

دراسة الشروط المثلى لتحضير المركب الحيوي هيدروكسي أباتيت في الجملة
ثلاثية المكون: $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2-(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4-\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ لاستخدامه طبياً

الدكتور نزار غنام *

الدكتور علي خليل **

الدكتور منذر أسعد ***

(تاريخ الإيداع 1 / 10 / 2017. قُبِلَ للنشر في 26 / 12 / 2017)

□ ملخص □

تم في هذا البحث دراسة الشروط المثلى لتحضير المركب الحيوي هيدروكسي أباتيت ذو الصيغة الكيميائية: $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2(\text{HA})$ في الجملة ثلاثية المكون: $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2-(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4-\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ حيث تم تحضير مركب نترات الكالسيوم اعتماداً على تكليس قشر البيض الأبيض للحصول على أكسيد الكالسيوم CaO والذي يعالج بحمض الأزوت، بينما فوسفات الأمونيوم أحادية الهيدروجين ومحلول الأمونيوم فأخذت من عبوتها النقية. تمت عملية تحضير المركب الحيوي هيدروكسي أباتيت $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2]$ ضمن شروط محددة أهمها: تركيز المحاليل المستخدمة، سرعة إضافة الكواشف، درجة حرارة المزيج التفاعلي، سرعة التحريك الدوراني، درجة نقاوة المواد المستخدمة، ودرجة حموضة المحلول pH. أظهرت الدراسة أنّ المركب الصلب المحضر في الجملة ثلاثية المكون والذي فصل عن الطور السائل وجفف وحل كيميائياً يملك الصيغة الكيميائية المجملية: $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ وذو نسبة مولية $\text{Ca}/\text{P} = 1.666$ ، وأن عملية التحضير كانت أفضل في النموذج المحروق من النموذج المجفف وهذا ما أكدته دراسة العينات للنموذجين المجفف والمحروق بمطيافية الأشعة تحت الحمراء IR ومطيافية انعراج الأشعة السينية XRD حيث كان الناتج في النموذج المحروق بلورياً أما في النموذج المجفف فكان الناتج مختلطاً بلوري وغير بلوري.

الكلمات المفتاحية: هيدروكسي أباتيت HA، الأشعة تحت الحمراء IR، انعراج الأشعة السينية XRD.

* أستاذ مساعد - قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية.

** أستاذ مساعد - كلية طب الأسنان - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية.

*** أستاذ مساعد - كلية طب الأسنان - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية.

Study the optimal conditions for the preparation of hydroxyapatite in the three-component system: $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\text{-}(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4\text{-NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ to be used medically

Dr.Nizar Ghannam *
Dr.Ali Khalil **
Dr.Mounzer Asaad ***

(Received 1 / 10 / 2017. Accepted 26 / 12 /2017)

□ ABSTRACT □

The aim of this research is to study the optimal conditions for the preparation of hydroxyapatite , Chemical formula: $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (HA). In the three-component system: $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\text{-}(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4\text{-NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$, Calcium Nitrate was prepared based on the calcification of the white eggshell . to obtain calcium oxide (CaO), which is treated with nitrogen acid, while ammonium phosphate Mono hydrogen and ammonium solution was taken from its pure packaging. Hydroxyapatite (HA) $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ was prepared under specific conditions, mainly: concentration of solutions used, speed of addition of reagents, reaction mix temperature, rotational speed, purity of materials used, and pH of the solution.

The study showed that the solid compound recorded in the three-component system, which was separated from the liquid phase and dried and chemically analyzed, has the total chemical formula $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ and has a Molar ratio of $\text{Ca} / \text{P} = 1.666$. and the preparation process was better in the model burned from the dried model and confirmed by the study of samples of the models dried and burned by IR infrared spectroscopy and XRD X ray diffraction spectroscopy, The burner model was a crystalline product, but in the dried model the output was mixed crystalline and not crystalline.

Keywords : hydroxyapatite HA , infrared IR , x-ray diffraction XRD .

*Associate Professor , Department of Chemistry, Faculty of Science, Tishreen University. Lattakia, Syria.

** Associate Professor, Faculty of Dentistry - Tishreen University- Lattakia, Syria.

*** Associate Professor , Faculty of Dentistry - Tishreen University -Lattakia, Syria.

مقدمة:

تعتبر خزفيات الفوسفوكالسيوم من ضمن مجموعة المواد الحيوية وهي ذات أهمية كبيرة ومتزايدة بسبب استخداماتها الطبية المتنوعة، حيث استخدمت بنجاح في عمليات ترميم العظام وطب الأسنان وجراحة الوجه و الفكين وذلك بسبب خصائصها (القابلية الحيوية biocompatible، الفعالية الحيوية bioactive والقدرة على التوصيل العظمي) وأيضاً بسبب امتلاكها تركيب كيميائي مماثل كثيراً للتركيب الكيميائي للنسيج المتمعدن للفقاريات وللطور المعدني لعظم الأسنان [1]. وتضم هذه المجموعة العديد من البدائل العظمية، نذكر منها: فوسفات الكالسيوم الأساسية والتي تسمى بـ هيدروكسي أباتيت HA (hydroxyapatite) ذات الصيغة الكيميائية: $[Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 : HA]$ والنسبة $Ca/P=1.67$ ، و فوسفات الكالسيوم الثلاثية: TCP ذات الصيغة الكيميائية: $[Ca_3(PO_4)_3 : TCP]$ على الشكلين α أو β والنسبة $Ca/P=1.5$ أو الخزفيات ثنائية الطور BCP، وتشمل على HA و β -TCP [1,2]. وتعتبر عملية تحضير المواد الحيوية فرع من الفروع الهامة جداً في مجال الكيمياء من الناحيتين الاقتصادية والتطبيقية ونذكر منها بالأخص هيدروكسي أباتيت حيث تلقى اهتماماً واسعاً صناعياً وفي مجال التكنولوجيا الحيوية، وذلك بسبب التشابه في بنيته البلورية مع بنية الأنسجة المنكلسة للفقاريات. ويحضر مركب هيدروكسي أباتيت $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ إما من العظام والمرجان أو في المختبر من تفاعلات كيميائية وبطرائق عدة نذكر منها: تقنية الترسيب (precipitation technique) [3,4,5]، طريقة (سول-جل) (sol-gel approach) [6]، التقنية الحرارية المائية (hydrothermal technique) [7]، تقنية المستحلب المتعددة (multiple emulsion) technique [8]، تقنية الترسيب الجزيئية الحيوية (biomimetic deposition technique) [9-10]، تقنية الترسيب الكهربية (electrodeposition technique) [11].

أهمية البحث وأهدافه

تعتبر عملية التحضير المعتمدة على موارد طبيعية حيوية نقية وذات كلفة اقتصادية منخفضة من العوامل الهامة في وقتنا الحاضر، من هنا كان التوجه في هذا البحث نحو تحضير هيدروكسي أباتيت HA باستخدام الجملة ثلاثية المكون:

$Ca(NO_3)_2-(NH_4)_2HPO_4-NH_3.H_2O$ ، حيث سيتم الحصول على نترات الكالسيوم من مصدر ذات منشأ حيوي طبيعي (قشر بيض الدجاج) الذي يحتوي على كمية كبيرة من مادة كربونات الكالسيوم $CaCO_3$ والتي سيتم استخلاصها وتحويلها إلى نترات الكالسيوم $Ca(NO_3)_2$ والتي بدورها تحول إلى المركب المطلوب بعد معالجتها كيميائياً مع ضبط الشروط المثلى للحصول على منتج عالي الجودة، والمادة المحضرة HA ستستخدم في النواحي التطبيقية في جراحة الفم والفكين وهذا مفيد من الناحية الاقتصادية بتوفير القطع الأجنبي والبيئية بالتخلص من قشر البيض.

