

NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP VÀ XÁC ĐỊNH CÁC ĐẶC TRƯNG CỦA BỘT NANO HYDROXYAPATIT PHA TẠP NHÔM BẰNG PHƯƠNG PHÁP KẾT TỦA HÓA HỌC

Lại Thị Hoan¹, Nguyễn Thu Phương², Khuất Quang Sơn¹, Phạm Thị Năm², Đinh Thị Mai Thanh^{2*}

¹Bộ môn Hóa học, Trường Đại học Giao thông Vận tải

²Viện Kỹ thuật Nhiệt đới, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Đến Tòa soạn 10-3-2014; Chấp nhận đăng 4-12-2014

Abstract

Hydroxyapatite powder doped with aluminium (Al-HAP) was synthesized from $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ and $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ by chemical precipitation method that has formula $\text{Ca}_{10-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ with $x = 0.5; 1; 2; 4; 5; 6; 8$. The analysis results by X-ray Diffraction (XRD), Energy Dispersive X-ray analysis (EDX) and Scanning Electron Microscopy (SEM) show that Ca/Al ratio in solution varies 9.5/0.5; 9/1; 8/2; 6/4, aluminium mass in Al-HAP powder was from 1.23 % to 9.91 %. Al-HAP powder had crystal structure and single phase similar as HAP and diameter about 20 nm. With Ca/Al ratio in solution 5/5; 4/6; 2/8, Al-HAP has $\text{Al}(\text{OH})_3$ phase (Ca/Al ratio 5/5), especial with Al content was too high, Al-HAP powder is not obtained, instead of amorphous $\text{Al}(\text{OH})_3$ powder.

Keywords. Hydroxyapatite doped aluminium, chemical precipitation.

1. MỞ ĐẦU

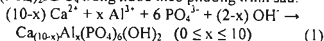
Hydroxyapatit (HAP) với công thức là $\text{Ca}_{10}\text{PO}_4(\text{OH})_2$ là thành phần chính của xương, răng và mô cứng của người và động vật có vú, vì vậy nó có hoạt tính và độ tương thích sinh học cao. Do đó, HAP thường được nghiên cứu ứng dụng trong nhiều lĩnh vực với những dạng tồn tại khác nhau như dạng màng, dạng gốm được dùng trong cấy ghép xương, dạng bột dùng trong thuốc bổ sung canxi và hấp phụ một số ion có hại trong nước như F^- , Cd^{2+} , Pb^{2+} [1-6]. Để tổng hợp bột HAP có nhiều phương pháp khác nhau như sol-gel, thủy nhiệt, kết tủa hóa học... với những ưu, nhược điểm riêng [2, 3, 7-10]. Trong đó, phương pháp kết tủa hóa học có nhiều ưu điểm như: nhiệt độ phản ứng thấp, tạo được kích thước hạt nhỏ, hệ phản ứng đơn giản, dễ thực hiện ở quy mô lớn với độ tinh khiết cao. HAP tổng hợp có thành phần và cấu trúc tương tự như HAP sinh học. Mặc dù có những đặc tính tốt ưu, HAP tổng hợp vẫn bị hạn chế trong sử dụng do khả năng hòa tan cao trong cơ thể sống và những tính chất cơ lý kém. Để cải thiện tính chất của HAP như giảm khả năng hòa tan, tăng hoạt tính sinh học, tăng độ bền cơ lý, tăng diện tích bề mặt riêng, một số ion như Mg^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+} ... đã được pha tạp trong bột HAP [4, 11-17]. Một trong những ứng dụng điển hình của bột HAP

pha tạp là hấp phụ các ion F^- , NO_3^- ... trong nước uống và nước sinh hoạt. Ion F^- được hấp phụ bởi nhôm hoạt tính, vì vậy bột HAP pha tạp nhôm có nhiều triển vọng ứng dụng xử lý F^- trong nước uống nhờ ưu điểm không gây độc cho cơ thể nếu Al-HAP còn dư sau quá trình xử lý [4].

