیایی انجام می دهد. با جذب انرژی یونش توسط بلور HAP، یون های کربنات الکترون های آزاد را به دام انداخته و مراکز رادیکال آزاد تشکیل می شوند. بستگی این رادیکال های آزاد به دز جذبی از طریق روش EPR اندازه گیری می شود [۲]. تحقیقات نشان می دهد که HAP زیستی دارای گروه کربنات و مقدار اندکی عناصر دیگر است. از اینرو تفاوت هایی از نظر خواص فیزیکی، شیمیایی، بلورینگی و حلالیت با اپتایت ساختگی دارد. کاشت یون یکی از روش های فیزیکی تغییر ساختار لایه های نازک است که در صورت جایگزینی یون در ساختار شبکه، ترکیب شیمیایی ماده زیر لایه تغییر می کند و این امر تغییر در سایر خواص ماده را در پی دارد. در این روش، یون های کربنات پر انرژی و شتابدار تحت خلاء بالا توسط دستگاه کاشت یون وارد ترکیب ماده زیر لایه میشوند [۳]. در کار حاضر یون های CO_2^+ به ساختار هیدروکسی اپتایت در زمان های بمباران متفاوت وارد شده و تحت دزهای متفاوت مورد

پرتو دهی قرار گرفته و سیگنال EPR آن رسم گردیده است. نتایج با نمونه های قبل از بمباران مورد مقایسه قرار گرفته است.

شرح آزمایش و روش کار:

الف) آماده سازی نمونه ها:

نمونه های پودری شکل هیدروکسی اپتایت تهیه شده از شرکت مرک آلمان در داخل ظرف مخصوص موجود در دستگاه کاشت یون، با ضخامت بسیار کم ریخته شد و مستقیماً بمباران گردید.

ب) عملیات کاشت:

برای انجام عملیات کاشت از دستگاه مدل MBM100 ساخت کشور چین استفاده شد. قبل از هر عملیات ابتدا داخل محفظه با الکل و استون تمیز شده و سپس نمونه ها به محل مخصوص موجود در دستگاه منتقل گردید. پس از رسیدن فشار خلاء به $10^{-6} \times 7/05$ Torr، شیر گاز CO_2 باز شده و سپس با ایجاد ولتاژ و جریان مناسب، یونهای CO_2^+ به انرژی 80 KeV به منظور بمباران نمونه ها رسیدند. زمان بمباران برای نمونه ها 4، 8، 16 و 24 دقیقه در نظر گرفته شد. پارامترهای دستگاه کاشت مورد استفاده در مدت عملیات عبارتند از: 18 mA جریان باریکه یونی، 80 KV ولتاژ باریکه و 0/5 μA جریان باریکه برای نمونه ها.

ج) مشخصه یابی:

برای تعیین نوع گروه عاملی و پیوندهای موجود در نمونه ها، از طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR) مدل Perkin Elmer سری 100 Spectrum در بازه $4000-400$ cm^{-1} استفاده شد. بررسی مورفولوژی نمونه ها توسط میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مدل EM208S ساخت شرکت فیلیپس انجام شد. سپس نمونه ها با استفاده از دستگاه XRD مدل B.V. Analytical X-Ray ساخت شرکت فیلیپس مشخصه یابی گردید. تیوپ به کار رفته پرتو $CuK\alpha$ با طول موج $1/5456$ \AA و زاویه پراش 2θ از 20° تا 60° انتخاب گردید. برای بدست آوردن اندازه متوسط ذرات برای هر یک از نمونه ها از رابطه شرر به شکل زیر استفاده گردید:

$$t = \frac{0/89 \lambda}{B \cos \theta} \quad (1)$$

که در این رابطه t اندازه متوسط ذرات بر حسب نانومتر، طول موج پرتو ایکس بر حسب نانومتر، B پهنای پیک اصلی در نصف ارتفاع بر حسب رادیان و θ زاویه پیک است.