طرائق البحث ومواده:

- المواد الكيميائية المستخدمة في البحث. (Chemical used in the research)

يبين الجدول (1) المواد الكيميائية المستخدمة في البحث.

الجدول (1) المواد الكيميائية المستخدمة في البحث

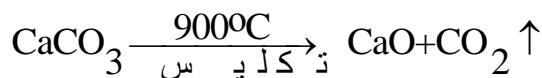
اسم المادة	الصيغة الكيميائية	الوزن الجزيئي (gr/mol)	% النقاوة	الشركة الصانعة
ملح ثنائي الصوديوم لإيتيلين ثنائي أمين رباعي حمض الخل	$C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8 \cdot 2H_2O$ (EDTA)	372.24	99.9%	Scharlau, Barcelona, SPAIN
ماءات الصوديوم	NaOH	40.00	99.0%	MERCK
حمض الآزوت	HNO_3	63.01	60%	Panareac, made in EU
فوسفات الأمونيوم أحادية الهيدروجين	$(NH_4)_2 HPO_4$	132.06	99.5%	MERCK
كلوريد الأمونيوم	NH_4Cl	53.49	99.5%	MERCK
محلول الأمونيا	$NH_3 \cdot H_2O$	35.04	35%	BDH
مولبيدات الأمونيوم رباعية الماء	$(NH_4)_6Mo_7 O_{24} \cdot 4H_2O$	1235.9	98-102%	MERCK
مشعر ايروكروم الأسود	$C_{20}H_{12}N_3NaO_7S$	-	نقي	REATIFS-RAL CLICHY-FRANCE

- الجزء العملي (practical part)

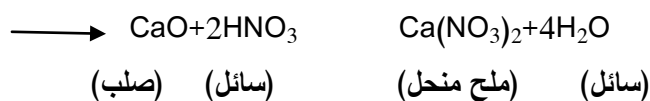
يتألف الجزء العملي في هذه الدراسة من خطوات عدة هي:

A- تحضير نترات الكالسيوم $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$

تم تحضير مركب نترات الكالسيوم مخبرياً اعتماداً على مصدر طبيعي (قشر البيض الأبيض) الذي يحتوي على نسبة عالية من كربونات الكالسيوم قدرها % 94.99 ، حيث أخذت كمية قدرها 26.299 gr من قشر البيض النظيف الجاف والمطحون ناعماً وذلك بعد نزع الغشاء البروتيني الملتصق به. ثم كلست في فرن نوع كاربوليت (Carbolit) عند الدرجة $900^\circ C$ فيؤدي ذلك إلى تفكك كربونات الكالسيوم حرارياً [12] الموجودة في قشر البيض حسب المعادلة الكيميائية الآتية:

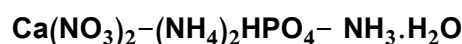


فينطلق غاز ثنائي أكسيد الكربون ويبقى مركب أبيض اللون من أكسيد الكالسيوم، وبعد التبريد وزنت كمية CaO فكانت 14gr، والتي عولجت بكمية من حمض الآزوت قدرها 250 ml تركيزه 2 M، فينحل أكسيد الكالسيوم كاملاً ويتشكل في المحلول نترات الكالسيوم المطلوبة بحسب التفاعل الآتي:

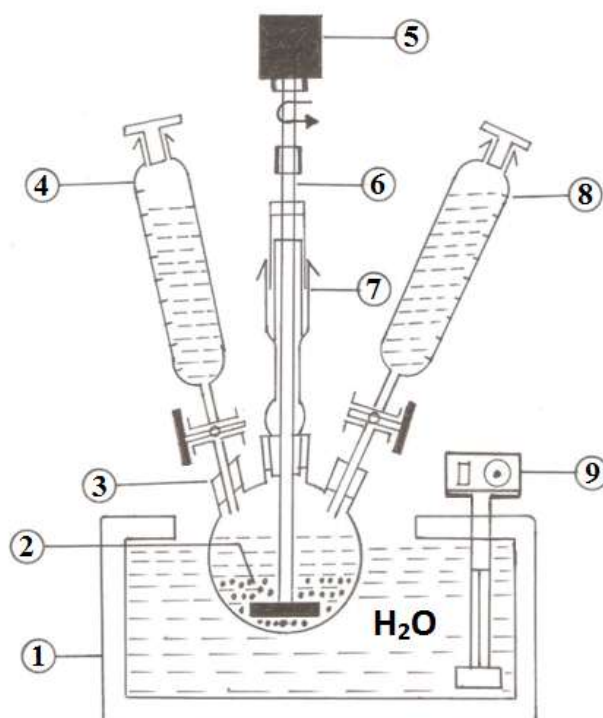


وكميتها (40.9415gr) ، ثم نرشح المحلول الذي سيستخدم لتحضير مركب هيدروكسي أباتيت، باستخدام المركب الكيميائي فوسفات الأمونيوم أحادية الهيدروجين $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ وبحضور وسط للتفاعل من محلول الأمونيا $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

B- دراسة تحضير هيدروكسي أباتيت في الجملة ثلاثية المكون:



بعد تحضير محلول نترات الكالسيوم ، ينقل إلى الحوجلة المقعرة ثلاثية الفتحات المصنفة (رقم 3) المبينه في الشكل (1) والموجودة ضمن منظم للحرارة ترموستات حراري نوع (LAUDA-THERMOSTAT, TYPE S) (8/1) (1) ويضبط عند درجة الحرارة 80°C ، أيضاً الحوجلة مزودة بقمعي تنقيط أحدهم يحتوي محلول الأمونيا (رقم 8) كميتها 14.92ml بتركيز 25% ونظاميتها 13.4N وكثافتها 0.91 وفي الآخر (رقم 4) يحتوي محلول فوسفات الأمونيوم أحادية الهيدروجين كميتها 250ml وتركيزها 0.6M. نضيف المحلولين من قمعي التنقيط بشكل متزامن بحيث يكون سرعة إضافة محلول فوسفات الأمونيوم أحادية الهيدروجين (بمعدل 1ml / دقيقة) بينما يكون سرعة إضافة محلول الأمونيا (بمعدل 1ml / 17دقيقة) بحيث يتم انتهاء المحلولين معاً وعند درجة حرارة 80°C ، ومع التحريك المستمر باستخدام محرك كهربائي بسرعة دورانية قدرها 1200 دورة/دقيقة، بعد الانتهاء من إضافة المحلولين نحرك الجملة مدة ثمان ساعات إضافية لتحقيق التوازن الطوري الكامل في الجملة التفاعلية. وقد قيست درجة pH المزيج التفاعلي فكانت $\text{pH}=11$ ، يتشكل في الحوجلة طورين طور صلب راسب أبيض اللون وطور سائل شفاف عديم اللون، يهضم الراسب مدة أربعة أيام ثم يغلى المحلول مع الراسب مدة ساعة لتحقيق التخثر ويبرد ويرشح باستخدام قمع بوخنر ويغسل الراسب بالماء ثنائي التقطير، يجفف الراسب في مجفف كهربائي عند درجة الحرارة 105°C حتى ثبات وزنه وكانت كتلته 24.187gr، يقسم الناتج النهائي إلى قسمين بالتساوي ، القسم الأول: يسمى **النموذج المجفف**، بينما القسم الثاني: يسمى **النموذج المحروق** وقد استحصل من النموذج المجفف على الشكل الآتي: بعد تحضير النموذج المجفف أخذت كمية منه وطحنت بشكل جيد باستخدام جرن من العقيق ثم وضعت في ذورق خزفي صغير ونقل إلى فرن كهربائي نوع (Carbolit) وحرقت العينة عند درجة حرارة 1000°C لمدة أربع ساعات ثم بردت العينة وطحنت بشكل جيد ومتجانس وهي تمثل النموذج المحروق.



