



## Research Note Article - Extended Abstract

# Mechanism of Strontium Adsorption on Nanostructured Hydroxyapatite in an Aqueous Solution

Fatemeh Asjadi <sup>1\*</sup>, Amir Hossein Rahmani <sup>2</sup>, Fatemeh Hadi <sup>2</sup>

<sup>1</sup> Assistant Professor, Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, University of Zanjan, Zanjan, Iran

<sup>2</sup> B. Sc. Student, Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, University of Zanjan, Zanjan, Iran

\*Corresponding Author's Email: [asjadi@znu.ac.ir](mailto:asjadi@znu.ac.ir) (F. Asjadi)

## Paper History:

Received: 2021-07-03

Revised in revised form: 2021-09-12

Scientific Accepted: 2021-09-14

## Keywords:

Strontium,  
Hydroxyapatite,  
Mechanism,  
Adsorption

**Abstract** Hydroxyapatite (HA) is one of the effective and efficient adsorbents of strontium ions in aqueous solutions. Considering this fact, the current study put its main focus on investigating the structure of hydroxyapatite after strontium adsorption to better understand the mechanism of this process. Nanostructured hydroxyapatite was prepared using a wet chemical method used for the adsorption of strontium ions with various initial concentrations after calcination. The structure of hydroxyapatite was well characterized after adsorption based on X-Ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM), Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDS), and Fourier Transform Infrared Spectrometer (FTIR) analyses. The micro-strain of the structure was also investigated based on fitting the XRD patterns by Voigt function and Williamson-Hall analysis. The crystallite size and degree of anisotropy in the presence of Sr were measured. Interpreting the obtained data and comparing it with different existing adsorption mechanisms suggested dissolution-precipitation as an effective mechanism for strontium adsorption by hydroxyapatite. The SEM images and EDS results also confirmed this mechanism.



<https://doi.org/10.30501/jamt.2022.292450.1180>

URL: [https://www.jamt.ir/article\\_159064.html](https://www.jamt.ir/article_159064.html)

## 1. INTRODUCTION

Some ions can be substituted into the structure of HA [1]. Take zinc for example that can be substituted in a low amount [2]. On the contrary, some ions such as strontium can be entirely substituted into the HA structure without deterioration [3]. This characteristic of hydroxyapatite makes it a potential compound for strontium adsorption from an aqueous solution. Strontium substitution increases the solubility of HA. In the biomaterial field, strontium substitution increases the rate of bone formation and bioactivity [4]. Numerous studies have been conducted on the strontium adsorption kinetics and thermodynamics of HA [3, 5]. However, structure changes resulting from adsorption were rarely studied in the literature [6]. In this regard, the current study investigated the HA structure after 90 minutes of adsorption in an aqueous solution with different Strontium concentrations and proposed a probable adsorption mechanism.

## 2. MATERIALS AND METHODS

Analytical grades of  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , diammonium hydrogen phosphate, and ammonium solution were purchased from Merck, Germany.

HA was synthesized using the coprecipitation method based on a reaction between calcium nitrate and diammonium hydrogen phosphate. Calcium solution was added dropwise to phosphorus solution under

stirring while the pH was kept in the range of 10.5 to 11. The HA gel was aged for 24 hours at the room temperature. The product was filtered, washed with ethanol and water several times, and then dried and milled. The powder was sintered at 900 °C for one hour (temperature increase of 5 °C /min).

Adsorption experiments were carried out by changing the initial concentration of strontium to 30, 50, and 70 mg /L. The amount of HA was 2.5 g/L. The powder morphology was investigated using Scanning Electron Microscopy (SEM). In addition, Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDS) was performed to do elemental analysis. The powder X-Ray Diffraction (XRD) analysis was carried out using a Panalytical X'PerPro diffractometer, Cu K $\alpha$  radiation, in the 2 $\theta$  range of 10-80° with the step size of 0.05° and step time of one second at room temperature.

## 3. RESULTS AND DISCUSSION

Figure 1 presents the XRD results before and after adsorption with different strontium concentrations. All observed peaks are attributed to the single hydroxyapatite phase. No significant differences can be observed in the XRD patterns of the samples followed by adsorption. However, a little shift and broadening of peaks are observed in Figure 1-b that can be attributed to either the structure strain or crystallite size changes. If we consider strontium a substitute in calcium positions in HA, the strain would be imposed in the structure.

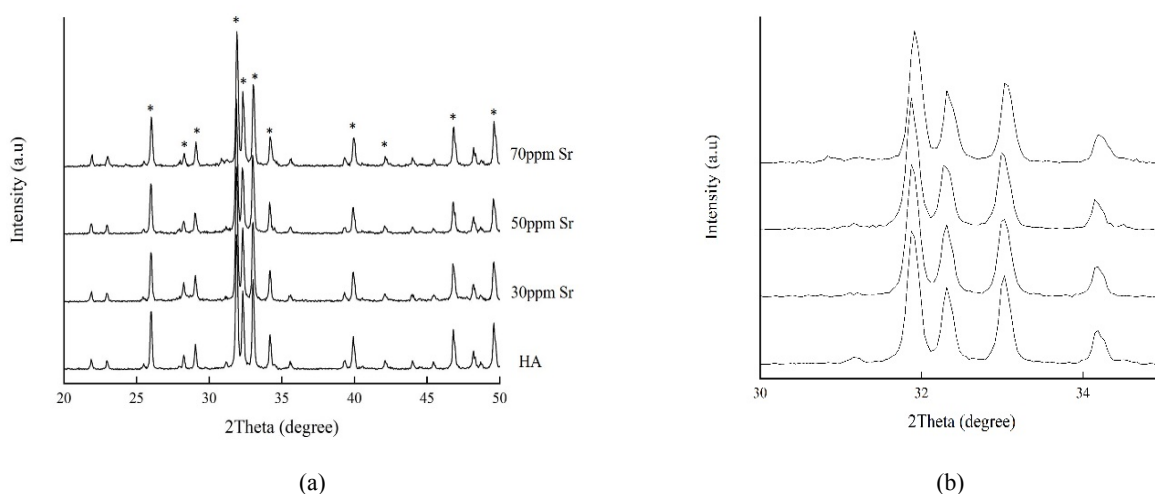
Please cite this article as: Asjadi, F., Rahmani, A. H., Hadi, F., "Mechanism of strontium adsorption on nanostructured hydroxyapatite in an aqueous solution", *Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT)*, Vol. 11, No. 1, (2022), 23-34. (<https://doi.org/10.30501/jamt.2022.292450.1180>).



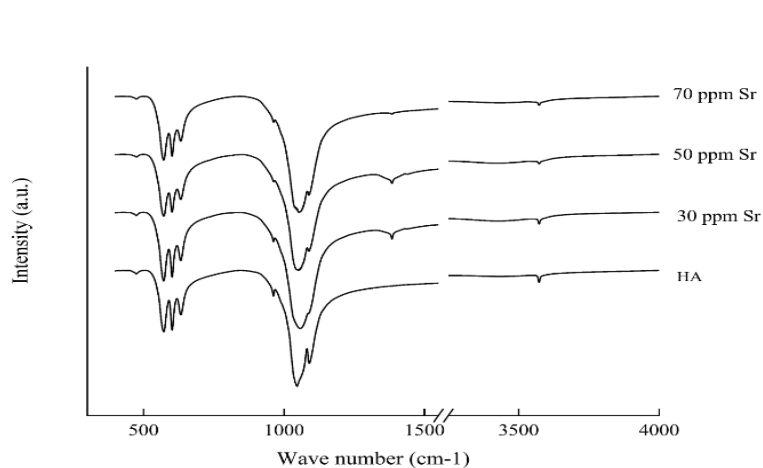
Plotting the  $4\epsilon\sin\theta$  versus  $\beta\cos\theta$  based on Williamson-Hall analysis showed no strain in the structure. Of note, the crystallinity, crystallite size in the z-direction, and anisotropy of the HA powder decreased upon increasing the strontium concentration in the solution and subsequently more strontium adsorption.

