

การสังเคราะห์ไฮดรอกซีแอปโปไทต์เพื่อประยุกต์ใช้ในงานทางการแพทย์

3



นางสาวเชาวเรศ มะลิมาศ
นายปิยวิทย์ รัตนฤทธิ์นันท์

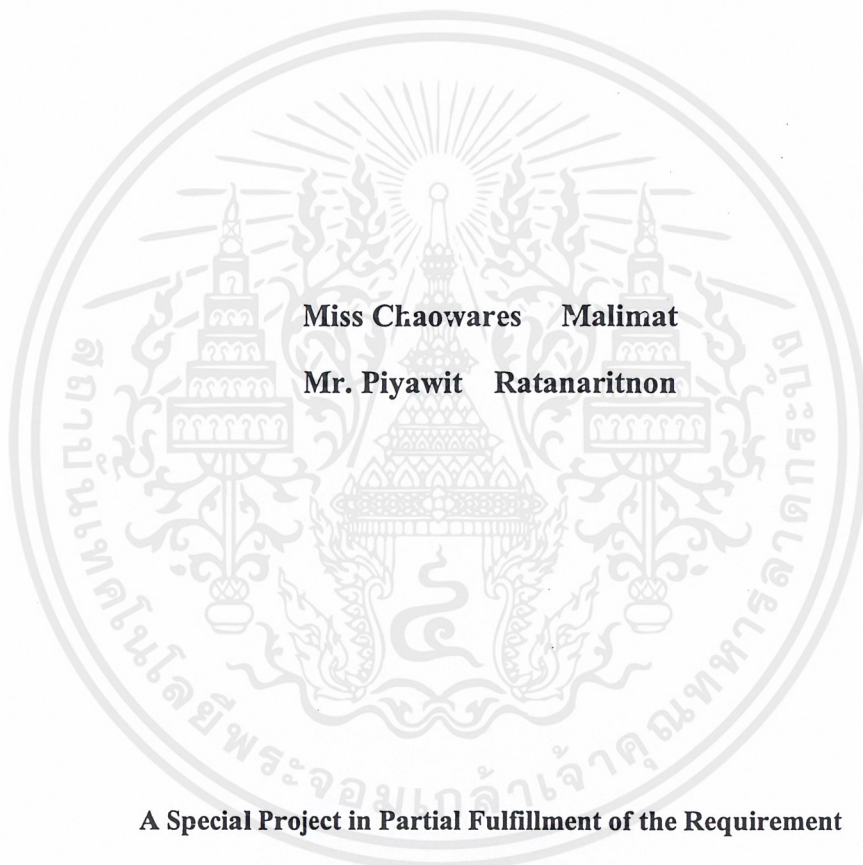
เลขหมู่.....
เลขทะเบียน 43905
วัน, เดือน, ปี 18 ต.ค. 2545

b.....
i.....

โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
ปีการศึกษา 2544

21/10/01.0

Synthesis of Hydroxyapatite for Medical Applications



Miss Chaowares Malimat

Mr. Piyawit Ratanaritnon

A Special Project in Partial Fulfillment of the Requirement

For the Degree of Bachelor of Science

Department of Chemistry

Faculty of Science

King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang

2001

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หัวข้อโครงการพิเศษ การสังเคราะห์ไฮดรอกซีเอปาทาइटเพื่อประยุกต์ใช้ในทางการแพทย์
นักศึกษา นางสาวชาวเรศ มะลิมาศ 41052020
นายปิยวิทย์ รัตนฤทธิ์นนท์ 41052051
อาจารย์ที่ปรึกษา ดร.ปยุตต์มา ศิริพันธ์โนน
ภาควิชา เคมี สาขาเคมีอุตสาหกรรม

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
อนุมัติให้โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต



.....
(ผศ.ดร.สมศักดิ์ วรมงคลชัย)

หัวหน้าภาควิชาเคมี

คณะกรรมการตรวจสอบโครงการพิเศษ


.....
(รศ.ดร.ศักดิ์ ไตรศักดิ์)

ประธานกรรมการ


.....
(ดร.สุภารัตน์ รักชathi)

กรรมการ


.....
(ดร.ปยุตต์มา ศิริพันธ์โนน)

กรรมการ

ลิขสิทธิ์ของภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หัวข้อโครงการพิเศษ	การสังเคราะห์ไฮดรอกซีแอปพาไทต์เพื่อประยุกต์ใช้ในทางการแพทย์	
นักศึกษา	นางสาวเขาวเรศ มะลิมาศ	41052020
	นายปิยวิทย์ รัตนาฤทธิ์นนท์	41052051
อาจารย์ที่ปรึกษา	ดร.ปทุมมา ศิริพันธ์โนน	
ภาควิชา	เคมี	
ปีการศึกษา	2544	

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้เป็นการสังเคราะห์สารไฮดรอกซีแอปพาไทต์ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม โดยศึกษาถึงปัจจัยที่มีผลต่อองค์ประกอบทางเคมีและอัตราส่วน โมลของแคลเซียมต่อฟอสฟอรัส (Ca/P) ที่ได้ สารตั้งต้นที่ใช้ได้แก่ แคลเซียมไนเตรทเตตระไฮเดรต ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) เข้มข้น 0.5 โมล/ลิตร ฟอสฟอรัสเพนท็อกไซด์ (P_2O_5) หรือกรดฟอสฟอริก (H_3PO_4) เข้มข้น 0.3 โมล/ลิตร สารละลายตั้งต้นจะเกิดการตกตะกอนที่ pH 6, 7, 8, 9, 11 และ 12 โดยการเติมสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (30% NH_4OH) สารแขวนลอยของตะกอนจะถูกตั้งทิ้งไว้เป็นเวลา 30 และ 60 นาที เพื่อให้เกิดการตกตะกอนโดยสมบูรณ์ สารที่สังเคราะห์จากแคลเซียมไนเตรทเตตระไฮเดรตและกรดฟอสฟอริก ซึ่งตกตะกอนที่ pH 9 และเวลาที่ใช้ในการตกตะกอนเป็น 60 นาที มีอัตราส่วน โมลของ Ca/P เท่ากับ 1.15 ซึ่งเข้าใกล้ค่าทางทฤษฎีของไฮดรอกซีแอปพาไทต์ที่มีอัตราส่วน โมลของ Ca/P เท่ากับ 1.67 นอกจากนี้สารที่ได้มีวิฤภาคองค์ประกอบหลักเป็นไฮดรอกซีแอปพาไทต์ เมื่อนำไปแคลไซน์ที่ 1000 และ 1100°C วิฤภาคองค์ประกอบหลักจะเปลี่ยนเป็นไตรแคลเซียมฟอสเฟต (Tricalcium Phosphate; TCP) เนื่องจากโมเลกุลของน้ำสลายออกไปจากโครงสร้างของไฮดรอกซีแอปพาไทต์ ส่วนสารที่สังเคราะห์จากแคลเซียมไนเตรทเตตระไฮเดรตและฟอสฟอรัสเพนท็อกไซด์ ซึ่งตกตะกอนที่ pH 7 และเวลาที่ใช้ในการตกตะกอนเป็น 30 นาที จะมีอัตราส่วน โมลของ Ca/P น้อยที่สุดคือ 0.55 และมีวิฤภาคองค์ประกอบหลักเป็นไดแคลเซียมฟอสเฟต (Dicalcium Phosphate; DCP) ซึ่งเมื่อนำไปแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 และ 950°C จะพบวิฤภาคที่เป็นผลึกของไฮดรอกซีแอปพาไทต์เกิดขึ้นแต่วิฤภาคองค์ประกอบหลักยังคงเป็นไดแคลเซียมฟอสเฟต หลังจากนำสารที่สังเคราะห์ได้ไปทดสอบสมบัติความว่องไวทางชีวภาพโดยการแช่ในสารละลาย Simulated Body Fluid (SBF) พบว่ามีไฮดรอกซีแอปพาไทต์เกิดขึ้นที่พื้นผิวของสารตัวอย่างทุกชนิด แสดงว่าสารที่สังเคราะห์ได้มีความว่องไวทางชีวภาพ