الشكل (1) مجموعة تحضير المركب الحيوي هيدروكسي أباتيت $(\text{HA}) \text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$

- 1- ترموستات للتحكم و تثبيت درجة حرارة المزيج التفاعلي 2- الطور الصلب المتشكل في الجملة التفاعلية وبتماس مع الطور السائل
- 3- حوالة مقعرة بثلاثة فتحات مصنفة 4- قمع تنقيط يحوي محلول فوسفات الأمونيوم أحادية الهيدروجين $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ بتركيز 0.6M
- 5- محرك كهربائي دوراني لتحريك المزيج التفاعلي.
- 6- قضيب تحريك زجاجي 7- وصلة زجاجية 8- قمع تنقيط يحوي محلول الأمونيا $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ بتركيز 25%.

النتائج والمناقشة:

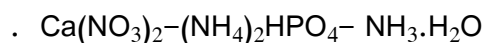
- التحليل الكيميائي للطور الصلب المجفف

(Chemical analysis of solid phase dried)

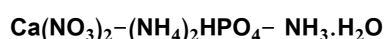
تؤخذ عينة من الطور الصلب المجفف للتحليل قدرها 0.2gr وتحل بحمض الأزوت المركز وبالغليان فتحل العينة بالكامل ثم تبرد وينقل المحلول إلى بالون معايرة سعته 100ml ويكمل المحلول بالماء ثنائي التقطير حتى الإشارة على بالون المعايرة. ثم يتم التحليل الكمي لكل من شوارد الكالسيوم والفوسفات والهيدروكسيل وفق الطرائق المرجعية، حيث تمت معايرة الكالسيوم باستخدام معايرات تشكل المعقدات (Complexometric titration) [13] باستخدام محلول قياسي من إينتلين دي أمين تترا حمض الخل ثنائي الصوديوم (EDTA 0.1N) وعند قيمة محددة لـ pH المحلول، حيث تم استخدام محلول موقى buffer (pH=10) وبوجود مشعر (Indicator) إيروكروم الأسود $(\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{O}_7\text{N}_3\text{S})$ (Eriochrome Black T) والذي يطبق للمعايرة المباشرة لـ Ca^{2+} [14,15]. وقد تم تحديد كمية شوارد الفوسفات PO_4^{3-} بالطريقة الوزنية بترسيبها بمولبيدات الأمونيوم $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ في وسط من حمض الأزوت المركز $\text{pH} < 1$ ومع التسخين فيتشكل راسب أصفر من فوسفومولبيدات الأمونيوم $(\text{NH}_4)_3\text{H}_4[\text{P}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6]$ ثم يهضم لفترة ساعة، بعد ذلك يرشح ويجفف في فرن درجة حرارته $200-400^\circ\text{C}$ حتى

ثبات وزنه فنحصل على الصيغة النهائية $[PMo_{12}O_{42}] (NH_4)_3$ ثم تحسب نسبة الفوسفات [16]. وتم تحديد الهيدروكسيل بمعايرة الفائض من الحمض بالتعديل بماءات الصوديوم.

يبين الجدول (2) نتائج التحليل التجريبية لشوارد الطور الصلب المجفف المتشكل في الجملة ثلاثية المكون:



الجدول (2) يبين نتائج التحليل التجريبية لشوارد الطور الصلب المتشكل في الجملة ثلاثية المكون:



شوارد الطور الصلب	Ca ⁺² %	PO ₄ ⁻³ %	OH ⁻ %
النسبة المئوية	39.8938	56.7160	3.3902

والجدول (3) يبين القيم الحسابية للنسب المئوية للشوارد الموجودة في مركب هيدروكسي أباتيت



الجدول (3) يبين القيم الحسابية للنسب المئوية للشوارد الموجودة

في مركب هيدروكسي أباتيت (فوسفات الكالسيوم الأساسية) $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$

النسبة المئوية الحسابية		
Ca ⁺² %	PO ₄ ⁻³ %	OH ⁻ %
39.8948	56.7195	3.3856

نلاحظ من الجدولين (2) و(3) تقارب جيد بين القيم التجريبية والحسابية للنسب المئوية للشوارد المكونة لمركب

هيدروكسي أباتيت المحضر في الجملة ثلاثية المكون:

$Ca(NO_3)_2 - (NH_4)_2HPO_4 - NH_3.H_2O$. وهذا يدل على أن الشروط المطبقة في عملية التحضير جيدة.

– تحديد الصيغة الكيميائية المجلدة للطور الصلب

(Determine the chemical formula outlined solid phase)

بعد تحليل الطور الصلب المتشكل كيميائياً حددت الصيغة الكيميائية المجلدة كما هو مبين في الجدول

(4)، [17,18]. (ملاحظة: يتشكل في الطور السائل نترات الأمونيوم).

الجدول (4) يبين الطريقة الحسابية لتحديد الصيغة الكيميائية المجلدة للطور الصلب المتشكل

في الجملة ثلاثية المكون المدروسة: $Ca(NO_3)_2 - (NH_4)_2HPO_4 - NH_3.H_2O$

شوارد الطور الصلب	Ca ⁺²	PO ₄ ⁻³	OH ⁻
% النسبة المئوية	39.8938	56.7160	3.3902
نقسم النسب المئوية للشوارد على الوزن الذري أو الجزيئي لها	39.8938/40.08 = 0.995354	56.7160/94.9714 = 0.597190	3.3902/17.0074 = 0.19933
نقسم الأرقام الناتجة أعلاه على أصغرها	0.995354/0.19933 =4.993498	0.597190/0.19933 =2.995986	0.19933/0.19933 =1

نضرب الأرقام الناتجة بـ 2 ونقربها إلى أقرب رقم صحيح	9.986996 ~ 10	5.991972 ~ 6	2
فتكون الصيغة الكيميائية المجملة للطور الصلب المتشكل هي:	$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$		

وجد من خلال الجدول (4) والعمل التجريبي أن الصيغة الكيميائية المجملة و النهائية للطور الصلب هي: $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ وهي تتطابق وبشكل جيد مع صيغة مركب هيدروكسي أباتيت HA الموجودة في المراجع العلمية [19, 20]. وهذا يدل على صحة تحضير المركب المطلوب في الجملة المدروسة.