Bài báo này giới thiệu kết quả nghiên cứu lựa chọn tỷ lệ Al pha tạp thích hợp vào HAP. Hình thái cấu trúc và diện tích bề mặt riêng của Al-HAP cũng được nghiên cứu.

2. THỰC NGHIỆM

Bột HAP pha tạp nhôm được tổng hợp bằng phương pháp kết tủa hóa học, từ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ và $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ trong nước theo phương trình sau:



với $x = 0; 0.5; 1; 2; 4; 5; 6; 8$ tương ứng với % số mol của Al là 0, 5, 10, 20, 40, 50, 60 và 80 % với tỷ lệ Ca/Al = 10/0; 9.5/0.5; 9/1; 8/2; 6/4; 5/5; 4/6 và 2/8.

Dung dịch $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 0,3 M được bổ sung vào dung dịch $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ và $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ có tổng nồng độ 0,5 M với tốc độ 1 ml/phút. Trong suốt quá trình phản ứng, pH được giữ ổn định ở 10 bằng dung dịch NH_3 đặc, tốc độ khuấy 800 vòng/phút. Sau khi phản ứng

xong, giã hóa trong 2 giờ, lưu mẫu 2 giờ, mẫu được lọc rửa bằng li tâm với tốc độ 5000 vòng/phút cho đến khi về pH trung tính. Sau đó, mẫu được sấy ở 110 °C trong 24 giờ và nghiền trong cối mã não thu được bột mịn HAP pha tạp nhôm màu trắng.

Bột HAP pha tạp nhôm được nghiền cứu các đặc tính bằng giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) trên máy SIEMENS D5000 để xác định cấu trúc pha và kích thước trung bình của Al-HAP. Hình thái học của mẫu được xác định bằng kính hiển vi điện tử quét SEM S4800 của hãng Hitachi. Thành phần của các nguyên tố được xác định bằng tán xạ năng lượng tia X (EDX) trên máy Jeol 6490 JED 2300. Diện tích bề mặt riêng của bột Al-HAP được xác định trên máy Micromeritics TriStar 3000 V6.07A.

Từ giản đồ nhiễu xạ tia X có thể tính được đường kính trung bình của tinh thể HAP theo công thức Scherrer [18]: $D = \frac{0,9\lambda}{B \cdot \cos \theta}$ (2)

Trong đó: D là đường kính tinh thể (nm); λ là bước sóng (nm) và có giá trị là 0,15406 nm; B(rad): độ rộng của pic tại nửa chiều cao của pic đặc trưng; θ là góc nhiễu xạ (°), B (rad) được tính từ B(°) theo công thức sau: B(rad) = B(°) $\times \pi/180$.

HAP có mạng tinh thể hệ lục giác với $a = b \neq c$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$. Từ giản đồ XRD có thể xác định được giá trị khoảng cách giữa các mặt phẳng tinh thể (d), thay giá trị d vào phương trình 3 xác định được a, c.

$$\frac{1}{d^2} = \frac{\frac{4}{3}(h^2 + kh + k^2)}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (3)$$

Dựa vào a và c tính được thể tích của tinh thể theo công thức 4 [18].

$$V = \frac{a^2 \times c \sqrt{3}}{2} \quad (4)$$

Diện tích bề mặt riêng của bột Al-HAP có thể được xác định theo phương pháp BET, Langmuir, phương pháp đơn điểm. Theo phương pháp BET, xuất phát từ phương trình hấp phụ đẳng nhiệt BET [19]:

$$\frac{p}{v(p^\circ - p)} = \frac{1}{v_m \times c} + \frac{(c-1)}{v_m \times c} \times \frac{p}{p^\circ} \quad (5)$$

Trong đó: p, p° – áp suất, áp suất hơi bão hòa của chất bị hấp phụ ở trạng thái lỏng; v, v_m – thể tích chất bị hấp phụ, thể tích lớp hấp phụ đơn phân tử trên toàn bộ bề mặt; c – hằng số.