Special Project Title	Synthesis of Hydroxyapatite for Medical Applications	
Student Name	Miss Chaowares Malimat	41052020
	Mr. Piyawit Ratanaritnon	41052051
Special Project Advisor	Dr. Punnama Siriphannon	
Department	Chemistry	
Academic Year	2001	

Abstract

This research involved a synthesis of hydroxyapatite by coprecipitation method. Factors affected on chemical composition and molar ratio of calcium per phosphorus (Ca/P) were investigated. Starting materials were 0.5 mol/l calcium nitrate tetrahydrate ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) and 0.3 mol/l phosphorus pentoxide (P_2O_5) or 0.3 mol/l phosphoric acid (H_3PO_4). The starting solutions were precipitated at pH 6, 7, 8, 9, 11 and 12 by adding 30% ammonium hydroxide (NH_4OH). Suspensions of the precipitates were aging for 30 and 60 min in order to completely precipitate. The sample synthesized from calcium nitrate tetrahydrate and phosphoric acid, precipitated at pH 9 and aged for 60 min, had a molar Ca/P ratio of 1.15 which was close to the theoretical value of hydroxyapatite (Ca/P = 1.67). In addition, a main constitute phase in this sample was hydroxyapatite. After calcination at 1000 and 1100°C, the main constitute phase changed to tricalcium phosphate (TCP) because of the decomposition of water from hydroxyapatite. The sample synthesized from calcium nitrate tetrahydrate and phosphorus pentoxide, precipitated at pH 7 and aged for 30 min, had the lowest molar Ca/P ratio of 0.55. The main constitute phase in this sample was dicalcium phosphate (DCP). The crystalline phase of hydroxyapatite was obtained after calcination at 800 and 950 °C but main constitute phase was still dicalciumphosphate. Bioactivity of the synthesized samples was studied by soaking in simulated body fluid (SBF). The formation of hydroxyapatite was observed on the surfaces of all samples, indicating that the synthesized samples were bioactive materials.

กิตติกรรมประกาศ

การจัดทำโครงการพิเศษนี้สำเร็จได้ด้วยดีเนื่องจากได้รับความช่วยเหลือ ความรัก ความร่วมมือ ความอบอุ่น ตลอดจนคำแนะนำต่างๆ ที่เป็นประโยชน์ต่อผู้จัดทำจากบุคคลและองค์กรต่างๆ

ขอขอบพระคุณ ดร.ปยุตมา ศิริพันธ์ โนน อาจารย์ที่ปรึกษาที่กรุณาให้คำปรึกษา คำแนะนำอบรมให้รู้จักการทำงานที่เป็นระเบียบมีความละเอียดรอบคอบ และกรุณาตรวจทาน แก้ไขโครงการฉบับนี้ให้มีความสมบูรณ์

ขอขอบพระคุณขอขอบพระคุณ รศ.ดร.ศักดิ์ ไตรศักดิ์ และ ดร.สุภารัตน์ รักขลธิ อาจารย์คณะกรรมการตรวจสอบโครงการพิเศษ ที่ช่วยกรุณาตรวจทาน และแก้ไขโครงการพิเศษฉบับนี้ให้ถูกต้องยิ่งขึ้น

เจ้าหน้าที่ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ (MTEC) ที่ให้ความอนุเคราะห์การใช้เครื่องมือ Scanning Electron Microscope (SEM)

ขอขอบพระคุณ เจ้าหน้าที่การปิโตรเลียมแห่งประเทศไทย (ปตท.) ที่ให้ความอนุเคราะห์การใช้เครื่องมือ Inductive Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy (ICP)

สุดท้ายนี้ขอกราบขอบพระคุณบิดา มารดา และขอบพระคุณพี่ๆ น้องๆ เพื่อนๆ และเจ้าหน้าที่ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ที่คอยให้กำลังใจ ช่วยเหลือด้านแรงงาน พลังความคิด และความอบอุ่นตลอด 4 ปี

นอกเหนือจากนี้ยังมีบุคคลท่านอื่นๆ ที่ให้ความช่วยเหลือ ซึ่งผู้จัดทำไม่ได้กล่าวถึง ทางผู้จัดทำขอขอบพระคุณเป็นอย่างสูงมา ณ โอกาสนี้ด้วย

นางสาวเซาวเรศ มะลิมาศ

นายปิยวิทย์ รัตนฤทธิ์นนท์

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	ก
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ข
กิตติกรรมประกาศ	ค
สารบัญ	ง
สารบัญตาราง	ช
สารบัญรูป	ซ
บทที่ 1 บทนำ	
1.1 วัตถุประสงค์	1
1.2 ขอบเขตของโครงการ	2
1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	2
1.4 ขั้นตอนการดำเนินงาน	2
บทที่ 2 ทฤษฎีและหลักการ	
2.1 บทนำ	3
2.1.1 โครงสร้างผลึกไฮดรอกซีแอปาทิต	4
2.1.2 แอปาทิตในกระดูกและฟัน	5
2.1.3 สารประกอบจำพวกแคลเซียมฟอสเฟต	8
2.1.4 ความสามารถในการละลายของไฮดรอกซีแอปาทิต	9
2.2 การสังเคราะห์ไฮดรอกซีแอปาทิต	9
2.2.1 การใช้ปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid-State reaction)	9
2.2.2 การตกตะกอนทางเคมี (Chemical Precipitation)	10
2.2.3 วิธีไฮโดรเทอร์มัล (Hydrothermal Method)	10
2.2.4 วิธีฟลักซ์ (Flux Method)	11
2.2.5 วิธีอัลค็อกไซด์ (Alkoxide Method)	11
2.3 การประยุกต์ใช้งานของไฮดรอกซีแอปาทิต	11
2.4 ประวัติความเป็นมาของไฮดรอกซีแอปาทิต	14