- تحديد النسبة المولية: Ca/P لمركب هيدروكسي أباتيت المحضر في الدراسة

Determine the molar ratio Ca/P compound hydroxyapatite recourd in the) (study

تعتبر النسبة المولية Ca/P لمركب هيدروكسي أباتيت HA من المؤشرات الهامة جداً لأجل استخدامه في الأعمال الطبية والجراحية [19,20]. وقد حددت كما يلي: بعد تحديد النسبة المئوية لشاردة الفوسفات كما في الجدول (3) والتي منها نحسب النسبة المئوية للفوسفور فتكون $P^{+5}\% = 18.496785$ وقد حددت النسبة المئوية للكالسيوم فكانت $Ca^{+2}\% = 39.8938$ بعد ذلك نحدد النسبة المولية كما في الجدول (5):

الجدول (5) يبين تحديد النسبة المولية Ca/P لمركب هيدروكسي أباتيت

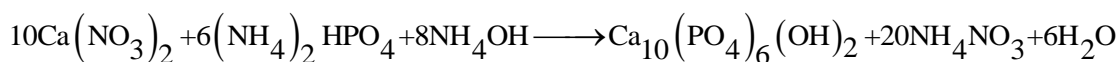
الشوارد	$Ca^{+2}\%$	$P^{+5}\%$
النسبة المئوية للشوارد	39.8938	18.496785
نقسم النسبة المئوية على الوزن الذري	$39.8938/40.08 = 0.995354$	$18.496785/30.9738=0.597175$
Ca/P النسبة المولية	$0.995354 / 0.597175=1.666$	

نلاحظ من الجدول (5) أن النسبة المولية التجريبية Ca/P لمركب هيدروكسي أباتيت المستحصل عليها في الدراسة تتطابق وبشكل جيد مع النسبة المولية Ca/P لمركب هيدروكسي أباتيت الموجودة في المراجع العلمية المبينة في الجدول الآتي:

المرجع العلمي	[19]	[20]	[21]
النسبة Ca/P	1.67	1.71	1.674

- حساب المردود

تبعاً لكميات المواد الأولية التي دخلت في التفاعل:



في الجملة الثلاثية: $Ca(NO_3)_2 - (NH_4)_2HPO_4 - NH_3 \cdot H_2O$ ، فقد حسبت كتلة هيدروكسي أباتيت النظرية فكانت

25.0798 gr ، بينما كانت كتلة هيدروكسي أباتيت العملية هي 24.1870 gr ومنه نجد أن المردود قد بلغ القيمة 96.44 وحسبت من العلاقة الآتية:

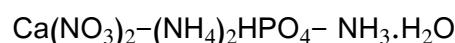
$$\text{المردود} = \frac{24.1870}{25.0798} = 96.44$$

نلاحظ أن قيمة المردود جيدة وبالتالي فإنه يوجد ضياع كمية قليلة في المادة المحضرة ويعود سبب ذلك إلى ضياع جزء من المادة أثناء العمل التجريبي.

- دراسة الخواص الطيفية للمركبات المحضرة

(Study the spectral properties of the compounds prepared)

درست المركبات المحضرة ووفقاً للنموذجين المجفف و المحروق للهيدروكسي أباتيت HA بمطيافية الأشعة ماتحت الأحمر IR ، وبمطيافية انعراج الأشعة السينية XRD. ثم قورنت مع الدراسات المرجعية لمعرفة دقة شروط تحضيرها في الجملة ثلاثية المكون :



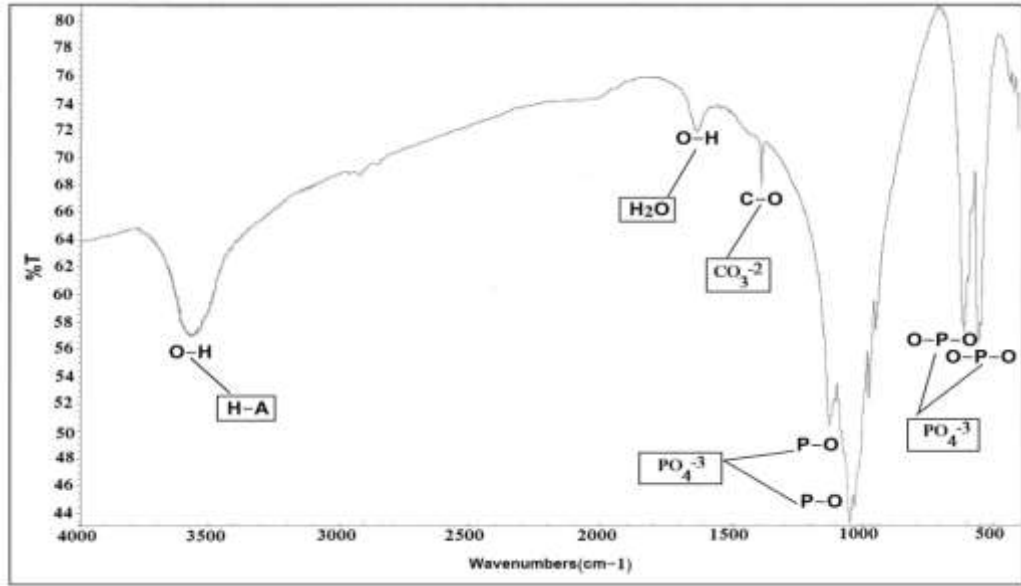
- دراسة العينتين المجففة والمحروقة بمطيافية الأشعة ماتحت الأحمر IR

(Study dried and burned the two samples in the IR spectroscopy)

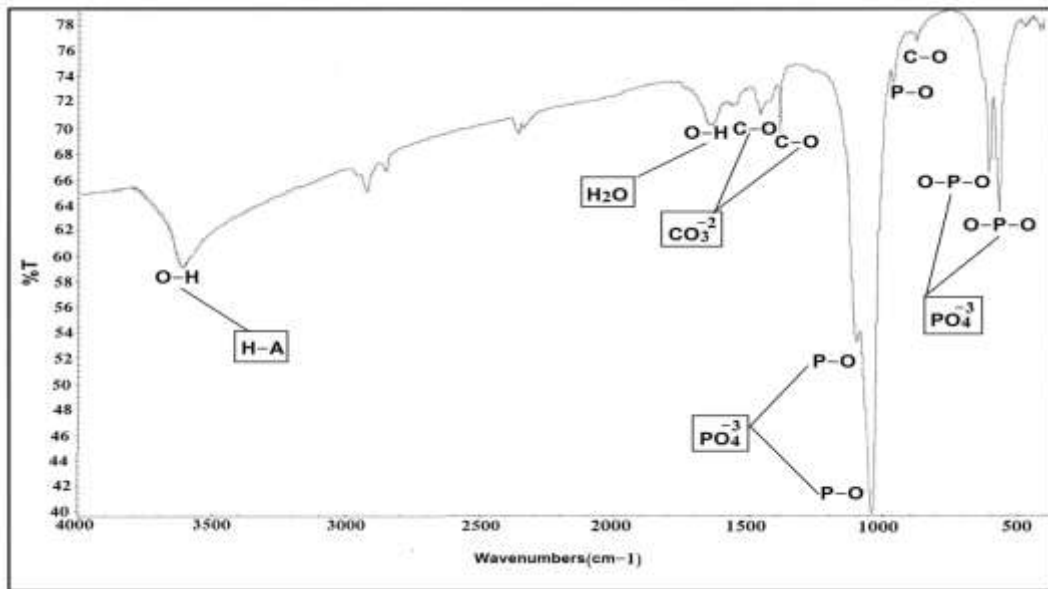
سحبت أطيف الأشعة ماتحت الأحمر IR للنموذجين المجفف و المحروق للهيدروكسي أباتيت HA باستخدام الجهاز: (FT-IR THERMO NICOLET 6700) في المجال: (400-4000 Cm^{-1}) وذلك ضمن الشروط الآتية:

SCAN 64 , RESOLUTION 4 Cm^{-1} ,MIRROR VELOCITY 0.6329 , APERTURE)