Figure 2 illustrates the FTIR spectra of the samples with different degrees of strontium adsorption. The bands at  $3571$  and  $631\text{ cm}^{-1}$  correspond to the stretching and vibration modes of hydroxyl groups, respectively. Intense bands at  $1085$ ,  $1014$ , and  $961\text{ cm}^{-1}$  are related to P–O stretching vibration modes, and two peaks at  $593$  and  $572\text{ cm}^{-1}$  are attributed to the O–P–O bending mode. No main differences were observed in the FTIR spectrum of HA after adsorption. This observation rejected the dominance of amorphous adsorption and

complex forming mechanisms. Dissolution-precipitation is another possible mechanism that incorporates the dissolution of the HA surface as well as the formation of a hydrated layer, entering the Ca and phosphate ions into the hydrated layer, replacing the strontium with calcium, and reprecipitation of HA. The results from this mechanism confirmed a decrease in crystallite size, crystallinity, and anisotropy of HA after adsorption. EDS analysis also confirmed the formation of zones with higher strontium, probably the reprecipitated HA. There are also areas with lower strontium concentrations, indicating the hydrated layer. SEM images confirmed the HA dissolution. Based on these observations, the dissolution precipitation was proposed as a major mechanism of strontium adsorption on HA.



**Figure 1.** a) XRD Patterns of HA before and after adsorption of Sr, b) the range of  $31\text{--}34^\circ$  of same patterns



**Figure 2.** FTIR spectra of the samples with different degrees of strontium adsorption

#### 4. CONCLUSION

Successful synthesis of HA and its application as an adsorbent for strontium ions were reported in this study. In this regard, HA was characterized before and after the adsorption process. A proper investigation of the XRD pattern demonstrated no strain in the structure of HA after adsorption; instead, it confirmed a decrease in the anisotropy, crystallinity, and crystallite size. FTIR spectra showed no changes after adsorption. Some mechanisms were also investigated, the results of which

suggested a dissolution-precipitation mechanism as the primary mechanism of strontium adsorption. SEM images and EDS results confirmed some significant aspects of this mechanism.

#### 5. ACKNOWLEDGEMENT

The authors gratefully acknowledge Dr. Moghaddam and Dr. Tohidifar for their support in experimental procedures.

## REFERENCES

1. Bigi, A., Boanini, E., Capuccini, C., Gazzano, M., "Strontium-substituted hydroxyapatite Nanocrystals", *Inorganica Chimica Acta*, Vol. 3, No. 3, (2007), 1009-1016. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2006.07.074>
2. Hu, W., Ma, J., Wang, J., Zhang, S., "Fine structure study on low concentration zinc substituted hydroxyapatite nanoparticles", *Materials Science and Engineering: C*, Vol. 32, No. 8, (2012), 2404-2410. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2012.07.014>
3. Nishiyama, Y., Hanafusa, T., Yamashita, J., Yamamoto, Y., Ono, T., "Adsorption and removal of strontium in aqueous solution by synthetic hydroxyapatite", *Journal of Radio Analytical and Nuclear Chemistry*, Vol. 307, No. 2, (2016), 1279-1285. <https://doi.org/10.1007/s10967-015-4228-9>
4. Xu, Y., An, L., Chen, L., Xu, H., Zeng, D., Wang, G., "Controlled hydrothermal synthesis of strontium-substituted hydroxyapatite nanorods and their application as a drug carrier for proteins", *Advanced Powder Technology*, Vol. 29, No. 4, (2018), 1042-1048. <https://doi.org/10.1016/j.apt.2018.01.008>
5. Sekine, Y., Motokawa, R., Kozai, N., Ohnuki, T., Matsumura, D., Tsuji, T., Kawasaki, R., Akiyoshi, K., "Calcium-deficient hydroxyapatite as a potential sorbent for strontium", *Scientific Reports*, Vol. 7, No. 1, (2017), 1-8. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-02269-z>
6. Janusz, W., Skwarek, E., "Study of sorption processes of strontium on the synthetic hydroxyapatite", *Adsorption*, Vol. 22, No. 4-6, (2016), 697-706. <https://doi.org/10.1007/s10450-016-9761-5>



## مقاله یادداشت پژوهشی

## سازوکار جذب استرانسیم در محیط آبی توسط نانوساختار هیدروکسی آپاتیت

فاطمه عسجدی<sup>۱\*</sup>، امیرحسین رحمانی<sup>۲</sup>، فاطمه هادی<sup>۲</sup><sup>۱</sup>استادیار، گروه مهندسی مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه زنجان، زنجان، ایران<sup>۲</sup>دانشجوی کارشناسی، گروه مهندسی مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه زنجان، زنجان، ایران

## تاریخچه مقاله:

ثبت اولیه: ۱۴۰۰/۰۴/۱۲

دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۴۰۰/۰۶/۲۱

پذیرش علمی: ۱۴۰۰/۰۶/۲۳

## کلیدواژه‌ها:

استرانسیم،

هیدروکسی آپاتیت،

سازوکار،

جذب

**چکیده** هیدروکسی آپاتیت، یکی از مهم‌ترین و پربازده‌ترین جاذب‌ها در جذب استرانسیم از محلول‌های آبی به‌شمار می‌رود. در این پژوهش، ساختار هیدروکسی آپاتیت پس از جذب استرانسیم، مطالعه و سازوکار جذب آن بررسی شده است. بدین‌منظور، هیدروکسی آپاتیت نانوساختار با روش شیمی تر ساخته شده و پس از حرارت دادن، برای جذب یون‌های استرانسیم در محلول‌های آبی با غلظت‌های مختلف استرانسیم ۳۰، ۵۰ و ۷۰ (میلی گرم بر لیتر) استفاده شد. با آنالیزهای پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) به همراه طیف‌سنجی انرژی پرتو ایکس (EDS) و آنالیز تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR)، هیدروکسی آپاتیت، پس از جذب استرانسیم، کاملاً شناسایی شد. کرنش ساختار پس از برازاندن پیک‌های پراش پرتو ایکس، با استفاده از تابع ویت (Voigt)، توسط رابطه ویلیامسون - هال بررسی شد. نتایج نشان داد که جذب استرانسیم باعث افزایش کرنش شبکه نمی‌شود. علاوه بر این، اندازه بلورک‌ها و تغییرات ناهمسان‌گردی ساختار نیز، پس از جذب استرانسیم، محاسبه شد و کاهش بلورینگی از ۴۵ درصد به ۳۴ درصد و اندازه بلورک‌ها از ۵۲۰ انگستروم به ۴۶۰ انگستروم مشاهده شد. از سوی دیگر، محاسبات، کاهش ناهمسان‌گردی با جذب استرانسیم را نشان دادند. با در نظر گرفتن این اطلاعات درباره ساختار هیدروکسی آپاتیت و تطبیق آن با سازوکارهای مختلف پیشنهاد شده برای جذب، سازوکار انحلال و رسوب مجدد در جذب استرانسیم توسط هیدروکسی آپاتیت پیشنهاد می‌شود. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی و نتایج طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس نیز این سازوکار را تأیید می‌کند.