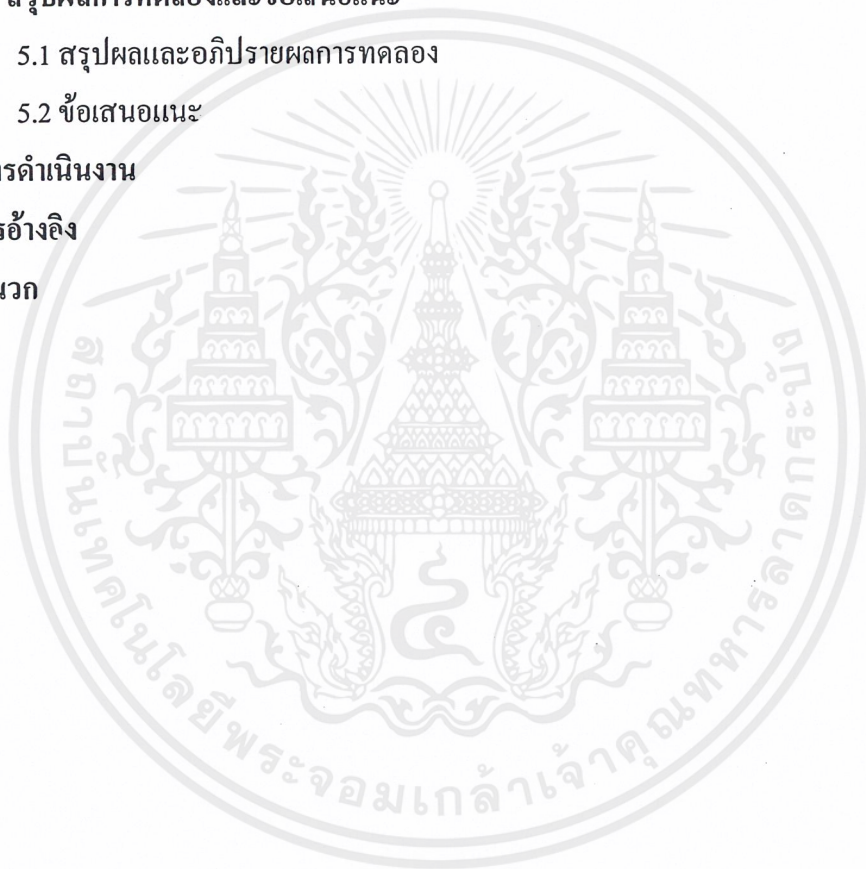
บทที่ 3 การวิจัยและการดำเนินงาน

3.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง	15
3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง	15
3.3 การเตรียมไฮดรอกซีแอปพาไทต์โดยวิธีทางเคมี	18
3.3.1 ใช้ฟอสฟอรัสเพนทอกไซด์ P_2O_5 และแคลเซียมไนเตรทเตรไฮเดรต $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ เป็นสารตั้งต้น	18
3.3.2 ใช้กรดฟอสฟอริก H_3PO_4 และแคลเซียมไนเตรทเตรไฮเดรต $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ เป็นสารตั้งต้น	18
3.4 การแคลไซน์สารที่สังเคราะห์ได้ที่อุณหภูมิสูง	21
3.5 การตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ของสารที่สังเคราะห์ได้	21
3.5.1 องค์ประกอบทางเคมีของสารที่สังเคราะห์ได้	21
3.5.2 วัฏภาคที่เป็นผลึกของสารที่สังเคราะห์ได้	21
3.6 การทดสอบความว่องไวทางชีวภาพของสารที่สังเคราะห์ได้ในระบบจำลอง	21
3.6.1 การเตรียมสารละลาย Simulated Body Fluid (SBF)	21
3.6.2 การทดสอบความว่องไวทางชีวภาพของผงไฮดรอกซีแอปพาไทต์	24
3.7 การตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ของสารตัวอย่างที่ผ่านการทดสอบทางชีวภาพ	24
3.7.1 การเปลี่ยนแปลงวัฏภาคที่เป็นผลึก	24
3.7.2 การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างจุลภาคที่พื้นผิวของสารตัวอย่าง	24
3.8 การตรวจสอบสารละลาย SBF ที่แยกตัวอย่างออกไปแล้ว	25

บทที่ 4 ผลการทดลอง

4.1 องค์ประกอบทางเคมีของสารที่สังเคราะห์ได้	26
4.2 วัฏภาคที่เป็นผลึกของสารที่สังเคราะห์ได้	28
4.2.1 ผลของ pH ที่ใช้ในการตกตะกอน	28
4.2.2 ผลของเวลาที่ใช้ในการตกตะกอน	30
4.2.3 ผลของอุณหภูมิต่อการเปลี่ยนวัฏภาคที่เป็นผลึกของสารที่สังเคราะห์ได้	31
4.2.4 โครงสร้างจุลภาคของสารที่สังเคราะห์ได้	34

4.3 การทดสอบสมบัติความว่องไวทางชีวภาพ (Bioactivity)	
4.3.1 การเปลี่ยนแปลงวิฤภาคที่เป็นผลึกของสารภายหลังจากการแช่ใน สารละลาย SBF	35
4.3.2 การเปลี่ยนแปลงวิฤภาคที่เป็นผลึกของสารภายหลังจากการแช่ใน สารละลาย SBF 1.5 เท่า	37
4.3.3 โครงสร้างจุลภาคของสารที่สังเคราะห์ได้ภายหลังจากการแช่ใน สารละลาย SBF	39
4.3.4 การตรวจสอบสารละลาย SBF ที่แยกตัวอย่างออกไป	43
บทที่ 5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ	
5.1 สรุปผลและอภิปรายผลการทดลอง	44
5.2 ข้อเสนอแนะ	45
แผนการดำเนินงาน	46
เอกสารอ้างอิง	47
ภาคผนวก	49



สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 2-1 เปรียบเทียบของค้ประกอบ ความเป็นผลึกและสมบัติเชิงกล ของเคลือบฟัน กระดูก และไฮดรอกซีเอปาทาइट	5
ตารางที่ 2-2 แคลเซียมฟอสเฟตที่มีอัตราส่วนของ Ca/P ต่างๆ กัน	8
ตารางที่ 2-3 ตัวอย่างของการนำไฮดรอกซีเอปาทาइटมาประยุกต์ใช้งานในด้านยา	13
ตารางที่ 2-4 ตัวอย่างของการนำไฮดรอกซีเอปาทาइटมาประยุกต์ใช้งานในด้านทันตกรรม	14
ตารางที่ 3-1 สารเคมีที่ใช้ในการเตรียมสารละลาย simulated body fluid 1 เท่า	22
ตารางที่ 3-2 สารเคมีที่ใช้ในการเตรียมสารละลาย simulated body fluid 1.5 เท่า	22
ตารางที่ 3-3 การเปรียบเทียบความเข้มข้นของไอออนระหว่าง simulated body fluid กับ blood plasma	23
ตารางที่ 4-1 ผลของชนิดของสารตั้งต้น pH และเวลาที่ใช้ในการตกตะกอน	26
ตารางที่ 4-2 การเปรียบเทียบปริมาณแคลเซียมไอออนและฟอสฟอรัสไอออนของแต่ละ สารละลายหลังจากแช่ทิ้งไว้ตามระยะเวลาต่างๆ	43