(74) يبين الشكل (2) طيف ماتحت الأحمر FT-IR للهيدروكسي أباتيت HA (النموذج المجفف عند درجة حرارة 105°C) والشكل (3) طيف ماتحت الأحمر FT-IR للهيدروكسي أباتيت HA (النموذج المحروق عند درجة حرارة 105°C). نلاحظ من الشكلين (2) و(3) وجود قمم تتوافق مع اهتزازات امتطاط (stretching vibration modes) للروابط من نوع P-O في المجال ($975-1110 \text{Cm}^{-1}$) وقمم تتوافق مع اهتزازات انحناء (bending mode) للروابط من نوع O-P-O في المجال ($560-602 \text{Cm}^{-1}$) ويكون كلا النوعين تابع لمجموعة الفوسفات PO_4^{3-} الموجودة في بنية هيدروكسي أباتيت HA ، وقمم تتوافق مع اهتزازات لـ OH^- تعود إلى مركب هيدروكسي أباتيت HA وأخرى تعود لجزيئات الماء الممتص وقيمها مبينة في الجدولين (6) و(7). وأيضاً قمم تتوافق مع C-O تابعة لمجموعة الكربونات CO_3^{2-} والتي تتشكل بسبب امتصاص غاز CO_2 في المحلول أثناء عملية التحضير للمركب وتشكيل الكربونات [22] ، أيضاً من خلال مقارنة الشكلين (2) و(3) نلاحظ أن القمم التابعة للفوسفات في النموذج المحروق أصبحت أضيق بشكل أكثر مما هي عليه في النموذج المجفف وسبب ذلك زيادة البلورة في النموذج المحروق . ويبين الجدول (6) أهم قيم اهتزازات الروابط التجريبية الموجودة في مركب هيدروكسي أباتيت HA (النموذج المجفف عند درجة حرارة 105°C) ومقارنتها مع النموذج المجفف المرجعي [23] .



الشكل (2) طيف ماتحت الأحمر للهيدروكسي أباتيت (النموذج المجفف عند درجة حرارة 105°C)



الشكل (3) طيف ماتحت الأحمر للهيدروكسي أباتيت (النموذج المحروق عند درجة حرارة 1000°C)

الجدول (6) يبين أهم قيم اهتزازات الروابط التجريبية الموجودة في مركب هيدروكسي أباتيت HA (النموذج المجفف عند درجة حرارة 105 °C) ومقارنتها مع النموذج المجفف المرجعي [23]

نوع النموذج لمركب هيدروكسي أباتيت HA	قيم اهتزاز الرابطة (Cm ⁻¹)				
	P-O (stretching vibration modes)	O-P-O (bending mode)	C-O	O-H (H ₂ O)	O-H (HA)
النموذج المجفف المحضر في الدراسة	975,1045,1110	560,602	920,1360	1630	3565
النموذج المجفف المرجعي [23]	962,1038,1095	565,603	1420	1650	3570

نلاحظ من الجدول (6) تقارب جيد بين قيم اهتزازات الروابط الموجودة في مركب هيدروكسي أباتيت HA المحضر تجريبياً (النموذج المجفف) مع القيم الموصوفة في المرجع العلمي [23]، و الجدول (7) يبين أهم قيم اهتزازات الروابط التجريبية الموجودة في مركب هيدروكسي أباتيت HA (النموذج المحروق عند درجة حرارة 1000 °C) ومقارنتها مع النموذج المحروق المرجعي [24]

الجدول (7) يبين أهم قيم اهتزازات الروابط التجريبية الموجودة في مركب هيدروكسي أباتيت HA (النموذج المحروق عند درجة حرارة 1000 °C) ومقارنتها مع النموذج المحروق المرجعي [24]

نوع النموذج لمركب هيدروكسي أباتيت HA	قيم اهتزاز الرابطة (Cm^{-1})				
	P-O (stretching vibration modes)	O-P-O (bending mode)	C-O	O-H (H ₂ O)	O-H (HA)
النموذج المحروق العملي	1052,1095	475,565,602	925,1385	1645	3580
النموذج المحروق المرجعي [24]	1060,1090	472,570,606	1459	1640	3575

أيضاً نلاحظ من الجدول (7) تقارب جيد بين قيم اهتزازات الروابط الموجودة في مركب هيدروكسي أباتيت HA المحضر تجريبياً (النموذج المحروق) مع القيم الموصوفة في المرجع العلمي [24]. بمقارنة قيم قمم الاهتزازات التابعة للمركب المحضر وفق النموذجين (المجفف والمحروق) مع القيم الموجودة في المراجع العلمية المذكورة نستنتج أن المركب المحضر هو مركب هيدروكسي أباتيت HA والاختلاف يكون في درجة البلورة بحيث تكون أفضل في النموذج المحروق.

- دراسة العينتين المجففة والمحروقة بمطيافية الأشعة السينية

(Study of dried and burned samples in the x-ray spectroscopy)

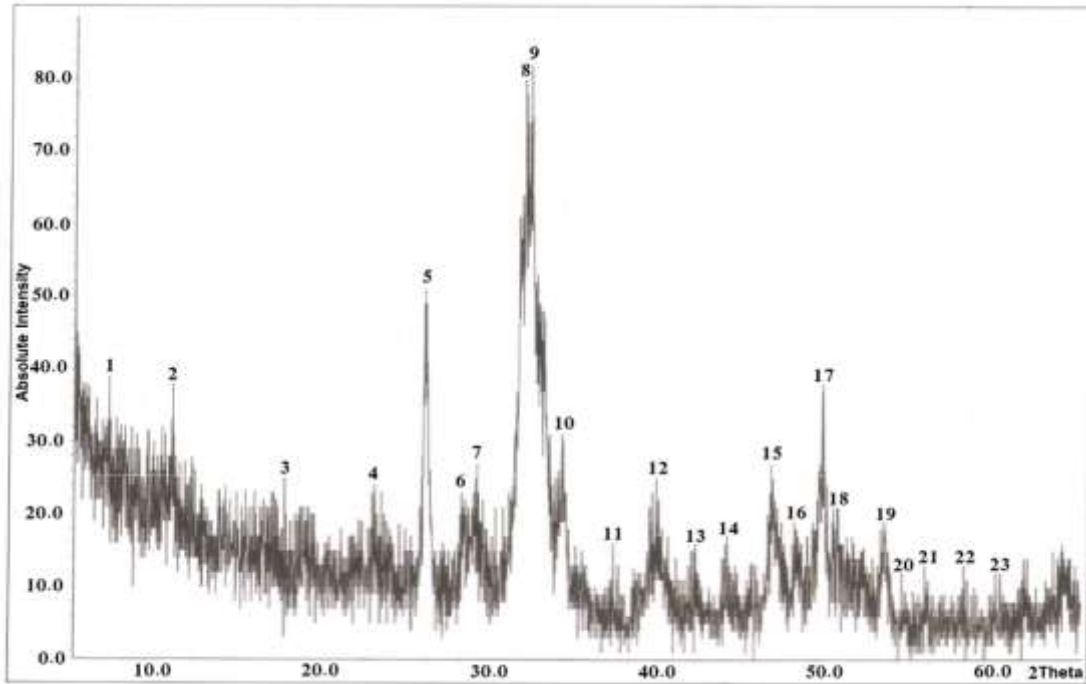
سحبت أطيف انعراج الأشعة السينية XRD للنموذجين المجفف و المحروق للهيدروكسي أباتيت HA باستخدام الجهاز (stoe stadi p diffractometer transmission) في هيئة الطاقة الذرية وذلك ضمن الشروط الآتية:

Radiation	Scan mode	Detector	Monochromator	Scan Type	Generator
CuK α 1 0.154060 °A	Transmission	Linear psD	Curved germanium III	2theta mega	40kV,30mA