<https://doi.org/10.30501/jamt.2022.292450.1180>URL: [https://www.jamt.ir/article\\_159064.html](https://www.jamt.ir/article_159064.html)

## ۱- مقدمه

شیمیایی می‌شود و در موارد مطلوب، کارکرد هیدروکسی آپاتیت را بهبود می‌بخشد. برای مثال، در ساختار هیدروکسی آپاتیت، مکان‌های کلسیم می‌توانند به صورت تهی‌جا (حداکثر دو محل از ده محل کلسیم [۲]) وجود داشته باشند یا با سایر یون‌ها مانند کبالت [۳] جایگزین شوند. جایگزینی یون‌های سه‌ظرفیتی آلومینیم و آهن و یون چهارظرفیتی تیتانیم [۴ و ۵] نیز گزارش شده است. یون‌های گوناگون با درصدهای مختلف در این ساختار جایگزین می‌شوند. برای مثال، جایگزینی کامل برخی یون‌ها مانند سرب [۶] و استرانسیم [۱] در مکان‌های کلسیم و

هیدروکسی آپاتیت<sup>۱</sup> (HAp)، با فرمول شیمیایی  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ، یکی از انواع کلسیم فسفات‌هاست. این ماده به‌عنوان یکی از مهم‌ترین مواد زیستی شناخته می‌شود. خواص جذبی مناسب این ترکیب، آن را برای استفاده در تصفیه آب‌های آلوده و تولید کودها مناسب می‌کند.

به‌دلیل ساختار ویژه آپاتیت‌ها، این کانی‌ها می‌توانند تهی‌جاها و جایگزینی یون‌های دیگر را بپذیرند [۱]. این جایگزینی‌ها باعث تغییر در برخی خواص مکانیکی، فیزیکی و

<sup>۱</sup> Hydroxyapatite

کلسیم، در صورت جایگزینی در محل‌های کلسیم، باعث ایجاد کرنش در ساختار هیدروکسی‌آپاتیت می‌شود. در زمینه جذب استرانسیم توسط هیدروکسی‌آپاتیت و بررسی سینتیک و ترمودینامیک این جذب نیز پژوهش‌های متعددی انجام شده است [۱۴ و ۱۹]. باین‌حال، مطالعات بسیار محدودی درباره ساختار هیدروکسی‌آپاتیت پس از جذب استرانسیم انجام شده است [۲۰] و بین این دو زمینه، فاصله مطالعاتی بسیاری وجود دارد. مطالعه ساختار هیدروکسی‌آپاتیت، در بررسی سازوکارهای پیشنهادی جذب این یون و کاربردهای بعدی در طراحی سیستم‌های مختلف، بسیار مؤثر خواهد بود. در این مقاله، ساختار هیدروکسی‌آپاتیت، پس از قرارگرفتن در محلول‌های حاوی استرانسیم با غلظت‌های مختلف، به مدت ۹۰ دقیقه، بررسی شده و از نتایج به دست آمده، برای تعیین سازوکار جذب استفاده شده است.

## ۲- روش تحقیق

### ۲-۱- مواد اولیه

مواد مورد نیاز در این پژوهش عبارت‌اند از نیترات کلسیم چهارآبه  $(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$ ، دی‌آمونیم هیدروژن فسفات<sup>۱</sup>  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  برای سنتز هیدروکسی‌آپاتیت، نیترات استرانسیم  $(\text{Sr}(\text{NO}_3)_2)$  و اسید کلریدریک  $(\text{HCl})$  برای تنظیم pH که تمام این مواد ساخت شرکت مرک آلمان هستند.

### ۲-۲- سنتز هیدروکسی‌آپاتیت

در ابتدا، هیدروکسی‌آپاتیت، با روشی که در مقالات قبلی گفته شده است، تهیه شد [۲۱]. به‌طور خلاصه، محلول حاوی فسفر، تقریباً به مدت ۱۵۰ دقیقه، به آرامی و قطره قطره، به محلول کلسیم اضافه شد. در تمام مدت واکنش، با افزودن محلول آمونیاک، pH بین ۱۰/۵ تا ۱۱ ثابت نگه داشته شد و محلول داخل واکنشگاه نیز هم‌زده شد تا محصولی یکنواخت تشکیل شود. مقدار کلسیم و فسفر در محلول‌ها، برابر مقدار استوکیومتری ۱/۶۷ تنظیم شد. سپس، رسوب ژله‌مانند تشکیل شده، به مدت ۲۴ ساعت، در دمای محیط قرار داده شد.

تشکیل هیدروکسی‌آپاتیت سرب و استرانسیم، بدون ازبین رفتن ساختار بلوری آپاتیت، گزارش شده است. برخی یون‌ها، مانند روی، به مقدار کمتر جایگزین می‌شوند [۷]. در خصوص برخی عناصر مانند عناصر نادر خاکی [۸] و عناصر با ظرفیت بالا، مانند اورانیم [۹]، این جایگزینی در حد کسری از میلیون انجام می‌شود. علاوه بر این، هیدروکسی‌آپاتیت این قابلیت را دارد که به‌عنوان جاذب فلزات مختلف از آب‌های آلوده استفاده شود. در سال‌های اخیر، مطالعات فراوانی درباره جذب فلزات مختلف، مانند روی [۱۰]، سرب [۱۱]، اورانیم [۱۲]، نیکل [۱۳] و استرانسیم [۱۴]، توسط هیدروکسی‌آپاتیت انجام شده است. هیدروکسی‌آپاتیت، به دلیل پایداری شیمیایی و عدم انحلال در محیط خنثی، انتخاب مناسبی برای جذب آلاینده‌ها از آب است. استرانسیم عنصری است که در طبیعت به‌وفور وجود دارد و در آب و غذا یافت می‌شود. ایزوتوپ پایدار این عنصر، سمی نیست. استرانسیم می‌تواند در ساختار هیدروکسی‌آپاتیت جایگزین کلسیم شود. استرانسیم و کلسیم هر دو متعلق به دوره دوم جدول تناوبی هستند و اندازه شعاع یونی آن‌ها به ترتیب برابر ۰/۱۱ و ۰/۱۰ نانومتر است. اندازه مشابه این اتم‌ها و ویژگی‌های شیمیایی مشابه دو عنصر، جایگزینی کامل استرانسیم در ساختار هیدروکسی‌آپاتیت را ممکن می‌سازد. وجود این ماده در ساختار هیدروکسی‌آپاتیت و جذب آن توسط هیدروکسی‌آپاتیت، برخی ویژگی‌های آن را تغییر می‌دهد. بهبود ویژگی‌های زیستی، افزایش زیست‌فعال بودن، افزایش سرعت تشکیل استخوان [۱۵] و افزایش انحلال‌پذیری از جمله این تغییرات هستند. تأثیری که وجود این عنصر در ویژگی‌های استخوان دارد باعث کاربرد آن در زمینه بافت استخوان نیز شده است [۱۶]. با توجه به این‌که ۶۰ تا ۷۰ درصد وزنی استخوان را هیدروکسی‌آپاتیت تشکیل داده، بررسی جذب این عنصر توسط هیدروکسی‌آپاتیت اهمیت ویژه‌ای دارد. علاوه بر کاربردهای زیستی [۱۷]، جذب استرانسیم توسط هیدروکسی‌آپاتیت، در زمینه‌های مختلفی مانند محیط زیست [۱۴] و مطالعات فسیل‌شناسی [۱۸] اهمیت دارد.