สารบัญรูป

	หน้า
รูปที่ 2-1 องค์ประกอบหลักของเนื้อเยื่อแข็งในร่างกายมนุษย์	3
รูปที่ 2-2 โครงสร้างผลึกของไฮดรอกซีแอปพาไทต์	4
รูปที่ 2-3 รูปร่างผลึกของไฮดรอกซีแอปพาไทต์	6
รูปที่ 2-4 ผลึกของไฮดรอกซีแอปพาไทต์ที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 220°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ตรวจวิเคราะห์โดย SEM	7
รูปที่ 2-5 ผลึกของไฮดรอกซีแอปพาไทต์ที่เป็นผลึกเดี่ยว ตรวจวิเคราะห์โดย SEM	7
รูปที่ 2-6 รากฟันที่ทำจากไฮดรอกซีแอปพาไทต์	12
รูปที่ 2-7 รากฟันที่ทำจากไฮดรอกซีแอปพาไทต์ที่เคลือบบนโลหะทิตาเนียม	13
รูปที่ 3-1 วิธีการเตรียมไฮดรอกซีแอปพาไทต์โดยใช้ฟอสฟอรัสเพนท็อกไซด์ (P ₂ O ₅) และแคลเซียมไนเตรทเตตระไฮเดรต (Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O) เป็นสารตั้งต้น	19
รูปที่ 3-2 วิธีการเตรียมไฮดรอกซีแอปพาไทต์โดยใช้กรดฟอสฟอริก (H ₃ PO ₄) และ (Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O) เป็นสารตั้งต้น	20
รูปที่ 3-3 รูปขณะทำการแช่สารตัวอย่างในสารละลาย SBF ที่ 36.5°C	24
รูปที่ 4-1 แพทเทิร์นการกระเจิงรังสีเอ็กซ์ของสารที่สังเคราะห์ได้โดยใช้ฟอสฟอรัสเพนท็อกไซด์เป็นสารตั้งต้น ซึ่งใช้เวลาในการตกตะกอน 30 นาที ที่ pH ต่างๆ	28
รูปที่ 4-2 แพทเทิร์นการกระเจิงรังสีเอ็กซ์ของสารที่สังเคราะห์ได้โดยใช้กรดฟอสฟอริกเป็นสารตั้งต้น ซึ่งใช้เวลาในการตกตะกอน 60 นาที ที่ pH ต่างๆ	29
รูปที่ 4-3 แพทเทิร์นการกระเจิงรังสีเอ็กซ์ของสารที่สังเคราะห์ได้โดยใช้กรดฟอสฟอริกเป็นสารตั้งต้น ซึ่งใช้ pH ในการตกตะกอนเท่ากับ 6 และใช้เวลาในการตกตะกอนเท่ากัน	30
รูปที่ 4-4 แพทเทิร์นการกระเจิงรังสีเอ็กซ์ของสารที่สังเคราะห์ได้โดยใช้ฟอสฟอรัสเพนท็อกไซด์เป็นสารตั้งต้น ซึ่งใช้ pH ในการตกตะกอนเท่ากับ 7 และใช้เวลาในการตกตะกอนเท่ากับ 30 นาที ภายหลังจากแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ	31
รูปที่ 4-5 แพทเทิร์นการกระเจิงรังสีเอ็กซ์ของสารที่สังเคราะห์ได้โดยใช้กรดฟอสฟอริกเป็นสารตั้งต้น ซึ่งใช้ pH ในการตกตะกอนเท่ากับ 6 และใช้เวลาในการตกตะกอนเท่ากับ 60 นาที ภายหลังจากแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ	32

- รูปที่ 4-6 แพทเทิร์นการกระเจิงรังสีเอ็กซ์ของสารที่สังเคราะห์ได้โดยใช้กรดฟอสฟอริก เป็นสารตั้งต้น ซึ่งใช้ pH ในการตกตะกอนเท่ากับ 9 และใช้เวลาในการตกตะกอนเท่ากับ 60 นาที ภายหลังจากแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ 33
- รูปที่ 4-7 โครงสร้างจุลภาคที่พื้นผิวของสารที่สังเคราะห์ได้ 34
- รูปที่ 4-8 แพทเทิร์นการกระเจิงรังสีเอ็กซ์ของสารตัวอย่างภายหลังจากแช่ในสารละลาย SBF 21 วัน 36
- รูปที่ 4-9 แพทเทิร์นการกระเจิงรังสีเอ็กซ์ของสารตัวอย่างภายหลังจากแช่ในสารละลาย SBF 1.5 เท่า เป็นเวลา 20 และ 25 วัน 38
- รูปที่ 4-10 โครงสร้างจุลภาคของสารตัวอย่างที่สังเคราะห์โดยใช้ฟอสฟอรัสเพนท็อกไซด์ เป็นสารตั้งต้น (pH = 7 ใช้เวลาในการตกตะกอน 30 นาที) แคลไซน์ที่ 950°C ก่อนและหลังการแช่ในสารละลาย SBF 39
- รูปที่ 4-11 โครงสร้างจุลภาคของสารตัวอย่างที่สังเคราะห์โดยใช้กรดฟอสฟอริกเป็น สารตั้งต้น (pH = 9 ใช้เวลาในการตกตะกอน 60 นาที) แคลไซน์ที่ 1000°C ก่อนและหลังการแช่ในสารละลาย SBF 40
- รูปที่ 4-12 โครงสร้างจุลภาคของสารตัวอย่างที่สังเคราะห์โดยใช้กรดฟอสฟอริกเป็น สารตั้งต้น (pH = 9 ใช้เวลาในการตกตะกอน 60 นาที) แคลไซน์ที่ 1100°C ก่อนและหลังการแช่ในสารละลาย SBF 41
- รูปที่ 4-13 โครงสร้างจุลภาคของสารตัวอย่างที่สังเคราะห์โดยใช้กรดฟอสฟอริกเป็น สารตั้งต้น (pH = 9 ใช้เวลาในการตกตะกอน 60 นาที) แคลไซน์ที่ 1000°C หลังการแช่ในสารละลาย SBF ที่มีความเข้มข้น 1.5 เท่าเป็นระยะเวลา 20 วัน 42