Nếu dựng đồ thị $p/v(p^\circ - p)$ hay $1/(v(p^\circ/p - 1))$ phụ thuộc p/p° ta thu được đồ thị có dạng đường thẳng. Đồ thị có độ dốc s = $(c-1)/v_m c$ và cắt trục tung tại i = $1/v_m c$. Biết s và i, suy ra:

$$v_m = \frac{1}{s+1} \quad \text{và} \quad c = \frac{s}{i} + 1$$

Nếu v_m là thể tích hấp phụ cực đại, ứng với sự che phủ 1 lớp đơn phân tử trên toàn bộ bề mặt của 1 gam chất hấp phụ và biểu diễn bằng cm^3 ở 0 °C và 1atm, thì diện tích bề mặt riêng S (m^2/g) được tính theo công thức:

$$S = \frac{v_m}{22414} N_o A_m 10^{-20} \quad (6)$$

Trong đó: N_o là số Avogadro; A_m là diện tích mà một phân tử chất bị hấp phụ chiếm trên bề mặt.

Theo phương pháp Langmuir, những tiểu phân bị hấp phụ liên kết với những trung tâm hấp phụ xác định trên bề mặt chất hấp phụ, một tâm hấp phụ có thể liên kết với một và chỉ một tiểu phân bị hấp phụ, các tiểu phân bị hấp phụ không tương tác lẫn nhau và bề mặt hấp phụ là đồng nhất, nghĩa là năng lượng hấp phụ trên tất cả các tâm là như nhau. Phương pháp đơn điểm là phương pháp xác định diện tích bề mặt riêng đơn giản nhất, sử dụng duy nhất một điểm hấp phụ đẳng nhiệt trong vùng tuyến tính của biểu đồ BET.

Hiệu suất tổng hợp (H_{th}) được tính theo công thức sau:

$$H_{th} = (m_{\text{Al-HAP-TN}}/m_{\text{Al-HAP-LT}}) \times 100\% \quad (7)$$

Hiệu suất pha tạp (H_{pt}) được tính như sau:

$$H_{pt} = (m_{\text{Al-TN}}/m_{\text{Al-LT}}) \times 100\% \quad (8)$$

Trong đó $m_{\text{Al-HAP-TN}}$ và $m_{\text{Al-HAP-LT}}$ lần lượt là khối lượng Al-HAP thực nghiệm và lý thuyết, $m_{\text{Al-TN}}$ và $m_{\text{Al-LT}}$ là khối lượng Al theo thực nghiệm và lý thuyết.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

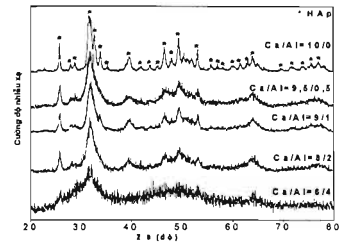
3.1. Giản đồ nhiễu xạ tia X

Hình 1 và 2 giới thiệu giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu HAP pha tạp với các tỉ lệ Ca/Al từ 10/0 đến 6/4 (hình 1) và từ 5/5 đến 2/8 (hình 2). Với tỉ lệ Ca/Al biến đổi từ 10/0 đến 6/4, trên giản đồ nhiễu xạ tia X chỉ thấy xuất hiện các vạch đặc trưng cho pha của HAP và không thấy sự có mặt của các pha khác như canxi photphat hoặc nhôm photphat (hình 1). Vạch nhiễu xạ đặc trưng với cường độ lớn nhất ở vị trí góc nhiễu xạ $2\theta = 31,76^\circ$ tương ứng với mặt tinh thể có chỉ số Miller (211). Một vạch nhiễu xạ khác ở vị trí $2\theta = 25,85^\circ$ tương ứng với mặt tinh thể có chỉ số Miller (002). Đây là hai vạch nhiễu xạ đặc trưng cơ bản nhất của HAP. Ngoài ra, còn tồn tại một số các vạch đặc trưng khác với cường độ nhỏ hơn tương ứng với các mặt (112) và (300). Kết quả này cho phép kết luận, với tỉ lệ Al nhỏ hơn 40 % về số mol mẫu bột Al-HAP tổng hợp được có dạng tinh thể và đơn pha.