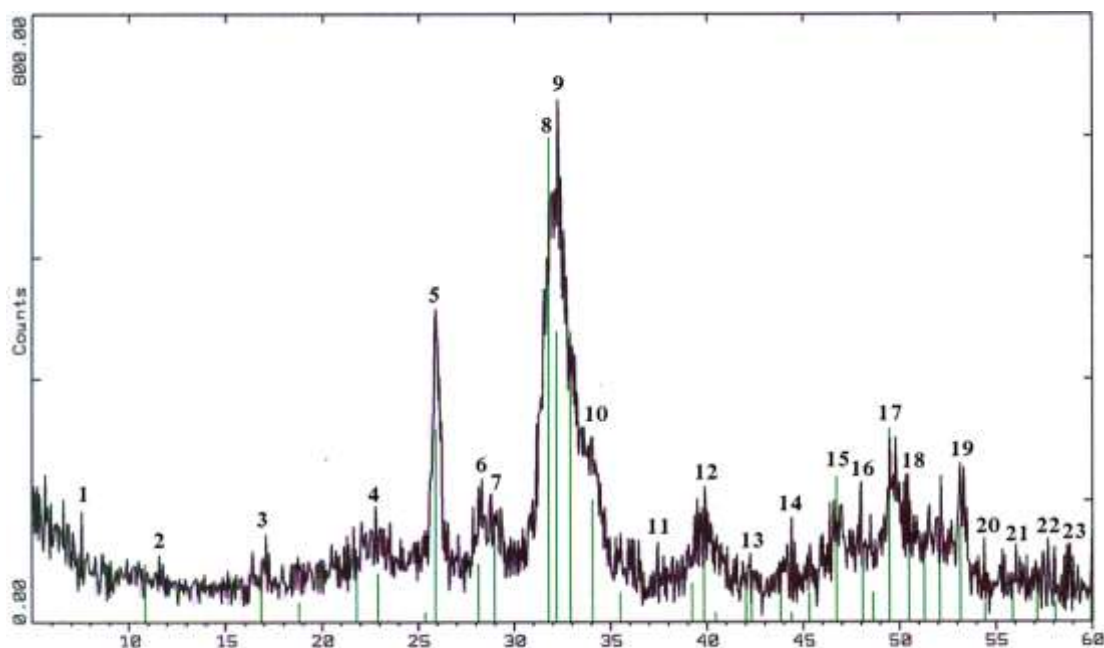
يبين الشكل (4) طيف انعراج الأشعة السينية XRD للمركب المحضر (النموذج المجفف عند درجة الحرارة 105°C). والشكل (6) طيف انعراج الأشعة السينية XRD للمركب المحضر (النموذج المحروق عند درجة حرارة 1000°C) نلاحظ من خلال مقارنة الشكلين (4) و(6) وجود قمم رئيسية مميزة لكلا النموذجين، وإن مطيافية XRD قد ميزت وبشكل واضح بين النموذج المجفف حيث يمثل بدرجة ضعيفة التبلور ويظهر ذلك من خلال القمم العريضة والشدة المنخفضة بينما في النموذج المحروق كانت القمم ضيقة وواضحة وذات شدة كبيرة وهي ناتجة عن تشكل مركب متبلور بشكل واضح.

وبمقارنة الشكل (4) طيف XRD التابع للمركب المحضر في الدراسة (النموذج المجفف) مع الشكل (5) طيف XRD التابع لمركب الهيدروكسي أباتيت HA (النموذج المجفف) الموجود في المرجع العلمي [25] نلاحظ التطابق وبشكل جيد في مواقع القمم المعبر عنها بـ 2θ وهذا أيضاً ما يبينه الجدول (8) الذي يعطي قيم مواقع القمم للنموذج المجفف المحضر في الدراسة والموجودة في المرجع العلمي [25].

أيضاً وبمقارنة الشكل (6) طيف XRD التابع للمركب المحضر في الدراسة (النموذج المحروق عند درجة الحرارة $1000\text{ }^\circ\text{C}$) مع الشكل (7) طيف XRD التابع لمركب الهيدروكسي أباتيت HA (النموذج المحروق) الموجود في المرجع العلمي [26] نلاحظ التطابق وبشكل جيد في مواقع القمم المعبر عنها بـ 2θ وهذا أيضاً ما يبينه الجدول (9) الذي يعطي قيم مواقع القمم للنموذج المحروق المحضر في الدراسة والموجودة في المرجع العلمي [26]. وهذا ما يدعى بالمطابقة الطيفية ومنه نجد أن مواقع القمم والشدة في طيف XRD للمركب المحضر في النموذجين المجفف والمحروق في اتفاق جيد مع مواقع القمم والشدة لمركب هيدروكسي أباتيت HA الموجود في المراجع [25,26]. وبالتالي فالمركب المحضر في النموذجين هو هيدروكسي أباتيت HA وهو يشكل طور وحيد، إلا أن الاختلاف بينهم يكون في درجة البلورة.



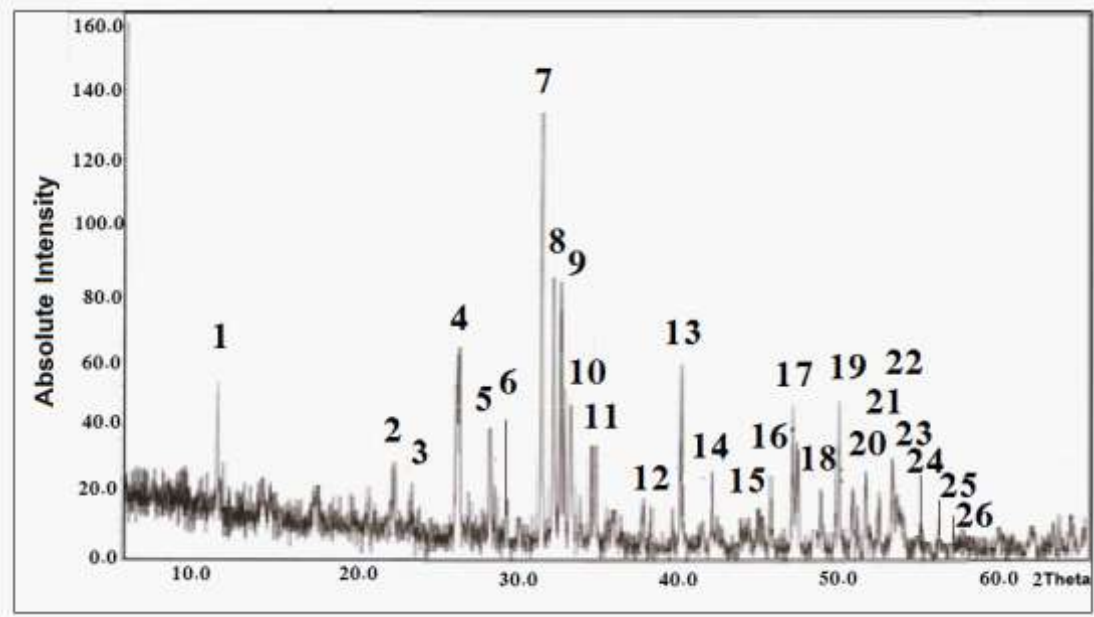
الشكل (4) منحنى طيف انعراج الأشعة السينية (XRD) للنموذج المجفف في الدراسة العملية عند درجة الحرارة $105\text{ }^\circ\text{C}$