1.1 ความสำคัญและที่มาของงานวิจัย

ในอดีตมนุษย์รู้จักนำดินมาเผาทำเป็นเครื่องปั้นดินเผาและถ้วยชามเซรามิกส์ หลังจากนั้นมีการพัฒนาขึ้นเรื่อยๆ เพื่อประโยชน์ในงานด้านอื่นๆ เช่น งานก่อสร้าง เครื่องสุขภัณฑ์ ฯลฯ จนกระทั่งช่วงสี่สิบปีที่ผ่านมามนุษย์รู้จักการนำเซรามิกส์มาปรับปรุงใช้ในร่างกายของมนุษย์ เพื่อซ่อมแซมและทดแทนอวัยวะที่บกร่องหรือสูญเสียไป เนื่องจากเซรามิกส์มีความแข็งแรงและมีความเข้ากันได้ทางชีวภาพ (Biocompatibility) กับเนื้อเยื่อในร่างกายมนุษย์ [1] เซรามิกส์ประเภทนี้เรียกว่า เซรามิกส์ชีวภาพ (Bioceramic) วัสดุที่มีบทบาทสำคัญในการผลิตเซรามิกส์ชีวภาพคือ ไฮดรอกซีเอปาทาइट (Hydroxyapatite, HA) เพราะไฮดรอกซีเอปาทาइटมีองค์ประกอบคล้ายคลึงกับแร่ธาตุหลักในกระดูกและฟัน จึงมีการนำมาใช้กันอย่างแพร่หลายในวัสดุชีวภาพและอวัยวะเทียม จากการศึกษา [2] และทดสอบพบว่าวัสดุชีวภาพที่ผลิตจากไฮดรอกซีเอปาทาइटมีข้อได้เปรียบเหนือกว่าเนื้อเยื่อธรรมชาติหลายประการได้แก่ สามารถผลิตขึ้นใหม่ได้เรื่อยๆ เป็นวัสดุที่สามารถเชื่อมติดได้ และไม่มีปัญหาทางด้านคุณภาพของเนื้อเยื่อ จึงทำให้มีนักวิจัยหลายกลุ่มสนใจที่จะศึกษาและพัฒนาการสังเคราะห์ไฮดรอกซีเอปาทาइट และนำไปผลิตเป็นอวัยวะเทียมอย่างแพร่หลายโดยเฉพาะในต่างประเทศ อย่างไรก็ตามความรู้และงานวิจัยในประเทศไทยเกี่ยวกับไฮดรอกซีเอปาทาइटยังจำกัดอยู่ในวงแคบ สารไฮดรอกซีเอปาทาइटและอวัยวะเทียมที่ผลิตจากไฮดรอกซีเอปาทาइटที่มีใช้อยู่ในปัจจุบันได้จากการนำเข้าจากต่างประเทศเป็นหลัก ยังไม่มีการผลิตขึ้นใช้เองภายในประเทศ ทำให้มีราคาสูง จึงไม่เป็นที่นิยมแก่แพทย์และผู้ป่วย

จากแนวคิดข้างต้นทำให้เกิดโครงการวิจัยนี้ขึ้นมา เพื่อที่จะศึกษาวิธีการสังเคราะห์สารไฮดรอกซีเอปาทาइट และศึกษาความเป็นไปได้ในการนำสารที่สังเคราะห์ไปประยุกต์ใช้งานทางการแพทย์ เพื่อลดอัตรานำเข้าจากต่างประเทศ

1.2 วัตถุประสงค์

1. เพื่อศึกษาวิธีการสังเคราะห์ไฮดรอกซีเอปาทาइट
2. เพื่อศึกษาสมบัติความว่องไวทางชีวภาพ (Bioactivity) และความสามารถในการเข้ากันได้ทางชีวภาพ (Biocompatibility) ของไฮดรอกซีเอปาทาइटที่สังเคราะห์ได้

1.3 ขอบเขตของโครงการวิจัย

โครงการวิจัยนี้เป็นการศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ไฮดรอกซีแอปทาइट และศึกษาสมบัติของสารที่สังเคราะห์ได้ เช่น ความว่องไวทางชีวภาพ ความสามารถในการเข้ากันได้ทางชีวภาพ เพื่อเป็นตัวบ่งบอกถึงความเป็นไปได้ของสารที่สังเคราะห์ได้ว่าสามารถนำไปประยุกต์ใช้งานทางการแพทย์

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากโครงการวิจัย

1. ทำให้ทราบถึงสภาวะและวิธีที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ไฮดรอกซีแอปทาइट
2. ทำให้ทราบถึงความว่องไวทางชีวภาพและความเข้ากันได้ทางชีวภาพของสารไฮดรอกซีแอปทาइट
3. ทำให้ทราบถึงความเป็นไปได้ที่จะใช้สารไฮดรอกซีแอปทาइटที่สังเคราะห์ได้เป็นวัสดุชีวภาพในการผลิตวัสดุทางชีวภาพ

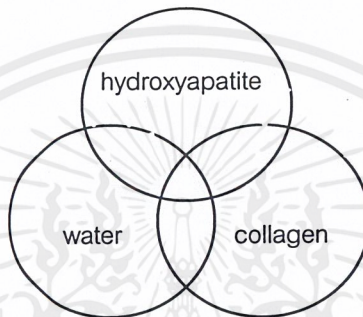


บทที่ 2

ทฤษฎีและหลักการ

2.1 บทนำ

องค์ประกอบหลักของร่างกายมนุษย์ประกอบด้วย 3 ส่วน คือ น้ำ คอลลาเจน (collagen) และไฮดรอกซีเอปาทิต (hydroxyapatite) โดยไฮดรอกซีเอปาทิตเป็นแร่ธาตุที่เป็นองค์ประกอบหลักในกระดูกและฟัน ซึ่งมีอยู่ประมาณ 5% ของน้ำหนักร่างกาย ดังแสดงในรูปที่ 2-1



รูปที่ 2-1 องค์ประกอบหลักของเนื้อเยื่อแข็งในร่างกายมนุษย์ [3]

สารไฮดรอกซีเอปาทิตเป็นสารประกอบจำพวก แคลเซียมฟอสเฟต (calcium phosphate) ที่มีสูตรเคมี คือ $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ มีอัตราส่วนโมลของ Ca/P เป็น 1.67 คำว่าไฮดรอกซีเอปาทิต มาจากคำว่าไฮดรอกซี (hydroxy) ซึ่งหมายถึงไฮดรอกไซด์ไอออน (hydroxide ion) และคำว่าเอปาทิต (apatite) เป็นชื่อของผลึกแร่ธาตุที่มีองค์ประกอบดังนี้ $\text{M}_{10}(\text{ZO}_4)_6\text{X}_2$

สารประกอบเอปาทิต (apatite compounds) จะมีส่วนประกอบแตกต่างกันออกไปขึ้นอยู่กับไอออนที่เข้าแทนที่ในตำแหน่ง M, Z, X ซึ่งไอออนที่เป็นไปได้ในการแทนที่ ได้แก่

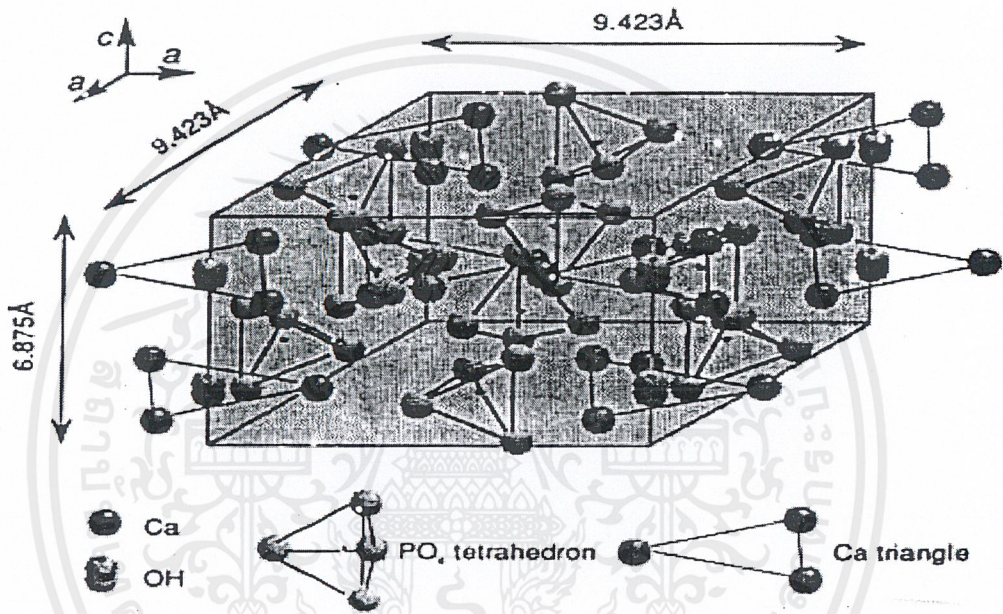
M = Ca, Sr, Ba, Cd, Pb, Mg, Na, K, H, D ฯลฯ