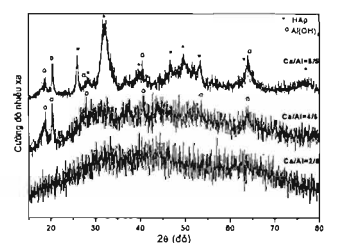
Khi tăng hàm lượng nhôm với tỉ lệ Ca/Al biến đổi từ 5/5 đến 2/8, trên giản đồ pha không thấy các vạch nhiễu xạ đặc trưng cho HAP mà tồn tại các pha khác của canxi và nhôm. Đối với mẫu HAP tổng hợp ở tỷ lệ Ca/Al = 5/5, ta thấy trên giản đồ pha có các vạch nhiễu xạ đặc trưng cho cả HAP và Al(OH)₃. Tuy nhiên, khi tăng lượng nhôm lên 60 % về số mol với tỉ lệ Ca/Al là 4/6 chỉ quan sát thấy các vạch nhiễu xạ đặc trưng cho Al(OH)₃ mà không có các vạch đặc trưng của HAP và với tỉ lệ Ca/Al = 2/8 thì mẫu Al-HAP có dạng vô định hình (hình 2). Từ kết quả phân tích cấu trúc pha cho phép lựa chọn được khoảng nồng độ Al pha tạp tối đa là 40 % về

số mol để tổng hợp được Al-HAP có cấu trúc pha tương tự như HAP.

Từ giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu HAP với % nhôm nhỏ hơn 40 % trên hình 1 chúng ta có thể xác định được đường kính tinh thể HAP từ công thức Scherrer (bảng 1). Đường kính tinh thể HAP tính ở 2θ = 25,85° cho thấy, khi tăng hàm lượng Al dẫn đến kích thước tinh thể giảm dần từ 25 nm đến 14 nm. Kết quả này có thể giải thích do bán kính ion Al³⁺ (0,48 Å) nhỏ hơn bán kính ion Ca²⁺ (0,99 Å) nên khi thay thế các ion canxi bởi nhôm trong mạng tinh thể HAP làm kích thước tinh thể giảm dần.



Hình 1: Giản đồ XRD của HAP pha tạp Al với các tỉ lệ Ca/Al khác nhau từ 10/0 đến 6/4 (* - HAP)



Hình 2: Giản đồ XRD của mẫu pha tạp Al với các tỉ lệ Ca/Al khác nhau từ 5/5 đến 2/8 (* - HAP, o - Al(OH)₃)

Bảng 1: Đường kính trung bình tinh thể tính được từ giản đồ XRD

Tỉ lệ Ca/Al	10/0	9,5/0,5	9/1	8/2
Đường kính trung bình tinh thể Hap, nm	25	19	18	14

Bảng 2 giới thiệu khoảng cách giữa các mặt phẳng tinh thể (d) của các mẫu HAP pha tạp nhôm tính được từ giản đồ XRD. So sánh mẫu HAP theo tiêu chuẩn NIST [20] và mẫu HAP tổng hợp được cho thấy các giá trị d tại các mặt phẳng (hkl) có sự tương đồng. Từ các giá trị d thay vào công thức 3 có thể tính được các giá trị hằng số mạng a, b, c (bảng 3). Khi tăng hàm lượng nhôm các giá trị a, b, c giảm dần, từ đó thể tích V (tính theo công thức 4) của tinh thể cũng giảm dần, kết quả này phù hợp với đường kính tinh thể trung bình ở bảng 1. Sự giảm các giá trị hằng số mạng a, b, c khẳng định ion Al³⁺ đã thay thế ion Ca²⁺ trong mạng tinh thể của HAP.