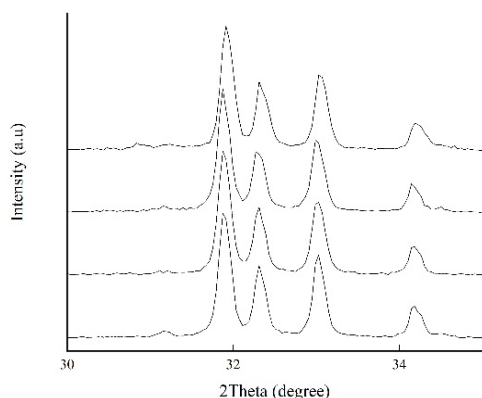
مطالعات فراوانی در زمینه هیدروکسی‌آپاتیت جایگزین شده با استرانسیم و شناسایی ساختار این ترکیب انجام شده است. یون استرانسیم با داشتن شعاع یونی بزرگ‌تر از یون

<sup>1</sup> Di-Ammonium Hydrogen Phosphate

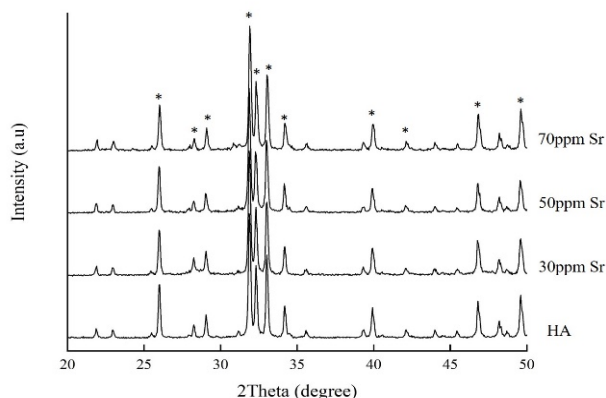
فیتیک<sup>۳</sup> [۲۲] و تابع ویت<sup>۴</sup> برای برازش<sup>۵</sup> استفاده شد. بررسی ریخت‌شناسی نمونه‌ها و آنالیز عنصری نقطه‌ای، از میکروسکوپ الکترونی عبوری<sup>۶</sup> (TEM) مجهز به طیف‌سنجی انرژی پرتو ایکس<sup>۷</sup> (EDS) استفاده شد.

### ۳- نتایج و بحث

در شکل (۱)، آنالیز XRD هیدروکسی‌آپاتیت، پس از فرایند جذب، در غلظت‌های اولیه و گوناگون استرانسیم، نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که با جذب استرانسیم، پیک اضافی و ناخالصی تشکیل نشده است. تمام پیک‌ها، در نمونه قبل و بعد از جذب، به ساختار شناخته شده آپاتیت (JCPD9-0432) متعلق هستند و در شکل، با علامت ستاره مشخص شده‌اند. در تصویر ب شکل (۱)، پیک‌های اصلی آپاتیت با وضوح بیشتری نشان داده شده‌اند. در این تصویر، تغییر محل و پهنای پیک‌ها مشاهده می‌شود. این پدیده با جزئیات بیشتر بررسی شد.



(ب)



(الف)

شکل ۱. الف) طیف پراش پرتو ایکس هیدروکسی‌آپاتیت بعد از جذب استرانسیم در محلول آبی با غلظت‌های مختلف استرانسیم. پیک‌های مربوط به هیدروکسی‌آپاتیت با علامت ستاره در شکل مشخص شده‌اند، ب) محدوده زوایای ۳۱ تا ۳۴ را با وضوح بیشتر نشان می‌دهد

برای بررسی مقدار کرنش، از رابطه ویلیامسون-هال [۲۳] استفاده شد. این رابطه به صورت معادله (۱) بیان می‌شود:

$$\beta \cos \theta = \lambda / L + 4\epsilon \sin \theta \quad (1)$$

رسوب‌های تهیه‌شده، پس از شست‌وشو و خشک‌شدن، با استفاده از هاون عقیق، به شکل دستی ساییده شدند. برای بررسی فازی، پودر به دست آمده، یک ساعت، تا دمای ۹۰۰ درجه سلسیوس، حرارت داده شد. پس از آنالیز مورد نظر، آزمایش‌های جذب انجام شد.

### ۳-۲- آزمایش‌های جذب

محلول‌هایی حاوی ۳۰، ۵۰ و ۷۰ میلی‌گرم بر لیتر استرانسیم تهیه شدند. هیدروکسی‌آپاتیت به مقدار ۲/۵ گرم بر لیتر به این محلول‌ها افزوده شد و در تمام مراحل، سرعت هم‌زدن برابر ۳۰۰ دور بر دقیقه تنظیم شد. به عنوان شاهد، نمونه‌ای در محیط آبی، بدون حضور استرانسیم، قرار گرفت. پس از ۷۵ دقیقه، هیدروکسی‌آپاتیت از محلول جدا شد و به مدت ۲۴ ساعت، در خشک‌کن خشک شد. بررسی فازی با آنالیز پراش پرتو ایکس<sup>۱</sup> (XRD) انجام شد. برای بررسی بیشتر، از آنالیز تبدیل فوریه مادون قرمز<sup>۲</sup> (FTIR) استفاده شد. برای تعیین محل دقیق و پهنای پیک‌ها در طیف پراش پرتو ایکس، از نرم‌افزار

با توجه به اختلاف اندازه یون‌های کلسیم و استرانسیم، انتظار می‌رود، اگر مقدار قابل توجهی از استرانسیم در محل‌های کلسیم در ساختار جایگزین شود، کرنش در شبکه دیده شود.

<sup>5</sup> Fitting

<sup>6</sup> Transmission Electron Microscopy

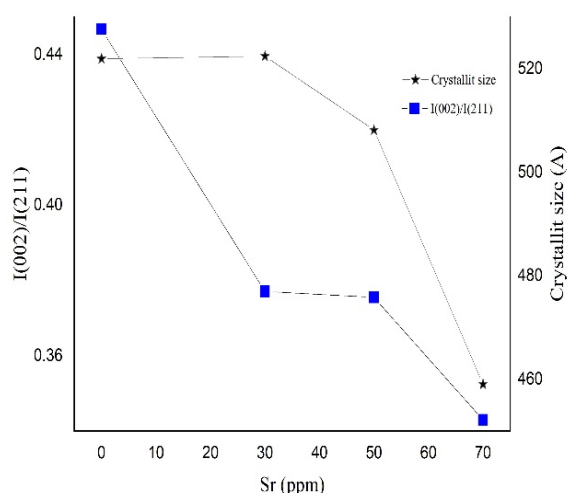
<sup>7</sup> Energy X-Ray Diffraction Spectrometry

<sup>1</sup> X-Ray Diffraction

<sup>2</sup> Fourier Transform Infrared Spectroscopy

<sup>3</sup> Fityc

<sup>4</sup> Voigt



شکل ۲. اندازه بلورک و ناهمسان‌گردی ساختار در حضور مقادیر مختلف استرانسیم

بلورینگی نمونه‌های مختلف، در شکل (۳)، نشان داده شده است. با توجه به این نمودار، با افزایش غلظت استرانسیم در محلول اولیه و در نتیجه در هیدروکسی‌آپاتیت، درجه بلورینگی در نمونه‌ها کاهش می‌یابد. کاهش بلورینگی می‌تواند به دلیل کاهش اندازه بلورک‌ها یا کاهش نظم و ترتیب اتم‌های داخل بلورک‌ها اتفاق افتد [۲۵]. در این پژوهش، هنگام بررسی سازوکار جذب، مشخص می‌شود که هر دو عامل در کاهش بلورینگی تأثیر دارند.

شکل (۴)، نتایج آنالیز FTIR نمونه‌های مختلف را نمایش می‌دهد. این پودر دارای ساختار شناخته‌شده آپاتیتی است، به‌طوری که باندهای جذبی در  $633\text{ cm}^{-1}$  و  $3572\text{ cm}^{-1}$  نشانگر حضور  $\text{OH}^-$  و باندهای جذبی در محدوده  $560\text{--}610\text{ cm}^{-1}$  و  $1050\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$  نشان‌دهنده حضور عامل  $\text{PO}_4^{3-}$  در ساختارند. این موارد، آنالیز XRD در تهیه هیدروکسی‌آپاتیت خالص و نبود ترکیبات ناخالصی بعد از جذب استرانسیم را تأیید می‌کنند. با توجه به نتایج این آنالیز، تشکیل ترکیبات کمپلکس و آریخت<sup>۲</sup> استرانسمی روی سطح هیدروکسی‌آپاتیت رد می‌شود. در نظر گرفتن پیک‌های فسفات، در محدوده  $1050\text{--}1100$ ، کاهش بلورینگی هیدروکسی‌آپاتیت پس از جذب استرانسیم را تأیید می‌کند.