پرتو دهی نمونه ها:

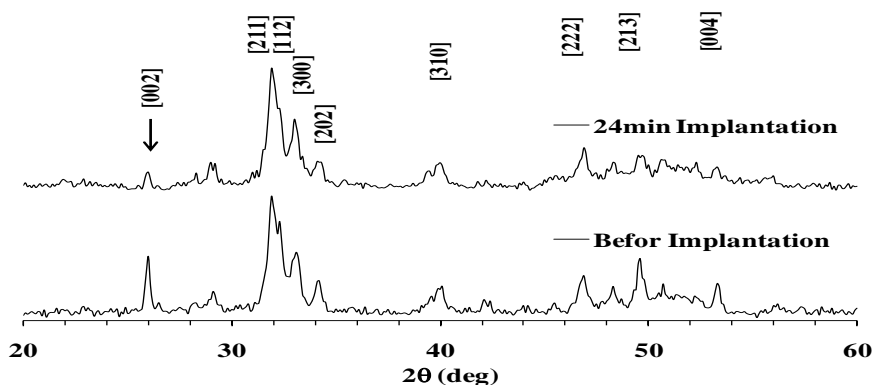
نمونه ها با استفاده از چشمه کبالت-60 مدل PX-30 ساخت روسیه در دزهای 5، 10، 20 و 50 پرتو دهی شدند.

اندازه گیری توسط دستگاه EPR :

نمونه ها در لوله های کوارتز (با قطر ۴mm) ویژه سیستم اندازه گیری EPR قرار گرفت. اندازه گیری EPR توسط دستگاه EMS-۱۰۴ از نوع X-band (فرکانس ماکروویو ۹/۸GHz) ساخت شرکت بروکر آلمان انجام پذیرفت. پاسخ سیستم EPR شامل ارتفاع قله تا قله ی سیگنال با بیشترین دامنه (مشتق اول طیف جذبی) بوده که به جرم نمونه ها نرمالیزه شده است. پارامترهای طیف سنجی مورد استفاده در این مطالعه عبارتند از: 0.285 mT دامنه مدولاسیون، 100 KHz فرکانس مدولاسیون، $3/0 \text{ mT}$ پهنای روبشی، 1024 قدرت تفکیک، 164 ms ثابت زمانی، 21 s زمان جاروب و 50 dB بهره گیرنده.

نتایج و بحث:

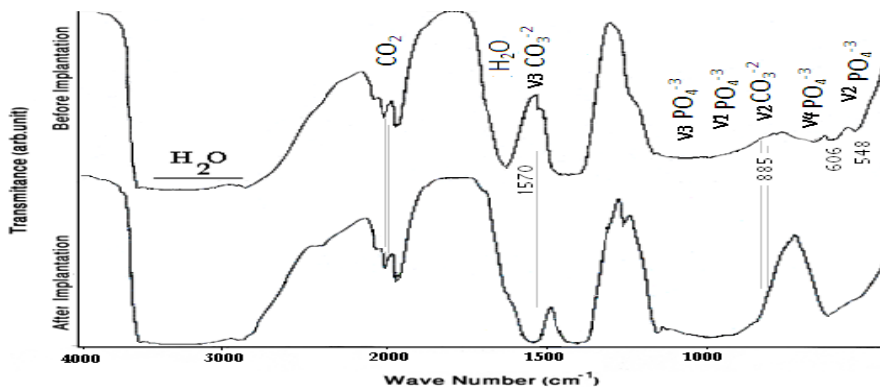
نتایج XRD نمونه ها قبل و بعد از کاشت یون به صورت مقایسه ای در شکل ۱- نشان داده شده است. بررسی و مقایسه الگوی پراش نمونه ها حاکی از وجود تمام پیک هاست که دقیقاً با کارت استاندارد هیدروکسی اپتایت منطبق است (کارت شماره ۰۰۰۰۳۵۰-۰۱۸۰). طیف XRD نشان می دهد که جایگاه پیک ها قبل و بعد از بمباران تغییری نکرده و هیچ پیک جدیدی ظاهر نشده است. شدت پیک (۰۰۲) در موقعیت $\theta = 25.9^\circ$ با افزایش زمان کاشت (افزایش کربن)، کاهش یافته و همچنین کاهش ارتفاع پیک و افزایش پهنای پیک را به همراه داشته است که این نتیجه با سایر منابع مطابقت دارد [۴،۵].