3.2. Thành phần của bột HAP pha tạp nhôm

Hình 3 và bảng 4 giới thiệu phổ EDX và thành

phần các nguyên tố có trong mẫu bột HAP có và không pha tạp nhôm. Trên phổ EDX của mẫu HAP quan sát thấy những pic đặc trưng cho các nguyên tố có trong thành phần của HAP là Ca, O, P. Từ số liệu về phần trăm nguyên tử của các nguyên tố có trong các mẫu HAP (bảng 4) có thể tính được tỷ lệ của Ca/P và Ca/P/O như sau: Ca/P = 1,667 (lý thuyết 1,67); Ca/P/O = 10:6,01:35,59 (lý thuyết 10:6:26), so sánh giữa lý thuyết và thực nghiệm của tỷ lệ Ca/P/O cho thấy mẫu dư oxy do sự có mặt của CO₃²⁻ trong HAP. Tỷ lệ Ca/P của mẫu HAP tổng hợp được có giá trị phù hợp với tỷ lệ tính toán theo lý thuyết.

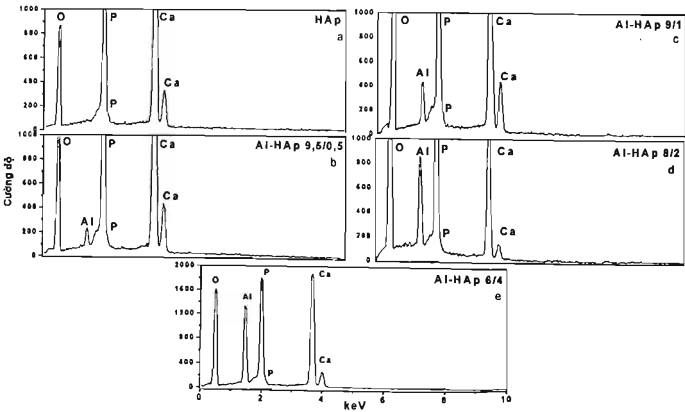
Trên phổ tán xạ năng lượng tia X của các mẫu HAP pha tạp nhôm quan sát thấy những vạch đặc trưng cho các nguyên tố có trong thành phần của HAP là Ca, O và P. Ngoài ra, còn có các vạch của Al do đó có thể khẳng định Al đã được pha tạp vào

Bảng 2: Giá trị khoảng cách giữa các mặt phẳng tinh thể d của HAp pha tạp nhôm

2θ (°)	hkl	d HAp (NIST)	d Al-HAp			
			Ca/Al = 10/0	Ca/Al = 9,5/0,5	Ca/Al = 9/1	Ca/Al = 8/2
25,85	002	0,344	0,3444	0,3440	0,3445	0,3442
28,14	102	0,317	0,3174			
28,93	210	0,308	0,3086			
31,76	211	0,282	0,2804	0,2814	0,2801	0,2707
32,16	112	0,278	0,2798			
32,89	300	0,272	0,2725			
34,03	202	0,263	0,2636			
39,17	212	0,2298	0,2266		0,2649	
43,83	113	0,2063	0,2063			
45,28	203	0,2000	0,2002			
46,69	222	0,1944	0,1946			
48,07	312	0,1891	0,1894			
49,45	213	0,1842	0,1843	0,1844	0,1847	
52,07	402	0,1755	0,1757			
53,14	004	0,1722	0,1722		0,1723	
55,87	322	0,1644	0,1649			
57,10	313	0,1612	0,1612			

Bảng 3: Các giá trị hằng số mạng a, b, c và thể tích tinh thể (V) của HAp pha tạp nhôm

	a, Å	b, Å	c, Å	V, Å ³
Ca/Al = 10/0	9,440	9,440	6,898	532,3507
Ca/Al = 9,5/0,5	9,420	9,420	6,880	528,8230
Ca/Al = 9/1	9,367	9,367	6,876	522,4774
Ca/Al = 8/2	8,975	8,975	6,872	479,3831



Hình 3: Phổ EDX của bột HAp (a), HAp pha tạp Al tỉ lệ Ca/Al = 9,5/0,5 (b), 9/1 (c), 8/2 (d), 6/4 (e)

hydroxyapatit. Khi tăng lượng nhôm pha tạp từ tỷ lệ Ca/Al 9,5/0,5 đến 6/4 % khối lượng và phần trăm nguyên tử của nhôm tăng tương ứng từ 1,23 % đến 9,91 % và từ 1,03 đến 7,78 %.