در این رابطه،  $\beta$ ، پهنای پیک در نصف شدت برحسب رادیان،  $\lambda$ ، طول موج پرتو تابیده‌شده،  $L$ ، اندازه بلورک و  $\varepsilon$ ، کرنش شبکه را نشان می‌دهد. با رسم نمودار  $\beta \cos\theta$  برحسب  $\sin\theta$ ، می‌توان کرنش شبکه و اندازه بلورک‌ها را محاسبه کرد. به این ترتیب، شیب نمودار رسم‌شده برابر یک‌چهارم کرنش شبکه و عرض از مبدأ آن برابر  $\lambda/L$  است.

نتیجه استفاده از این رابطه در این پژوهش، به‌دست آوردن خطوطی با شیب منفی بود (نمودارها به دلیل پراکنده بودن نقاط، نتیجه خاصی نداشتند و ارائه نشدند). شیب منفی نشان می‌دهد که کرنش تأثیر چندانی در شبکه نداشته، بلکه اندازه بلورک یا ناهمسان‌گردی<sup>۱</sup> باعث تغییر ویژگی‌های پیک‌های طیف پراش پرتو ایکس شده است. با در نظر گرفتن ناهمسان‌گردی و استفاده از پیک‌های محدودتر در رابطه ویلیامسون - هال، مجدداً اثر ایجاد کرنش در شبکه مشاهده نشد. ضمن این‌که پراکندگی نقاط، استناد به اعداد به‌دست‌آمده را غیرممکن می‌کرد.

برای به‌دست آوردن اندازه بلورک از رابطه شرر (معادله ۲) که به‌صورت زیر بیان می‌شود، استفاده شد:

$$L = K\lambda / \beta \cos\theta \quad (2)$$

نتایج استفاده از این رابطه، برای صفحات (002)، در نمودار شکل (۲)، نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که با جذب استرانسیم، اندازه بلورک در این جهت کاهش می‌یابد. این موضوع با انحلال بیشتر هیدروکسی‌آپاتیت ارتباط دارد. برای بررسی ناهمسان‌گردی نمونه‌ها، از نسبت شدت پیک‌های (002) و (211) استفاده شد. نتایج (نمودار شکل (۲)) نشان می‌دهد که ناهمسان‌گردی نمونه‌ها با افزایش درصد استرانسیم کاهش می‌یابد. این نسبت با اندازه بلورک‌های کوچک‌تر، در راستای محور  $c$ ، مطابقت دارد.

انتظار می‌رود این موضوع در درجه بلورینگی ساختار تأثیر بگذارد. برای بررسی مقدار بلورینگی هیدروکسی‌آپاتیت، از معادله (۳) استفاده شد [۲۴]:

$$X_c = (K_A / \beta_{(002)}) \quad (3)$$

<sup>2</sup> Amorphous

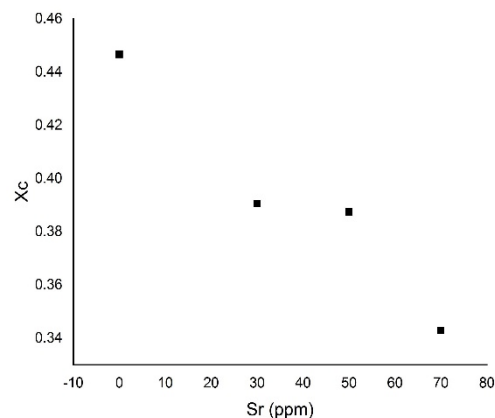
<sup>1</sup> Anisotropy

و بیشتر استرانسیم وارد ساختار هیدروکسی‌آپاتیت شده باشد، باید میزان کرنش در شبکه قابل توجه باشد که این موضوع نیز، با در نظر گرفتن نتایج به دست آمده از رابطه ویلیامسون - هال، رد می‌شود. عدم مشاهده فاز ناخالصی در طیف پراش پرتو ایکس و FTIR نیز نشان می‌دهد که استرانسیم به صورت هیدروکسید یا سایر ترکیبات نیز رسوب نکرده است. سازوکار دیگر، انحلال و رسوب مجدد است که شامل انحلال هیدروکسی‌آپاتیت و ورود کلسیم و فسفات به لایه هیدراته و سپس تعویض یون‌های استرانسیم و کلسیم و در نتیجه ورود یون استرانسیم به لایه هیدراته و سپس رسوب مجدد هیدروکسی‌آپاتیت است. هیدروکسی‌آپاتیت مجدداً متبلور شده، حاوی یون استرانسیم در ساختار خود است. در محیط آبی، لایه نازک هیدراته در اطراف هیدروکسی‌آپاتیت به وجود می‌آید. این لایه حاوی یون‌های مثبت و منفی با پیوند غیرمستحکم است و توانایی مبادله یون با محیط آبی اطراف خود را دارد. این سازوکار با کاهش بلورینگی (بلورینگی کم هیدروکسی‌آپاتیت مجدداً متبلور شده) و کاهش اندازه بلورک‌ها (انحلال بیشتر هیدروکسی‌آپاتیت در جهت محور c) سازگار است.

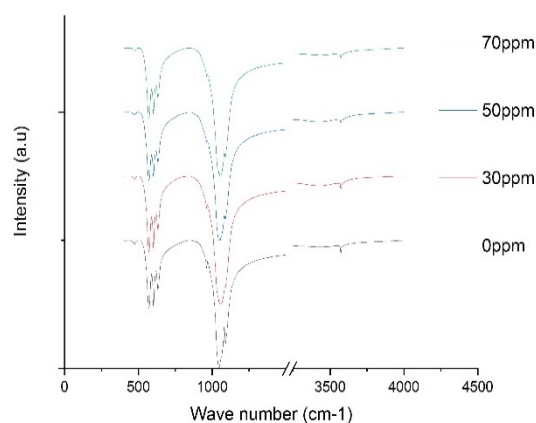
در شکل (۵)، تصاویر به دست آمده از میکروسکوپ الکترونی روبشی<sup>۱</sup> (SEM) این نمونه‌ها آورده شده است. در نمونه خالص که در آب قرار داده نشده است، ذرات تف‌جوشی شده<sup>۲</sup> و به هم چسبیده کاملاً مشخص هستند و ساختار میله‌ای آن‌ها نیز قابل تشخیص است.

در مقالات قبلی [۲۱]، ریخت‌شناسی هیدروکسی‌آپاتیت سنتز شده، قبل از عملیات تکلیس، نمایش داده شده و ساختار میله‌ای آن تأیید شده است. عملیات تکلیس باعث کلوخه شدن این میله‌ها و رسیدن به ساختاری مانند شکل (۵-الف) شده است.

بعد از قرار گرفتن در محیط آبی حاوی استرانسیم، تغییراتی در ریخت‌شناسی شامل جدا شدن ذرات و کوچک‌تر شدن آن‌ها در برخی جهات در تصاویر قابل مشاهده است. این تصاویر، نتایج به دست آمده از آنالیز XRD را تأیید می‌کنند. در نمونه‌های موجود در محلول استرانسیم، توده‌های سفیدرنگی در تصاویر دیده می‌شود.