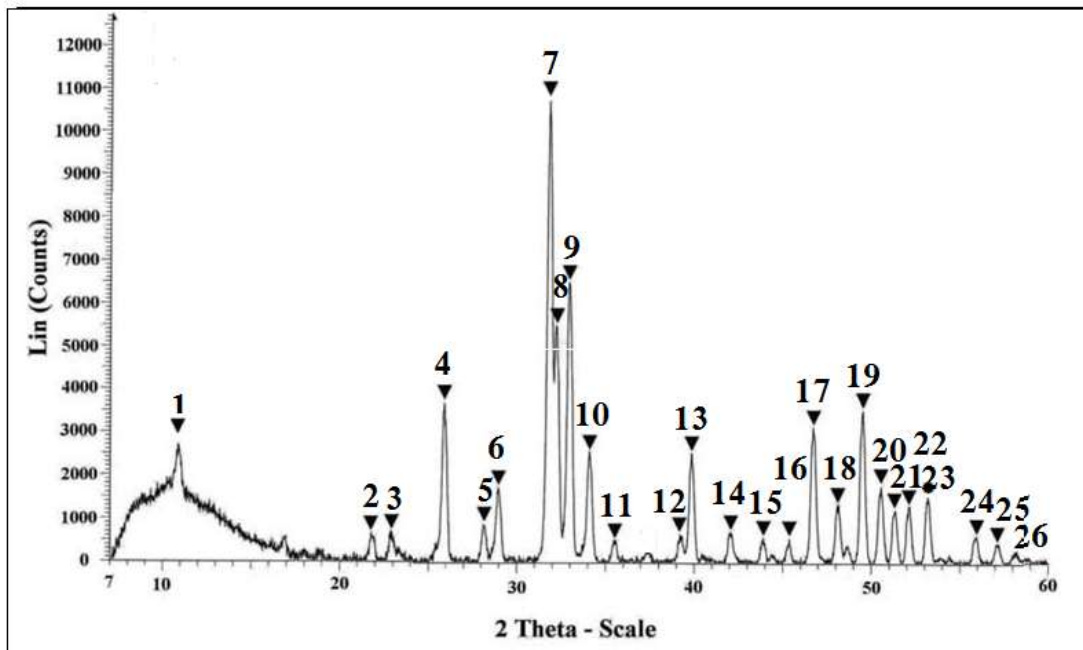
الشكل (5) منحنى طيف انعراج الأشعة السينية (XRD) للنموذج المجفف في الدراسة المرجعية [25] عند درجة الحرارة 105 °C

الجدول (8) يبين قيم مواقع القمم 20 للنموذج المجفف المحضر في الدراسة و المرجعي [25]

رقم القمة في طيف XRD	موقع القمة المرجعي 2θ في النموذج المجفف	موقع القمة العملي 2θ في النموذج المجفف	رقم القمة في طيف XRD	موقع القمة المرجعي 2θ في النموذج المجفف	موقع القمة العملي 2θ في النموذج المجفف
1	7.30	7.25	13	42.1	42.1
2	11.50	11.12	14	44.2	43.8
3	17.50	17.75	15	46.8	46.9
4	23	23.5	16	48	48
5	25.99	26.0	17	49.5	49.60
6	28.1	28.12	18	50.5	50.50
7	29.0	29.10	19	53.2	53.60
8	31.98	32.0	20	54.5	55.6
9	32.2	32.62	21	56.5	56.8
10	34.1	34.25	22	57.5	57.566
11	37.5	37.25	23	58.9	58.75
12	39.9	39.75			



الشكل (6) منحنى طيف انعراج الأشعة السينية(XRD) للنموذج المحروق في الدراسة العملية عند درجة الحرارة 1000 °C



الشكل (7) منحنى طيف انعراج الأشعة السينية(XRD) للنموذج المحروق في الدراسة المرجعية [26] عند درجة الحرارة 1000 °C

الجدول (9) يبين قيم مواقع القمم 20 للنموذج المحروق العملي المحضر في الدراسة والمرجعي [26]

رقم القمة في طيف XRD	موقع القمة المرجعي 20 في النموذج المحروق	موقع القمة العملي 20 في النموذج المحروق	رقم القمة في طيف XRD	موقع القمة المرجعي 20 في النموذج المحروق	موقع القمة العملي 20 في النموذج المحروق
1	11.1123	11.1765	14	42.2801	42.19980
2	21.9801	22.0025	15	44.2509	44.3785
3	23.1004	23.2089	16	45.5891	45.4099
4	26.5975	26.4814	17	46.9011	46.8079
5	27.1308	27.1250	18	48.2078	48.3022
6	28.4530	28.3750	19	49.6250	49.5789
7	32.0012	32.0025	20	50.4591	52.3257
8	32.3103	32.1875	21	51.4982	51.4108
9	33.0014	33.1074	22	52.2110	52.1907
10	34.2668	34.8725	23	53.3254	53.3599
11	35.5992	35.5001	24	56.1021	56.1120
12	39.3300	39.3332	25	57.1498	57.1139
13	40.0001	40.1275	26	58.2271	58.1398

الاستنتاجات والتوصيات:

الاستنتاجات:

1- حضر المركب الكيميائي هيدروكسي أباتيت HA في هذه الدراسة في الجملة ثلاثية المكون:
 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2-(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4-\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ لاستخدامه طيباً، وقد حضرت نترات الكالسيوم من تكليس قشر
 البيض الخابوري (مصدر طبيعي)، ثم معالجته بحمض الآزوت .

2- كانت عملية التحضير ضمن شروط مخبرية بسيطة مبينة في الجدول الآتي:

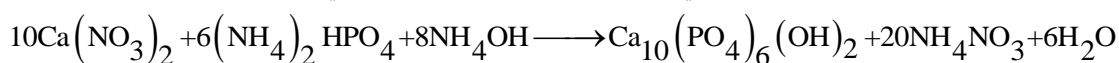
درجة حرارة المزيج التفاعلي	80°C
سرعة التحريك الدوراني	1200 دورة/دقيقة
نظامية محلول الأمونيا	13.4 N
تركيز محلول فوسفات الأمونيوم أحادية الهيدروجين	0.6 M
سرعة إضافة محلول الأمونيا	17/1ml دقيقة
سرعة إضافة محلول فوسفات الأمونيوم أحادية الهيدروجين	1ml /دقيقة
مدة تحريك الجملة التفاعلية	8 ساعات
درجة حموضة المحلول	pH=11
مدة الهضم	4 أيام

درجة حرارة تجفيف النموذج المجفف	105°C
درجة حرارة حرق النموذج المحروق	1000°C

3- تظهر الدراسة أن الصيغة الكيميائية المجدلة للطور الصلب المتشكل في الجملة ثلاثية المكون: $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2-(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4-\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ هي: $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ وهي متوافقة مع المراجع العلمية التي ذكرت، كما وأن النسبة المولية للكالسيوم إلى الفوسفور Ca/P تساوي القيمة العملية 1.666 وهي قريبة جداً من القيم المرجعية وهذا مؤشر قوي على أنه يمكن استخدام المادة المحضرة HA في الأعمال الجراحية الطبية.

4- مطيافية الأشعة ماتحت الأحمر IR تبين وجود المجموعات الوظيفية الفوسفات PO_4^{-3} ، الهيدروكسيل OH^- في بنية المركب المحضر في الدراسة بالإضافة إلى وجود الكربونات CO_3^{-2} في البنية والناجمة عن انحلال غاز CO_2 في المحلول أثناء تحضير المركب وأن شدة القمة العائدة للكربونات تتناقص في النموذج المحروق عن المجفف بسبب تفكك الكربونات في درجات الحرارة فوق 800°C . وبالمطابقة الطيفية للنموذجين الجاف والمحروق مع الأطياف في المراجع العلمية تبين أن المركب المحضر هو هيدروكسي أباتيت HA.