Đưa vào công thức phân tử của hydroxyapatit pha tạp nhôm ở phương trình (1) có thể tính được

hàm lượng Al theo lý thuyết. Từ hàm lượng Al pha tạp theo lý thuyết (LT) và thực nghiệm (TN) tính được hiệu suất pha tạp. Hiệu suất pha tạp nhôm của mẫu Al-HAP tổng hợp với tỷ lệ Ca/Al:8/2 là 98,73 % đạt giá trị cao nhất.

Bảng 4: % khối lượng (% m), % nguyên tử (% a), hiệu suất tổng hợp (H_{th}) và hiệu suất pha tạp (H_{pt}) của mẫu HAP, Al-HAP ở các tỉ lệ Ca/Al khác nhau

			O	P	Ca	Al	H_{th}	H_{pt}
HAP		% m	49,23	16,11	34,66		84,64	
		% a	68,97	11,65	19,38			
Al-HAP	9,5/0,5	% m	47,84	15,91	35,02	1,23	94,15	90,88
		% a	67,60	11,61	19,75	1,03		
	9/1	% m	50,36	14,90	32,37	2,36	89,97	86,62
		% a	69,58	10,63	17,85	1,94		
	8/2	% m	42,20	18,71	33,64	5,45	94,54	98,73
		% a	61,58	14,11	19,60	4,71		
	6/4	% m	53,25	14,64	22,20	9,91	97,68	87,35
		% a	70,48	10,01	11,73	7,78		

3.3. Hình thái học của bột HAP pha tạp nhôm

Hình 4 giới thiệu hình ảnh SEM của bột HAP pha tạp Al với các tỉ lệ Ca/Al khác nhau. Khi tăng tỉ lệ Al hình thái HAP pha tạp không thay đổi. Các tinh thể Al-HAP có dạng hình trụ nhỏ, khá đồng đều

về kích thước và có bề mặt tương đối xốp, do vậy cho phép dự đoán vật liệu này có khả năng hấp phụ với dung lượng cao. Từ hình ảnh SEM có thể tính kích thước trung bình của tinh thể (bảng 5), kích thước tinh thể giảm dần khi hàm lượng nhôm tăng, phù hợp với kết quả XRD.



Hình 4: Hình ảnh SEM của các mẫu HAP pha tạp nhôm với các tỉ lệ Ca/Al = 10/0 (a); 9,5/0,5 (b); 9/1 (c) và 8/2 (d)

Bảng 5: Kích thước tinh thể trung bình tính được từ ảnh SEM

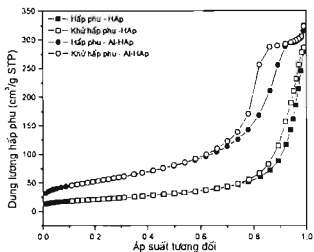
Ca/Al	10/0	9,5/0,5	9/1	8/2
Kích thước tinh thể trung bình, nm	19×29	18×28	16×26	15×24

3.4. Diện tích bề mặt riêng của vật liệu Al-HAP

Diện tích bề mặt riêng của bột HAP và bột Hap

pha tạp nhôm với tỉ lệ Ca/Al = 9,5/0,5 được xác định bằng sự hấp phụ khí N₂. Hình 5 giới thiệu đường hấp phụ đẳng nhiệt của N₂ được xác định ở vùng áp suất

tương đối từ 0 tới 1, nhiệt độ 77,35 K của bột HAP và Al-HAP. Đường hấp phụ đẳng nhiệt của HAP và Al-HAP có hình dạng tương tự nhau và có dạng hấp phụ đa lớp theo lý thuyết BET. Khi khử hấp phụ, sự bay hơi chất lỏng từ mao quản xảy ra ở áp suất thấp hơn áp suất cân bằng khi hấp phụ, do đó có hiện tượng trễ khi khử hấp phụ. Từ đó, có thể dự đoán đây là vật liệu mao quản trung bình với đường kính mao quản trung bình từ 2 đến 50 nm.