شکل ۳. درجه بلورینگی هیدروکسی‌آپاتیت حاوی مقادیر مختلف استرانسیم



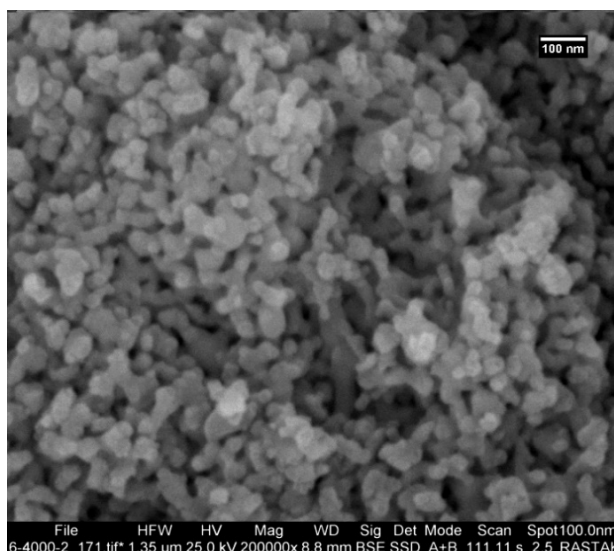
شکل ۴. نتایج FTIR نمونه‌ها قبل و بعد از جذب استرانسیم

سازوکارهای مختلفی مانند تشکیل ترکیبات کمپلکس، تعویض یونی، هم‌رسوبی، جذب الکترواستاتیک، برای جذب یون‌های مختلف، در ساختار هیدروکسی‌آپاتیت معرفی شده‌اند. با توجه به نمودار پایداری یون استرانسیم در pH خنثی، این یون به صورت  $\text{Sr}^{2+}$  در محلول وجود دارد.

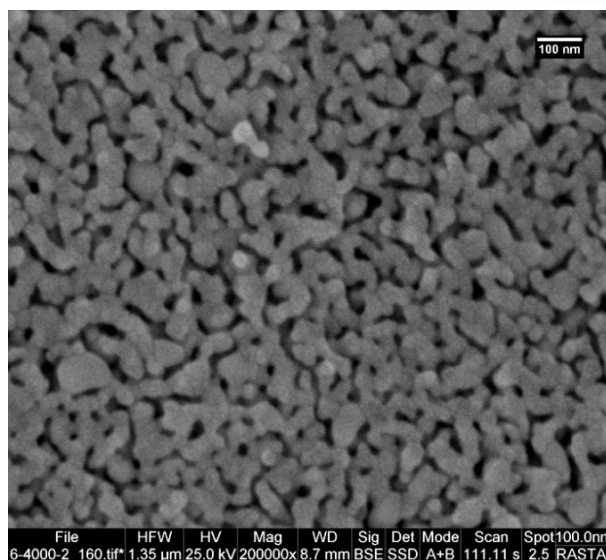
از سوی دیگر، با در نظر گرفتن نقطه صفر ایزوالکتریک pH هیدروکسی‌آپاتیت که تقریباً ۱۰ است، مشخص می‌شود که در شرایط این آزمایش، سطح هیدروکسی‌آپاتیت دارای بار مثبت است. این شرایط جذب الکترواستاتیک استرانسیم روی هیدروکسی‌آپاتیت را رد می‌کند. سازوکار دوم، نفوذ یون‌های استرانسیم در ساختار هیدروکسی‌آپاتیت و جایگزین شدن آن با کلسیم است. اگر سازوکار دوم سازوکار غالب در این زمینه باشد

<sup>2</sup> Sintered

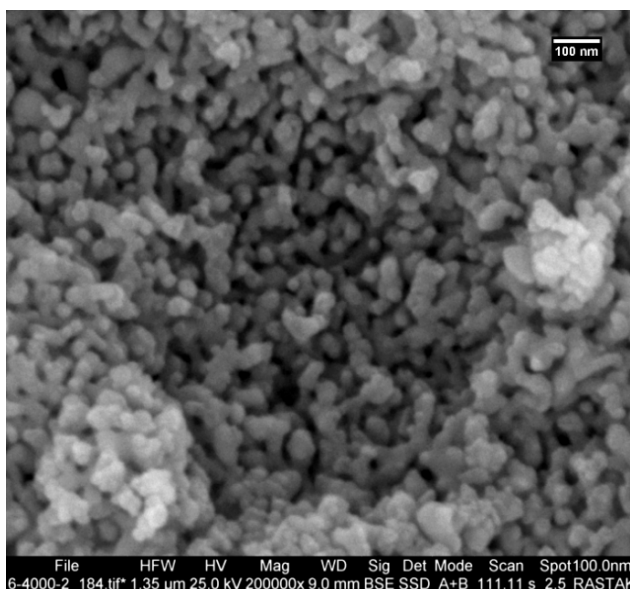
<sup>1</sup> Scanning Electron Microscope



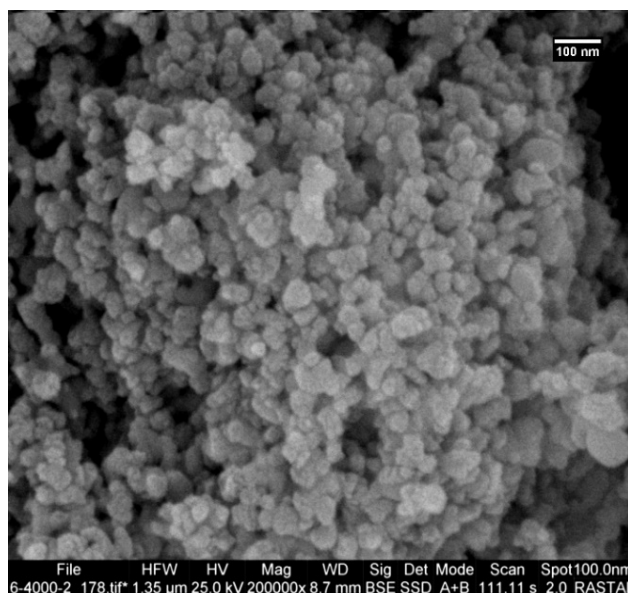
(ب)



(الف)



(د)

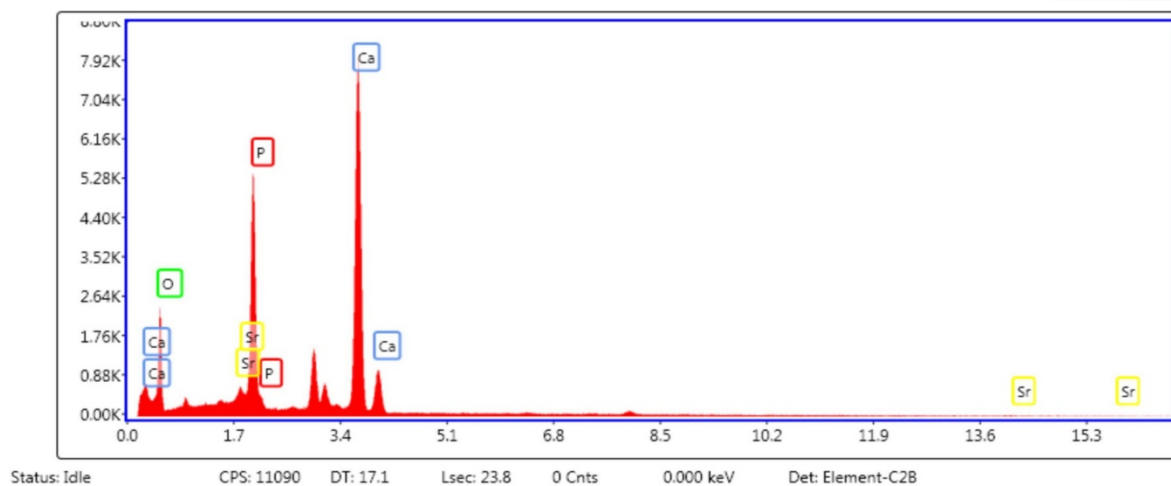


(ج)

شکل ۵. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی: الف) نمونه هیدروکسی آپاتیت کلسینه شده؛ ب) هیدروکسی آپاتیت قرار گرفته در محلول حاوی ۳۰ ppm استرانسیم؛ ج) ۵۰ ppm استرانسیم و د) ۷۰ ppm استرانسیم

شکل ۶ و ۷ نشان داده شده است. از آنجاکه آنالیز EDS، آنالیز نقطه‌ای بوده و نتیجه میانگین کمی، دقت قابل قبول ندارد، به اعداد این آنالیز استناد نشده و فقط روند کاهشی یا افزایشی بودن مقدار استرانسیم مدنظر است. این روند در تمام نقاط سیاه‌رنگ و سفیدرنگ برقرار بود. نسبت فسفر به کلسیم در مناطق سیاه‌رنگ کمتر از مناطق سفیدرنگ است. این نسبت در مناطق سفیدرنگ، به مقدار آن، در هیدروکسی آپاتیت استوکیومتری، نزدیک‌تر است (شکل ۷).