5- مطيافية انعراج الأشعة السينية XRD للمركبات المحضرة (النموذج المجفف- النموذج المحروق) تظهر وجود طور أحادي تابع للهيدروكسي أباتيت HA، وهذا أيضاً ما تؤكد المطابقة الطيفية مع المراجع العلمية. وأن القمم الحادة في الشكل (6) التابعة للنموذج المحروق تؤكد على أن درجة التبلور مرتفعة عما هي عليها في النموذج المجفف الشكل (4) وهي تعود للمركب ذي الصيغة المجدلة: $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ وهذا أيضاً ما أكدته تحليل الأشعة ماتحت الأحمر. ولذلك يمكن أن يوصف التفاعل الحاصل في الدراسة وضمن شروط التفاعل التي ذكرت بالمعادلة الكيميائية:



6- المركب المحضر في الجملة ثلاثية المكون: $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2-(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4-\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ وبعد التأكد من صيغته بالتحليل الكيميائي والطيفي ومقارنتها مع المراجع العلمية فإنه سيستخدم في بحث آخر للاستفادة منه طبيياً.

7- تعتبر هذه الدراسة مفيدة بيئياً إذ نتخلص من نفاية قشر البيض واقتصادياً حيث توفر القطع الأجنبي لشراء مادة الهيدروكسي أباتيت HA.

التوصيات:

إجراء عملية تحضير مركب هيدروكسي أباتيت في جو خامل وبمعزل عن الهواء الجوي حتى لا يمتص غاز ثنائي أكسيد الكربون الجوي من قبل المحلول أثناء التحضير وبالتالي ينعكس ذلك على جودة المركب الناتج.

المراجع:

[1]- K. De Groot. 1983-*Ceramics of Calcium phosphates: preparation and properties*, In : K.De Groot, editor. Bioceramics of Calcium Phosphate-Bocaraton : CRC press, p100-114.

[2]-K. De Groot. 1998-*Effect of porosity and physico-chemical properties on The Stability, resorption and Strength of Calcium phosphate Ceramics in* : P. Ducheyne and J.Lemons, editors. Bioceramics : Materiel characteristics versus in vivo Behavior, New York : Annals of New York Academy Sciences , p268-277.

[3]- Santos MH, de Oliveira M, de Freitas Souza P, Mansur HS, Vasconcelos WL. 2004- *Synthesis control and characterization of hydroxyapatite prepared by wet precipitation process*, Mater Res, 7(4):p 625-630.

- [4]- Manuel CM, Ferraz MP, Monteiro FJ. 2002-*Nanoapatite and microporous structures of hydroxyapatite*. Proceeding of the 17 th European Society of Biomaterials. Barcelona, Spain. T 153.
- [5]- Manuel CM, Ferraz MP, Monteiro FJ. *Synthesis of hydroxyapatite and tri calcium phosphate nanoparticles*.2003- Preliminary Studies. Key Eng Mater.;p 240-242: 555-58.
- [6]- Chai CS, Ben-Nissan B. Bioactive. 1999-*nanocrystalline sol-gel hydroxyapatite coatings*. J Mater Sci: Mater Med, 10: p 465-469.
- [7]- Manafi SA, Joughehdoust S. 2009-*Synthesis of hydroxyapatite nanostructure by hydrothermal condition for biomedical application*. Iranian J Pharm Sci, 5(2): p89-94.
- [8]-Kimura I. *Synthesis of hydroxyapatite by interfacial reaction in a multiple emulsion*. 2007-Res .Lett Mater Sci, Article ID 71284:p 1-4.
- [9]- Tas AC. 2000-*Synthesis of biomimetic hydroxyapatite powders at 37 degrees C in synthetic body fluids*. Biomaterials, 21:p 1429-1438.
- [10]- Thamaraiselvi TV, Prabakaran K, Rajeswari S. 2006-*Synthesis of hydroxyapatite that mimic bone mineralogy*. Trends Biomater Artif Org, 19(2):p 81-83.
- [11]- Shikhanzadeh M. 1998-*Direct formation of nanophase hydroxyapatite on cathodically polarized electrodes*. J Mater Sci: Mater Med, 9: p67-72.
- [12]-Robert F. Speyer. 1994- *Thermal Analysis Of Materials*. Marcel Dekker, Inc. New York*Basel*Hong Kong.P.37
- [13]- J. D. Lee. 1991-*Concise Inorganic Chemistry*. fourth edition. Chapman &Hall. Educational Low priced books scheme. Printed and bound in -81- haracter. P 230.
- [14]- John A. Dean.1995- *Analytical Chemistry Handbook*. Mc graw-Hill, Inc. New York, San Francisco, London, Mexico city.P 3.56, 3.95.
- [15]- Gerold. Schwarzenbach, Hermann Flaschka. 1969- *Complexometric Titrations* second English edition H. M. N. H Traving. Methuen & Coltd. P 77-78, 173-175.
- [16]- Jeffery G.H, Bassett.J,Mendham. J,Denney.R.C. 1989 – *Vogel's textbook of quantitative chemical analysis*.Longman scientific@Technical.Fifth Edition.p.485.
- [17]- Skoog. D. A, West. D. M , James holler. F 1988 *Fundamentals of Analytical Chemistry* Fifth Edition, New York .P 29, 33, 36, 76, 208-211
- [18]- Lambert. J. B, Shurvell. H. F, Lightner . D. A, Graham Cooks. R.1998 *Organic Structural Spectroscopy*. Prentice – Hall, Inc. New Jersey .U.S.A. P 270.
- [19]- Nayak.A.K. 2010 – *Hydroxyapatite synthesis methodologies: Anoverview*.Int. J. Chem Tech Res, Vol.2,No.2.Orissa,India.p.904.
- [20]- Eslamic.H. ,Solati-Hashjin.M. 2008 -*Synthesis and characterization of hydroxyapatite nanocrystals via chemical precipitation technique*.Iranian Journal of pharmaceutical sciences. 4(2).p.129,127.
- [21]- Byung-Hoon Kang, Su Chak Ryua, and Hong Chae Park.2012- *A study of the use of a hydroxyapatite and poly(methyl methacrylate) composite as a material for implants*.Journal of Ceramic Processing Research. Vol. 13, No. 6, p792 .
- [22]- Pramanik, S., Agarwal, A.K., Rai, K.N., Garg, A. 2007- *Development of High Strength Hydroxyapatite by Solid State Sintering Process*. Ceramics International, 33, p.419-426.
- [23]- Dan Nicolae Ungureanu.2002-*Investigations Regarding Structural Characteristics Of Some Ceramic Powders Heattreated At Low Temperatures*. Valahia University of Targoviste, 2 Blvd. Carol, 130024, Targoviste, Romania.P.83.

[24]- Santanu Bhattacharyya, Smrutisikha Bal. 2010- *Hydroxyapatite – Tzp Composites: Processing, Mechanical Properties, Microstructure And In Vitro Bioactivity*- Department Of Ceramic Engineering, National Institute Of Technology Rourkela. P.82

[25]- Robert C. Moore, Pengchu Zhang, Fred Salas, Daniel Lucero, and Gregory R. Choppin. *Formation of In situ Apatite Barriers Using Water Soluble Reagents for Sequestering Uranium and Strontium*. Sandia National Laboratories, Albuquerque , Florida State University, Tallahassee. P.2

[26]- Hossein Eslami, Mehran Solati-Hashjin, Mohammadreza Tahriri. 2008- *Synthesis and Characterization of Hydroxyapatite Nanocrystals via Chemical Precipitation Technique*. Iranian Journal of Pharmaceutical Sciences. Tehran, Iran. P.130