Z = P, CO_3 , V, As, S, Si, Ge, Cr, B ฯลฯ

X = OH, OD, CO_3 , O, BO_2 , F, Cl, Br, Vacancy ฯลฯ

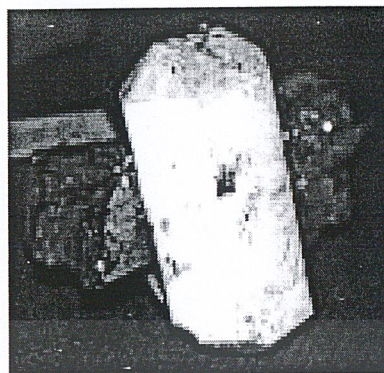
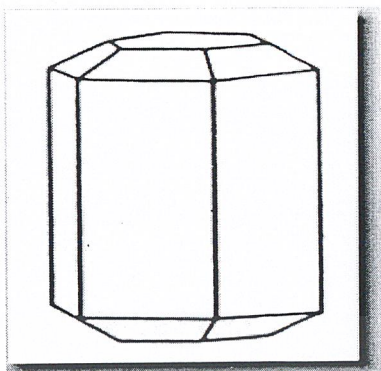
2.1.1 โครงสร้างผลึกไฮดรอกซีแอปาไทต์ [3]

สูตรเคมี	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$
น้ำหนักโมเลกุล (molecular weight)	$M = 1004.8$
ระบบผลึก (crystal system)	Hexagonal
Lattice Constants	$a = 9.423, c = 6.875\text{\AA}$
Chemical Unit Number	$Z = 1$
ความหนาแน่น (density)	$D = 3.16 \text{ g/cm}^3$



รูปที่ 2-2 โครงสร้างผลึกของไฮดรอกซีแอปาไทต์ [3]

รูปที่ 2-2 แสดงโครงสร้างเฮกซะโกนอล (hexagonal) ของไฮดรอกซีแอปาไทต์ โดยมีไฮดรอกซิลไอออน (hydroxyl ions) อยู่บริเวณมุมที่ฐานรอมบิก (rhombic) ของหน่วยเซลล์ และเกิดเป็นคอลัมน์ของไฮดรอกซิล (hydroxyl) ในที่ว่างที่ครึ่งหนึ่งของความสูงของหน่วยเซลล์ซึ่งจะล้อมรอบด้วยแคลเซียมไอออน 6 ไอออนที่มีโครงสร้างเป็นสามเหลี่ยมด้านเท่า 2 รูปตั้งฉากกับคอลัมน์ของไฮดรอกซิล โดยมีไฮดรอกซิลไอออนเป็นศูนย์กลาง แคลเซียมไอออนอีก 4 ไอออนที่เหลือจะเรียงต่อเป็นคอลัมน์ 2 คอลัมน์ระหว่างสามเหลี่ยมด้านเท่าของแคลเซียมไอออนขนานกับคอลัมน์ของไฮดรอกซิล แคลเซียมไอออนเหล่านี้จะถูกล้อมรอบด้วยออกซิเจนของออร์โทฟอสเฟตเตตระฮีดรอล (orthophosphate tetrahedral) โดยออกซิเจนของไฮดรอกซิล (hydroxyl oxygen) จะอยู่ห่างจากระนาบของสามเหลี่ยมไฮดรอกซิลประมาณ 0.3 อังสตรอม



รูปที่ 2-3 รูปร่างผลึกของไฮดรอกซีเอปาทาइट

2.1.2 แอปาทิตในกระดูกและฟัน

แอปาทิตในกระดูกและฟันอาจเรียกว่า “สารแอปาทิตชีวภาพ” (biological apatite) ซึ่งมีสูตรเคมีหลากหลายแตกต่างกันขึ้นกับไอออนองค์ประกอบของแอปาทิต และความบกพร่อง (defects) ที่ต่างกัน ดังแสดงในตารางที่ 2-1

ตารางที่ 2-1 เปรียบเทียบองค์ประกอบทางเคมี ระบบผลึกและสมบัติเชิงกลของเคลือบฟัน กระดูก และไฮดรอกซีเอปาทิต [4]

	Enamel	Bone	HA
<i>Constituents (wt %):</i>			
Calcium, Ca ²⁺	36.0	24.5	39.6
Phosphorus, P	17.7	11.5	18.5
(Ca/P) molar	1.62	1.65	1.67
Sodium, Na ⁺	0.5	0.7	tr
Potassium, K ⁺	0.08	0.03	tr
Magnesium, Mg ²⁺	0.44	0.55	tr
Carbonate, CO ₃ ²⁻	3.2	5.8	-
Fluoride, F ⁻	0.01	0.02	-
Chloride, Cl ⁻	0.30	0.10	-
Ash (total inorganic)	97.0	65.0	100

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้.

ตารางที่ 2-1 (ต่อ)

	Enamel	Bone	HA
Total organic	1.0	25.0	-
Absorbed H ₂ O	1.5	9.7	-
Trace elements: Sr ²⁺ , Pb ²⁺ , Ba ²⁺ , Fe ³⁺ , Zn ²⁺ , Cu ²⁺ , etc.			
<i>Crystallographic properties</i>			
Lattice parameters (+/- 0.003A°)			
a-axis	9.441	9.419	9.422
c-axis	6.882	6.880	6.880
Crystallinity index	70-75	33-37	100
Crystalline size, A°	1300 x 300	250 x 25-50	
<i>Products after sintering (950°C)</i>			
	Hydroxyapatite(HA) + Tricalcium Phosphate (TCP)	Hydroxyapatite(HA) + Calcium Oxide (CaO)	Hydroxyapatite (HA)
<i>Mechanical properties</i>			
Elastic modulus (10 ⁶ MPa)	0.014	0.020	0.01
Tensile strength (MPa)	70	150	100

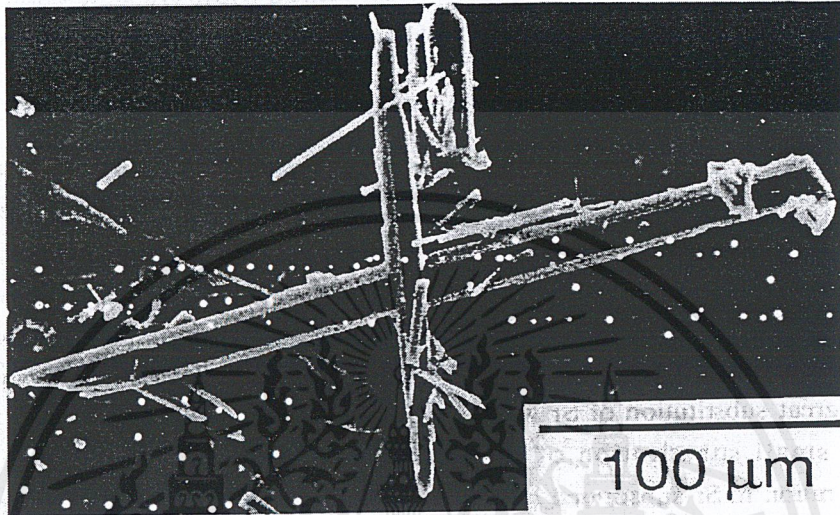
สูตรเคมีที่เป็นไปได้ขององค์ประกอบของกระดูกเป็นดังนี้