برای بررسی بیشتر، مناطق سفیدرنگ و سیاه‌رنگ، به‌صورت جداگانه، تحت آنالیز EDS قرار گرفتند. نکته قابل توجه این است که از هر فاز مدنظر در چندین نقطه آنالیز، نقطه‌ای گرفته شد و تحلیل‌ها براساس یک نقطه انجام نشده است. در مجموع، مشاهده شد که با افزایش درصد استرانسیم در محلول، درصد بخش‌های سفیدرنگ بیشتر می‌شود و درصد استرانسیم در مناطق سیاه بیشتر از مناطق سفیدرنگ است. نمونه‌ای از نتایج این آنالیز، برای یک نقطه از هر بخش سفید و سیاه نمونه قرار گرفته در محلول حاوی ۵۰ ppm استرانسیم در

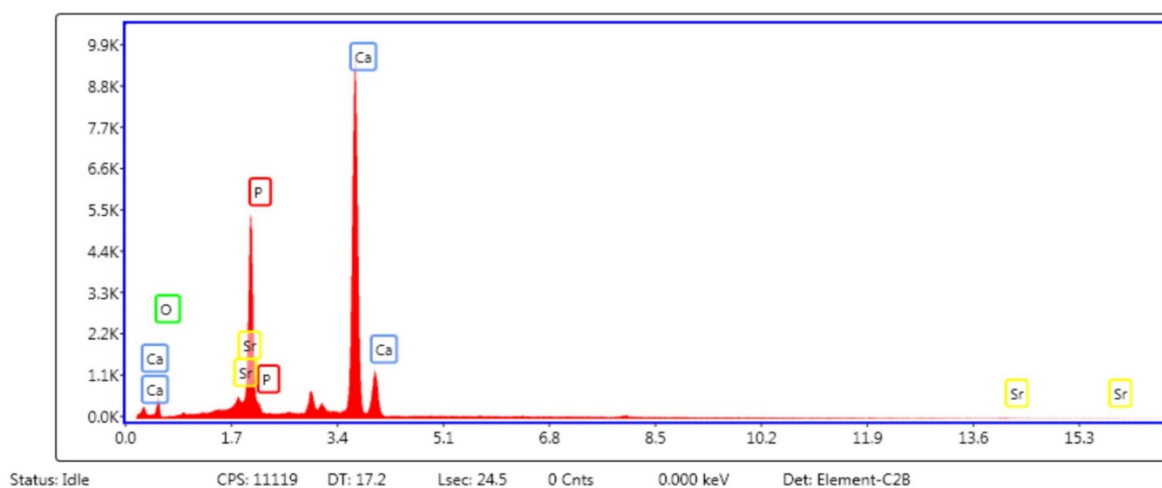


(الف)

| عنصر | درصد وزنی | درصد اتمی |
|------|-----------|-----------|
| O K  | ۱۹/۳      | ۳۶/۱۷     |
| P K  | ۲۰/۵۷     | ۱۹/۹۲     |
| Ca K | ۵۷/۵      | ۴۳/۰۱     |
| Sr K | ۲/۶۳      | ۰/۹       |

(ب)

شکل ۶. نتیجه آنالیز EDS منطقه سفیدرنگ مشاهده‌شده در تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی: (الف) به صورت طیف و (ب) نتیجه عددی



(الف)

| عنصر | درصد وزنی | درصد اتمی |
|------|-----------|-----------|
| O K  | ۴۴/۹۸     | ۶۵/۷۵     |
| P K  | ۱۵/۷۷     | ۱۱/۹۱     |
| Ca K | ۳۷/۵      | ۲۱/۸۸     |
| Sr K | ۱/۷۴      | ۰/۴۷      |

(ب)

شکل ۷. نتیجه آنالیز EDS منطقه سیاه‌رنگ مشاهده‌شده در تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی: (الف) به صورت طیف و (ب) نتیجه عددی

مقایسه مجموع نتایج به‌دست‌آمده از آنالیزهای مختلف، سازوکار انحلال و رسوب مجدد برای جذب استرانسیم توسط هیدروکسی‌آپاتیت پیشنهاد شد.

## ۵- سپاسگزاری

بدین‌وسیله از جناب آقای دکتر توحیدی‌فر که ما را در تدارک آزمایش‌های تجربی یاری کردند، صمیمانه تشکر می‌کنیم.

## مراجع

1. Bigi, A., Boanini, E., Capuccini, C., Gazzano, M., "Strontium-substituted hydroxyapatite nanocrystals", *Inorganica Chimica Acta*, Vol. 3, No. 3, (2007), 1009-1016. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2006.07.074>
2. Zanutto, A., Saladino, M., Martino, D., Caponetti, E., "Influence of temperature on calcium hydroxyapatite nanopowders", *Advances in Nanoparticles*, Vol. 1, (2012), 21-28. <https://doi.org/10.4236/anp.2012.13004>
3. Yazdani, N., Javdpour, J., Eftekhari Yekta, B., "Chemical synthesis and characterization of physical and magnetic properties of cobalt doped hydroxyapatite nanoparticles", *Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT)*, Vol. 5, (2016), 1-8. (In Farsi). <https://doi.org/10.30501/JAMT.2637.70326>
4. Asjadi, F., Salahi, E., Mobasherpour, I., "Removal of reactive red 141 dye from aqueous solution by titanium hydroxyapatite pellets", *Journal of Dispersion Science and Technology*, Vol. 37, No. 1, (2016), 14-22. <https://doi.org/10.1080/01932691.2015.1018423>
5. Asjadi, F., Salahi, E., Mobasherpour, I., "Titanium and fluoride co-substitution in hydroxyl apatite", *Advanced Ceramics Progress*, Vol. 2, (2015), 18-23. <http://doi.org/10.30501/ACP.2015.70002>
6. Tudorache, F., Petrila, I., Popa, K., Catargiu, A. M., "Electrical properties and humidity sensor characteristics of lead hydroxyapatite material", *Applied Surface Science*, Vol. 303, (2014), 175-179. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.02.138>
7. Hu, W., Ma, J., Wang, J., Zhang, S., "Fine structure study on low concentration zinc substituted hydroxyapatite nanoparticles", *Materials Science and Engineering: C*, Vol. 32, No. 8, (2012), 2404-2410. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2012.07.014>
8. Klemme, S., John, T., Wessels, M., Kusebauch, C., Berndt, J., Rohrbach, A., "Synthesis of trace element bearing single crystals of chlor-apatite (Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)(OH)(3)Cl) using the flux growth method", *Chemistry Central Journal*, Vol. 7, No. 1, (2013), 56-62. <https://doi.org/10.1186/1752-153X-7-56>
9. Luo, Y., Hughes, J. M., Rakovan, J., Pan, Y., "Site preference of U and Th in Cl, F and Sr apatites", *American Mineralogist*, Vol. 94, No. 2-3, (2009), 345-351. <https://doi.org/10.2138/am.2009.3026>
10. Skwarek, E., "Adsorption of Zn on synthetic hydroxyapatite from aqueous solution", *Separation Science and Technology*, Vol. 49, No. 11, (2014), 1654-1662. <https://doi.org/10.1080/01496395.2014.906466>
11. Iconaru, S. L., Motelica-Heino, M., Guegan, R., Beuran, M., Costescu, A., Predoi, D., "Adsorption of Pb (II) ions onto hydroxyapatite nanopowders in aqueous solutions", *Materials*, Vol. 11, No. 11, (2018), 2204-2221. <https://doi.org/10.3390/ma11112204>
12. Skwarek, E., Gładysz-Plaska, A., Choromańska, J. B., Broda, E., "Adsorption of uranium ions on nano-hydroxyapatite and modified by Ca and Ag ions", *Adsorption*, Vol. 25, No. 3, (2019), 639-647. <https://doi.org/10.1007/s10450-019-00063-z>
13. Ferri, M., Campisi, S., Gervasini, A., "Nickel and cobalt adsorption on hydroxyapatite: A study for the de-metalation of electronic industrial wastewaters", *Adsorption*, Vol. 25, No. 3, (2019), 649-660. <https://doi.org/10.1007/s10450-019-00066-w>
14. Nishiyama, Y., Hanafusa, T., Yamashita, J., Yamamoto, Y., Ono, T., "Adsorption and removal of strontium in aqueous solution by