شکل ۱- الگوی پراش پرتو ایکس قبل و بعد از بمباران

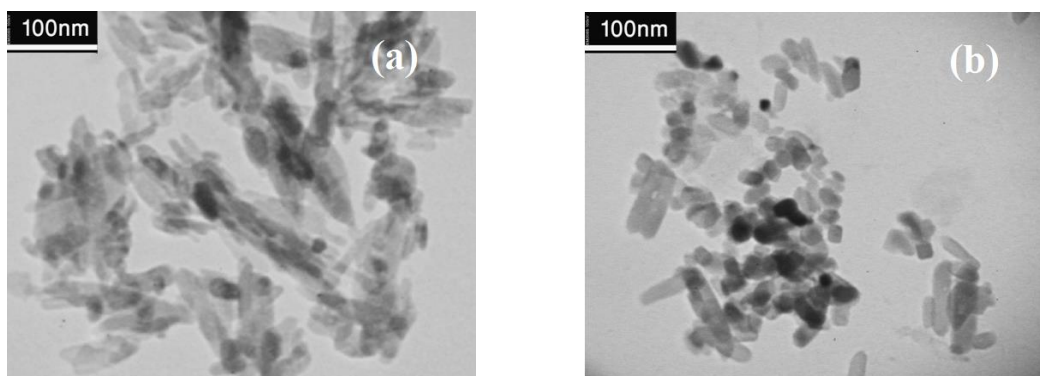
شکل ۲- نتایج آنالیز FTIR را برای نمونه ها قبل و بعد از کاشت نشان می دهد. این نتایج حاکی از ظاهر شدن سه گروه فسفات، کربنات و گروه هیدروکسیل است. در نواحی طول موج های 880 cm^{-1} و 1417 cm^{-1} تا 1570 cm^{-1} که مربوط به گروه کربنات است، بعد از بمباران، شدت افزایش پیدا کرده که نشان دهنده ورود کربن به ساختار هیدروکسی اپتایت به روش کاشت یون است. سائز نمونه ها توسط رابطه ۱- و با استفاده از داده های طیف XRD محاسبه گردید. میانگین سائز نمونه ها در زمان های متفاوت در جدول ۱- گزارش شده است. نتایج نشان می دهد که سائز نمونه ها با افزایش زمان بمباران کاهش یافته است. از دلایل کاهش اندازه

ذرات را می توان شتاب ضربه یونهای CO_2^+ دانست. در حقیقت افزایش زمان بمباران دلیل کاهش بلورینگی و کاهش میانگین سایز است.



شکل-۲: نتایج آنالیز FTIR قبل و بعد از بمباران

تصاویر TEM نمونه های هیدروکسی اپتایت در شکل-۳ نشان داده شده است. سایز نمونه ها با توجه به تصاویر TEM با افزایش زمان کاشت، کاهش یافته است که با نتایج جدول-۱ کاملاً منطبق است.

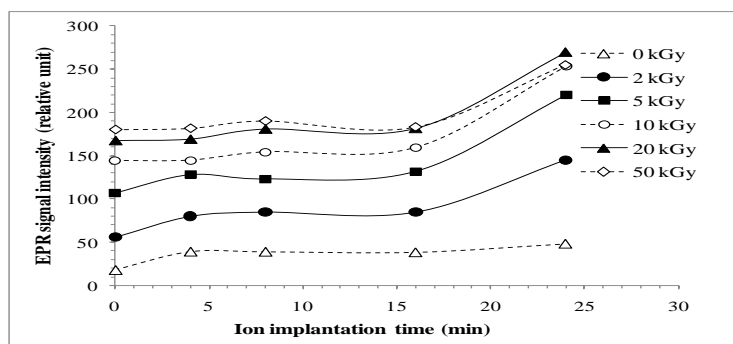


شکل-۳: تصاویر TEM نمونه های هیدروکسی اپتایت (a) قبل از بمباران (b) بعد از ۲۴ دقیقه بمباران

جدول-۱: میانگین سایز نمونه های HAP بمباران شده در زمان های متفاوت

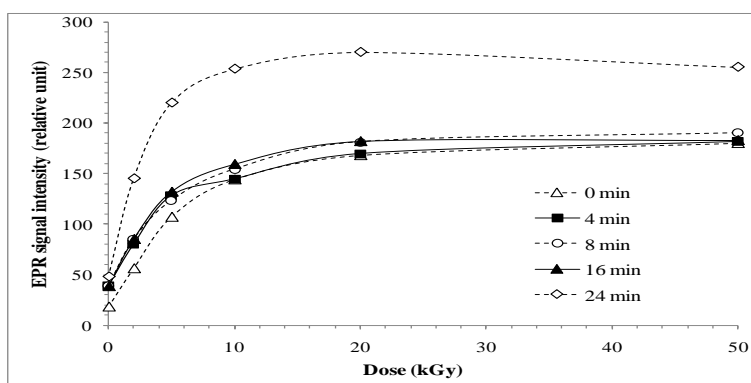
انحراف معیار	میانگین سایز (nm)	زمان بمباران (min)
$\pm 3,17$	۲۲,۲۴	۰
$\pm 3,51$	۲۱,۱۹	۴
$\pm 2,61$	۱۹,۲۲	۸
$\pm 2,51$	۱۸,۶۶	۱۶
$\pm 2,82$	۱۷,۹۸	۲۴

شکل-۴: تغییرات شدت سیگنال EPR را به صورت تابعی بر حسب زمان بمباران نشان می دهد. با توجه به شکل شدت سیگنال تا دقیقه ۱۶ برای تمامی نمونه ها تقریباً ثابت و خطی است و با افزایش زمان، شدت افزایش داشته است.