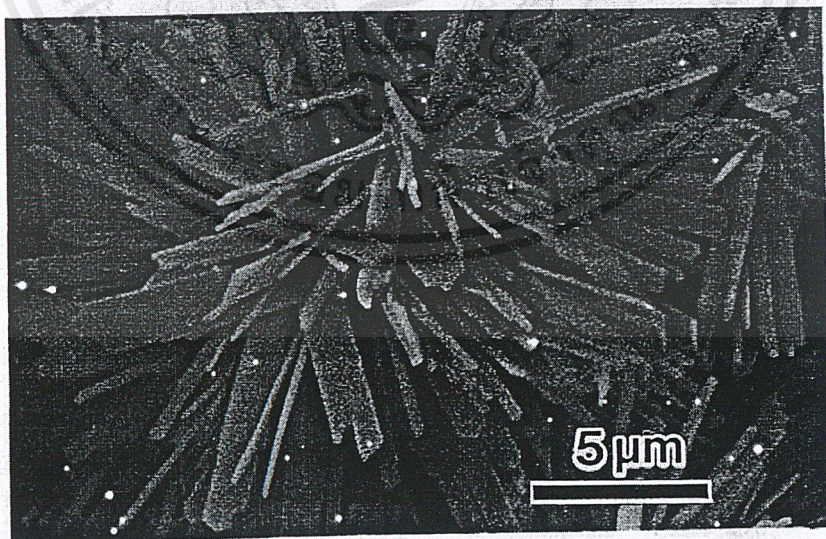
อย่างไรก็ตามสูตรนี้ไม่เป็นที่แน่นอนสำหรับแอปพาไทต์ของกระดูก เพราะในความเป็นจริง องค์ประกอบทางเคมีของแอปพาไทต์ของกระดูกจะแตกต่างกันเล็กน้อยตามอายุ (age) สปีชีส์ของสิ่งมีชีวิต (species) และส่วนของอวัยวะเป็นต้น อัตราส่วนโมลของ Ca/P ในเนื้อเยื่อแข็งประเภท

กระดูกและฟันจะเพิ่มขึ้นตามการเจริญเติบโตจนมีค่าใกล้เคียง 1.67 ผลึกแอปพาไทต์ชีวภาพจะมี เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ขนาดเล็กมากโดยมีขนาดเล็กกว่า $0.2 \mu\text{m}$ และมีรูปร่างเป็นแท่งยาวคล้ายรูปเข็ม (needle-like) ในรูป 2-4 และ 2-5 แสดงตัวอย่างของผลึกแอปาไทต์ โดยในกระดูกจะมีขนาดประมาณ $20 \times 3 \times 7 \text{ nm}^3$ ส่วนในเคลือบฟันจะมีขนาดประมาณ $150 \times 60 \times 30 \text{ nm}^3$ เป็นต้น เนื่องจากผลึกที่มีขนาดเล็กของแอปาไทต์จึงสามารถช่วยให้การสร้างและซ่อมแซมกระดูกเกิดขึ้นได้เร็ว



รูปที่ 2-4 ผลึกของไฮดรอกซีแอปาไทต์ที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ $220 \text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 3 ชม.
ตรวจวิเคราะห์โดย SEM [3]



รูปที่ 2-5 ไฮดรอกซีแอปาไทต์ที่เป็นผลึกเดี่ยว ตรวจวิเคราะห์โดย SEM [3]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.1.3 สารประกอบจำพวกแคลเซียมฟอสเฟตชนิดอื่นๆ

นอกจากไฮดรอกซีเอปาทาइट ยังมีสารประกอบจำพวกแคลเซียมฟอสเฟตอีกหลายชนิดที่เข้ามามีบทบาทในงานวิจัยด้านวัสดุทางการแพทย์และอวัยวะเทียม สารประกอบแคลเซียมฟอสเฟตเหล่านี้แตกต่างกันที่อัตราส่วนโมลของ Ca/P ในโครงสร้างและชนิดของไอออนองค์ประกอบอื่นๆ ตัวอย่างของแคลเซียมฟอสเฟตบางชนิดแสดงในตารางที่ 2-2

ตารางที่ 2-2 แคลเซียมฟอสเฟตชนิดต่างๆ ที่มีอัตราส่วนของ Ca/P ต่างกัน [3]

สูตร	ชื่อ	อักษรย่อ	Ca/P
$\text{Ca}_4\text{O}(\text{PO}_4)_2$	Tetracalcium phosphate (Hilgenstockite)	TeCP (TTCP)	2.0
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	Hydroxyapatite	HA	1.67
$\text{Ca}_{10-x}\text{H}_{2x}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	Amorphous calcium phosphate	ACP	
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	Tricalcium phosphate (α, β, γ)	TCP	1.50
$\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Octacalcium phosphate	OCP	1.33
$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Dicalcium phosphate dihydrate (Brushite)	DCPD	1.0
CaHPO_4	Dicalcium phosphate (Monetite)	DCP	1.0
$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$	Calcium pyrophosphate (α, β, γ)	CPP	1.0
$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Calcium pyrophosphate dihydrate	CPPD	1.0
$\text{Ca}_7(\text{F}_5\text{O}_{16})_2$	Heptacalcium phosphate (Trömelite)	HCP	0.7
$\text{Ca}_4\text{H}_2\text{P}_6\text{O}_{20}$	Tetracalcium dihydrogen phosphate	TDHP	0.67
$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Monocalcium phosphate monohydrate	MCPM	0.5
$\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$	Calcium metaphosphate (α, β, γ)	CMP	0.5

2.1.4 ความสามารถในการละลายของไฮดรอกซีแอปพาไทต์ [3]