با مقایسه این داده‌ها با نتایج حاصل از تفسیر طیف پراش پرتو ایکس، می‌توان نتیجه گرفت که مناطق سفیدرنگ، قسمت‌های رسوب مجدد و بخش‌های سیاه، مناطقی هستند که سطحشان انحلال یافته و ضخامت لایه هیدراته در آن‌ها افزایش یافته است و به‌دلیل پیوندهای غیرمستحکم یون‌ها در لایه هیدراته و محدودیت‌های کمتر، غلظت استرانسیم در لایه هیدراته، بیشتر از بخش رسوب مجدد است. به عبارت دیگر، تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی و نتایج عددی حاصل از آنالیز EDS، سازوکار انحلال و رسوب مجدد در جذب استرانسیم را تأیید می‌کنند.

## ۶- نتیجه‌گیری

هیدروکسی‌آپاتیت نانوساختار با روش شیمی تر تهیه شد و با موفقیت، برای جذب استرانسیم از محلول‌های آبی، با غلظت‌های اولیه مختلف استرانسیم استفاده شد. ساختار هیدروکسی‌آپاتیت، قبل و پس از جذب استرانسیم، بررسی شد. برای بررسی سازوکار جایگزینی استرانسیم با کلسیم در ساختار هیدروکسی‌آپاتیت، وجود کرنش در شبکه، پس از جذب استرانسیم، با استفاده از رابطه ویلیامسون - هال بررسی شد. نبود کرنش در شبکه، احتمال نفوذ و جایگزینی استرانسیم با کلسیم، به‌عنوان سازوکار غالب را رد کرد. افزون بر این، محاسبه اندازه بلورک با روش دبای - شرر و محاسبه کسر بلورینگی، تغییرات کاهش اندازه بلورک‌ها و کسر بلورینگی در ساختار را نشان داد. آنالیز FTIR نیز، تغییرات در بلورینگی را تأیید کرد و احتمال تشکیل کمپلکس حاوی استرانسیم را رد کرد. از سوی دیگر، کاهش ناهمسان‌گردی ساختار با محاسبات انجام‌شده تأیید شد. کاهش ناهمسان‌گردی، احتمال غالب‌بودن سازوکار انحلال و رسوب مجدد را نشان داد. برای تأیید این سازوکار، تصاویر میکروسکوپ الکترونی از نمونه‌ها، علاوه بر نمایش تغییرات اندازه بلورک‌ها، وجود دو بخش مجزا شامل مناطق هیدراته‌شده هیدروکسی‌آپاتیت و بخش‌های رسوب مجدد را نشان دادند که کاهش اندازه بلورک و کاهش ناهمسان‌گردی را توجیه می‌کردند. نتایج آنالیز EDS، تفاوت میزان استرانسیم در این دو بخش را نشان داد و طبق بحث‌های انجام‌شده، این نتایج مجدداً سازوکار انحلال و رسوب مجدد را تأیید کرد. بنابراین، با در نظر گرفتن و

20. Janusz, W., Skwarek, E., "Study of sorption processes of strontium on the synthetic hydroxyapatite", *Adsorption*, Vol. 22, No. 4-6, (2016), 697-706. <https://doi.org/10.1007/s10450-016-9761-5>
21. Salahi, E., Mobasherpour, I., Asjadi, F., "Removal of fluoride ions from aqueous solution by nanostructured hydroxyapatite", *Journal of Dispersion Science and Technology*, Vol. 37, (2016), 14-22. (In Persian). <http://ijcse.ir/article-1-262-fa.html>
22. Holland, T. J. B., Redfern, S. A. T., "Unit cell refinement from powder diffraction data: the use of regression diagnostics", *Mineralogical Magazine*, Vol. 61, No. 404, (1997), 65-77. <https://doi.org/10.1180/minmag.1997.061.404.07>
23. Williamson, G. K., Hall, W. H., "X-Ray line broadening from filed aluminium and wolfram", *Acta Metallurgica*, Vol. 1, No. 1, (1953), 22-31. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(53\)90006-6](https://doi.org/10.1016/0001-6160(53)90006-6)
24. Rusu, V. M., Ng, C. H., Wilke, M., Tiersch, B., Fratzl, P., Peter, M. G., "Size-controlled hydroxyapatite nanoparticles as self-organized organic-inorganic composite materials", *Biomaterials*, Vol. 26, No. 26, (2005), 5414-5426. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2005.01.051>
25. Farlay, D., Panczer, G., Rey, C., Delmas, P. D., Boivin, G., "Mineral maturity and crystallinity index are distinct characteristics of bone mineral", *Journal of Bone and Mineral Metabolism*, Vol. 28, No. 4, (2010), 433-445. <https://doi.org/10.1007/s00774-009-0146-7>
- synthetic hydroxyapatite", *Journal of Radio Analytical and Nuclear Chemistry*, Vol. 307, No. 2, (2016), 1279-1285. <https://doi.org/10.1007/s10967-015-4228-9>
15. Xu, Y., An, L., Chen, L., Xu, H., Zeng, D., Wang, G., "Controlled hydrothermal synthesis of strontium-substituted hydroxyapatite nanorods and their application as a drug carrier for proteins", *Advanced Powder Technology*, Vol. 29, No. 4, (2018), 1042-1048. <https://doi.org/10.1016/j.apt.2018.01.008>
16. Asjadi, F., Yaghoobi, M., "Strontium-substituted hydroxyapatite: review on structure, synthesise method, and applications as biomaterial", *Journal of Iranian Ceramic Society*, Vol. 54, (1397), 60-70. (In Persian). <http://jicrs.ir/article-1-250-fa.html>
17. Garbo, C., Locs, J., D'Este, M., Demazeau, G., Mocanu, A., Roman, C., Horovitz, O., Tomoaia-Cotisel, M., "Advanced Mg, Zn, Sr, Si multi-substituted hydroxyapatites for bone regeneration", *International Journal of Nanomedicine*, Vol. 15, (2019), 1037-1058. <https://doi.org/10.2147/IJN.S226630>
18. Tütken, T., Vennemann, T., Pfretzschner, H., "Nd and Sr isotope compositions in modern and fossil bones—proxies for vertebrate provenance and taphonomy", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 75, No. 20, (2011), 5951-5970. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2011.07.024>
19. Sekine, Y., Motokawa, R., Kozai, N., Ohnuki, T., Matsumura, D., Tsuji, T., Kawasaki, R., Akiyoshi, K., "Calcium-deficient hydroxyapatite as a potential sorbent for strontium", *Scientific Reports*, Vol. 7, No. 1, (2017), 1-8. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-02269-z>