Hình 5: Đồ thị đường hấp phụ đẳng nhiệt BET của bột HAP và HAP pha tạp Al tỉ lệ Ca/Al = 9,5/0,5

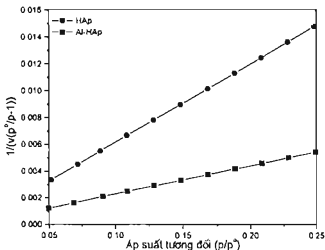
4. KẾT LUẬN

Đã tổng hợp thành công bột hydroxyapatit pha tạp nhôm bằng phương pháp kết tủa hóa học với hàm lượng nhôm có mặt trong bột HAP biến đổi từ 1,23 % đến 9,91 % tương ứng với tỷ lệ Ca/Al trong nguyên liệu tổng hợp từ 9,5/0,5 đến 6/4. Hiệu suất tổng hợp Al-HAP đạt trên 90 %. Diện tích bề mặt riêng của Al-HAP lớn hơn gấp 3 lần bột HAP không pha tạp. Kết quả này mở ra triển vọng ứng dụng bột Al-HAP làm vật liệu hấp phụ ion F⁻ trong nước.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Phạm Thị Nam, Đinh Thị Mai Thanh, Nguyễn Thu Phương, Nguyễn Thị Thu Trang, Thái Hoàng. *Investigation of factors affecting the electrodeposition process of hydroxyapatite coating on 304 stainless steel substrate*, Tạp chí Khoa học và Công nghệ, 49(5A), 114-121 (2011).
- Vũ Duy Hiền. *Nghiên cứu tổng hợp và đặc trưng hóa lý của hydroxyapatit dạng khối xốp có khả năng ứng dụng trong phẫu thuật chỉnh hình*, Luận án tiến sĩ hóa học (2009).
- Lê Diệu Thu. *Tổng hợp và đặc trưng nano hydroxyapatit ứng dụng làm vật liệu y sinh*, Luận văn

Điền tích bề mặt riêng được xác định từ đồ thị BET trong vùng áp suất tương đối từ 0 – 0,25 (theo phương trình 6) (hình 6). Al-HAP có diện tích bề mặt riêng 205,161 m²/g lớn hơn gần 3 lần so với HAP 74,7338 m²/g. HAP có kích thước lỗ xốp trung bình là 23,70181 nm, thể tích lỗ xốp trung bình 0,442832 cm³/g trong đó Al-HAP có kích thước lỗ xốp trung bình là 10,57 nm nhỏ hơn so với HAP, thể tích lỗ xốp trung bình 0,5 cm³/g. Kết quả này cho phép dự đoán khả năng hấp phụ của Al-HAP lớn hơn HAP.



Hình 6: Đồ thị biểu diễn theo tọa độ BET của bột HAP và bột HAP pha tạp Al tỉ lệ Ca/Zn = 9,5/0,5 hấp phụ N₂

thạc sĩ hoá học, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội (2007).