شکل-۴: تغییرات شدت سیگنال EPR نمونه های HAP بر حسب زمان کاشت یون

شکل-۵: تغییرات شدت سیگنال EPR را به صورت تابعی از دز جذبی در زمان های متفاوت نشان می دهد.



شکل-۵: تغییرات شدت سیگنال EPR نمونه های HAP بر حسب میزان دز جذبی در زمان های متفاوت

با توجه به شکل مشاهده می شود که تمامی نمونه ها قبل و بعد از بمباران پاسخ یکسان و مشابهی برای دزهای حدود ۲۰ kGy از خود نشان داده اند و در دزهای بالاتر نمونه ها به اشباع رسیده اند. از طرف دیگر منحنی مربوط به نمونه های HAP بمباران شده به مدت ۲۴ دقیقه شدت بالاتری نسبت به سایر نمونه ها از خود نشان داده است. این پدیده می تواند به دلیل میزان کربن، سایز نمونه ها و ساختار (مورفولوژی) نمونه ها باشد. ناخالصی های کربنی که در طول فرآیند شکل گیری، به سطح کریستالی HAP پیوسته و می چسبند از طریق فرآیند جذب اشعه یونیزه شده، به رادیکال های آزاد تبدیل می شوند. بنابراین افزایش زمان کاشت

یون و کاهش سایز هیدروکسی اپتایت از دلایل افزایش جمعیت رادیکال های آزاد و نهایتاً پاسخ بهتر EPR می باشد [۶].

نتیجه گیری:

- نتایج آنالیز FTIR و XRD حاکی از ورود یون کربنات به ساختار هیدروکسی اپتایت و شکل گیری کربن اپتایت به روش کاشت یون است.
- بررسی و مقایسه نتایج آنالیز XRD و TEM نشان دهنده کاهش میانگین سایز نمونه ها با افزایش زمان کاشت یون است.
- شدت سیگنال EPR نمونه های HAP بمباران شده توسط یون کربنات در ۲۴ دقیقه، بالاتر از سایر نمونه هاست.
- در آخر می توان روش کاشت یون را یک تکنیک فیزیکی جهت افزایش شدت سیگنال EPR در نمونه های HAP به وسیله ی افزایش رادیکال های آزاد کربنات بر روی سطح کریستال و کاهش میانگین سایز آنها دانست.

مراجع:

۱. Bögl, K.W., Regulla, D.F., Suess, M.J., ۱۹۸۹. Health impact, identification, and dosimetry of irradiated food. Report of a WHO Working Group. Berich des Institute für Strahlenhygiene des Bundesgesundheitsamtes Neuherberg, FRG, ISH ۱۲۵.
۲. IAEA, ۲۰۰۲. Use of electron paramagnetic resonance dosimetry with tooth enamel for retrospective dose assessment. International Atomic Energy Agency, TECDOC-۱۳۳۱.
۳. Callens, F., Vanhalelewyn, G., Matthys, P., Boesman, E., ۱۹۹۸. EPR of carbonated derived radicals: Application in dosimetry, dating and detection of irradiation food. Applied Magnetic Resonance, ۱۴(۲-۳), ۲۳۵-۲۵۴.
۴. Liao, S., Watari, F., Xu. G., Ngiam, M., Ramakrishna, S., Chan, C.K., ۲۰۰۷. Morphological effects of variant carbonates in biomimetic hydroxyapatite. Materials Letters, ۶۱, ۳۶۲۴-۳۶۲۸.
۵. Oliveira, L.M., Rossi, A.M., Lopes, R.T., ۲۰۰۱. Dose response of A-type carbonated apatites prepared under different conditions. Radiation Physics and Chemistry, ۶۱(۳-۶), ۴۸۵-۴۸۷.
۶. Hajiloo, N., Ziaie, F., Mehtieva, S.I., ۲۰۱۱. Gamma irradiated EPR response of nano-structure hydroxyapatite synthesized via hydrolysis method. Radiation Protection Dosimetry, ۱۴۸(۴), ۴۸۷-۴۹۱.