- Yulun Nie, Chun Hu, Chuipeng Kong. *Enhanced fluoride adsorption using Al(III) modified calcium hydroxyapatite*, Journal of Hazardous Materials, 233-234, 194-199 (2012).
- Yuan Feng, Ji-Lai Gong, Guang-Ming Zeng, Qiu-Ya Niua, Hui-Ying Zhang, Cheng-Gang Niua, Jiu-Hua Deng, Ming Yana. *Adsorption of Cd (II) and Zn (II) from aqueous solutions using magnetic hydroxyapatite nanoparticles as adsorbents*, Chemical Engineering Journal, 162, 487-494 (2010).
- Mahamudur Islam, Prakash Chandra Mishra, Rajkishore Pate. *Physicochemical characterization of hydroxyapatite and its application towards removal of nitrate from water*, Journal of Environmental Management, 91, 1883-1891 (2010).
- Liu H. S., Chin T. S., Lai L. S., Chiu S. Y., Chung K. H., Chang C. S., Lui M. T. *Hydroxyapatite synthesized by a simplified hydrothermal method*, Ceramics International, 23, 19-25 (1997).
- Mobasherpour, M. Soulati Heshajin, A. Kszemzadeh, M. Zakeri. *Synthesis of nanocrystalline hydroxyapatite by using precipitation method*, Journal of Alloys and Compounds, 430, 330-333 (2007).
- Nasser Y. Mostafa. *Characterization, thermal stability and sintering of hydroxyapatite powders prepared by*

- different routes*, Materials Chemistry and Physics, **94**, 333-341 (2005).
10. Peipei Wang, Caihong Li, Haiyan Gong, Xuerong Jiang, Hongqiang Wang, Kaixing Li. *Effects of synthesis conditions on the morphology of hydroxyapatite nanoparticles produced by wet chemical process*, Powder Technology, **203**, 315-321 (2010).
 11. Thomas J. Webster, Elizabeth A. Massa-Schlueter, Jennifer L. Smith, Elliot B. Slamovich. *Osteoblast response to hydroxyapatite doped with divalent and trivalent cations*, Biomaterials, **25**, 2111-2121 (2004).
 12. Samar J. Kalita, Himesh A. Bhatt. *Nanocrystalline hydroxyapatite doped with magnesium and zinc: Synthesis and characterization*, Materials Science and Engineering C, **27**, 837-848 (2007).
 13. E. Boanini, M. Gazzano, A. Bigi. *Ionic substitution in calcium phosphates synthesized at low temperature*, Acta Biomaterialia, **6**, 1882-1894 (2010).
 14. Celaletdin Ergun. *Effect of Ti ion substitution on the structure of hydroxylapatite*, Journal of the European Ceramic Society, **28**, 2137-2149 (2008).
 15. Burcin Basar, Aysen Tezcaner, Dilek Keskin, Zafer Evis. *Improvements in microstructural, mechanical, and biocompatibility properties of nano-sized hydroxyapatites doped with yttrium and fluoride*, Ceramics International, **36**, 1633-1643 (2010).
 16. Alieh Aminia, Mehran Solati-Hashjin, Ali Samadikuchaksaraci, Farhad Bakhshi, Fazel Gorjipour, Arghavan Farzadi, Fattolah Moztafzadeh, Martin Schmucker. *Synthesis of silicon-substituted hydroxyapatite by a hydrothermal method with two different phosphorous sources*, Ceramics International, **37**, 1219-1229 (2011).
 17. Fuzeng Ren, Renlong Xin, Xiang Ge, Yang Leng. *Characterization and structure analysis of zinc-substituted hydroxyapatite*, Acta Biomaterialia, **5**, 3141-3149 (2009).
 18. Nguyễn Đức Chuy, Phan Vĩnh Phúc. *Cơ sở lý thuyết môi số phương pháp vật lý nghiên cứu cấu trúc vật liệu*, Nxb. Đại học Sư phạm, 165-186, 277 (2006).
 19. Nguyễn Hữu Phú. *Hóa lý và Hóa keo*, Nxb. Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội 185-197 (2003).
 20. Standard NIST SRM 2910a (2008).

Liên hệ: Đinh Thị Mai Thanh

Viện Kỹ thuật Nhiệt đới

Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Số 18, Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội

E-mail: dmthanh@itt.vast.vn, thanhvktnd@yahoo.com