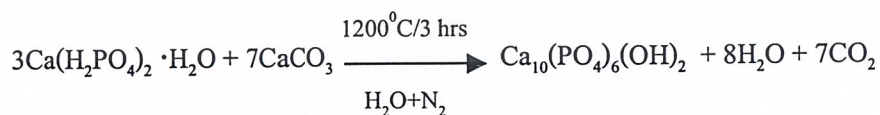
ไฮดรอกซีแอปพาไทต์สามารถละลายได้ในสารละลายกรด และละลายได้เล็กน้อยในน้ำกลั่น แต่ไม่สามารถละลายได้ในสารละลายอัลคาไลน์ โดยมีค่า pKs ในน้ำกลั่นประมาณ 120 ความสามารถในการละลายในน้ำกลั่นจะเพิ่มขึ้นเมื่อเติมสารอิเล็กโทรไลต์ (electrolyte) แต่ความสามารถในการละลายของไฮดรอกซีแอปพาไทต์จะเปลี่ยนแปลงเมื่อมีกรดอะมิโน โปรตีน เอนไซม์ และสารอินทรีย์อื่นๆ สมบัติความสามารถในการละลายนี้มีความสัมพันธ์กับความสามารถเข้ากันได้ทางชีวภาพ (biocompatibility) กับเนื้อเยื่อและปฏิกิริยาเคมีกับสารประกอบอื่นๆ อย่างไรก็ตามอัตราของการละลายยังขึ้นอยู่กับความแตกต่างของรูปร่าง ความมีรูพรุน ขนาดผลึก ความเป็นผลึก และ strain defects เมื่อนำไฮดรอกซีแอปพาไทต์ไปเผาที่อุณหภูมิสูงจะทำให้ความสามารถในการละลายลดลง สำหรับเนื้อเยื่อได้ผิวหนังจะมีอัตราของการละลายเป็น 0.1 มล./ปี โดยที่ไฮดรอกซีแอปพาไทต์สามารถเกิดปฏิกิริยาเคมีกับโปรตีน ไบรอัน สารอินทรีย์อื่นๆ และแร่ธาตุอินทรีย์ได้

2.2 การสังเคราะห์ไฮดรอกซีแอปพาไทต์

วิธีการสังเคราะห์สารไฮดรอกซีแอปพาไทต์มีหลายวิธี ซึ่งในปัจจุบันวิธีการสังเคราะห์สารไฮดรอกซีแอปพาไทต์มี 5 วิธีหลักๆ คือ วิธีการใช้ปฏิกิริยาสถานะของแข็ง วิธีการตกตะกอนทางเคมี วิธีไฮโดรเทอร์มัล วิธีฟลักซ์ และวิธีอัลค็อกไซด์ โดยในแต่ละวิธีมีวิธีการดังต่อไปนี้

2.2.1 การใช้ปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid-State reaction)

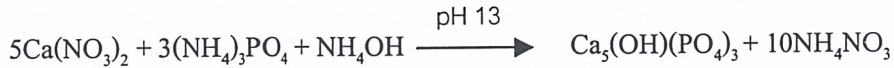
วิธีการนี้จะเป็นวิธีการพื้นฐาน ทำได้โดยการนำสารเคมีในสถานะที่เป็นของแข็งมาทำปฏิกิริยากันที่อุณหภูมิสูง (solid-state reaction) [5] ตัวอย่างวิธีการสังเคราะห์โดยวิธีนี้ เช่น การทำปฏิกิริยาระหว่างโมโนแคลเซียมฟอสเฟตโมโนไฮเดรต ($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) กับแคลเซียมคาร์บอเนต (CaCO_3) เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ที่ 1200°C ในบรรยากาศที่มีไอน้ำและไนโตรเจนในปริมาณที่เท่ากัน ดังสมการ



สารไฮดรอกซีแอปพาไทต์ที่ได้จากปฏิกิริยาสถานะของแข็งจะมีลักษณะเป็นผงละเอียดและเรียงตัวเป็นโครงสร้างผลึกที่ดี

2.2.2 การตกตะกอนทางเคมี (Chemical Precipitation)

วิธีการตกตะกอนทางเคมีที่ใช้กันโดยทั่วไปทำได้โดย นำเกลือแคลเซียมมาทำปฏิกิริยากับเกลือฟอสเฟต โดยการควบคุมสภาวะต่างๆ เช่น อุณหภูมิ ค่าความเป็นกรด-เบส (pH) และความเข้มข้นของสารละลายเกลือเป็นต้น ตัวอย่างปฏิกิริยาการสังเคราะห์สารไฮดรอกซีเอปาทิตต์ด้วยวิธีตกตะกอนทางเคมี เช่น งานวิจัยของ Hayek และ Newesely [6] ดังสมการนี้



สารตั้งต้นที่ให้หมู่ Ca อาจใช้ CaCO_3 , $\text{Ca}(\text{OAc})_2$, CaC_2O_4 หรือ CaCl_2 แทน $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ได้ ในทำนองเดียวกันก็สามารถใช้ $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, K_2HPO_4 , KH_2PO_4 , Na_2HPO_4 หรือ NaH_2PO_4 แทน $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ ได้

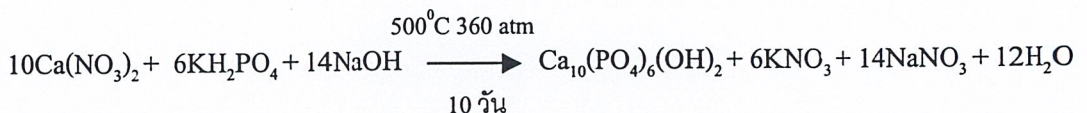
สำหรับงานวิจัยของ Aoki [7] ได้ใช้วิธีการนำกรดและด่างมาทำปฏิกิริยากัน โดยตรง ดังสมการ



ไฮดรอกซีเอปาทิตต์ที่ได้จากวิธีการตกตะกอนทางนี้มีลักษณะเป็นผงสีขาวละเอียด แต่การจับตัวเป็นโครงสร้างรูปผลึกยังไม่สมบูรณ์

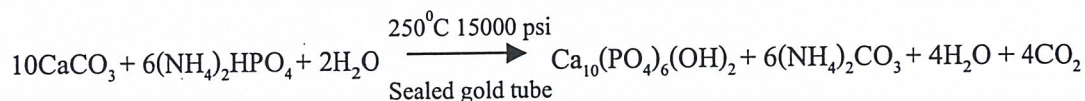
2.2.3 วิธีไฮโดรเทอร์มัล (Hydrothermal Method)

วิธีการนี้ทำได้โดยการนำสารเคมีที่เป็นเกลือของแคลเซียมและฟอสเฟตมาทำปฏิกิริยากันภายในบรรยากาศที่มีความดันและอุณหภูมิสูง เช่น Mosebach [8] ใช้ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ทำปฏิกิริยากับ KH_2PO_4 ใน NaOH ที่ 500°C ภายใต้ความดัน 360 บรรยากาศ เป็นเวลา 10 วัน ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจะเป็นดังสมการนี้



ส่วนวิธีของ Somiya และผู้ร่วมงาน [9] ใช้การควบคุมสภาวะที่อุณหภูมิ $100\text{-}200^\circ\text{C}$ และความดัน $0.1\text{-}2.0 \text{ MPa}$ เป็นเวลา 10 ชั่วโมง ไฮดรอกซีเอปาทิตต์ที่ได้จากวิธีนี้จะมีลักษณะเป็นผลึกเดี่ยว (single crystal) ที่สมบูรณ์ และสามารถทำให้มีขนาดต่างๆ ได้

นอกจากนี้ยังมีผู้ใช้วิธีการเปลี่ยนโครงสร้างของหินปะการัง (coral) ให้เป็นแอสปาทิต โดยยังมีรูปร่างเป็นหินปะการังที่มีรูพรุนอยู่ หินปะการังมีองค์ประกอบหลักคือ CaCO_3 ซึ่งมีโครงสร้างผลึกเป็น aragonite [10] เมื่อเผาหินปะการังที่อุณหภูมิ 250°C และความดัน 15000 psi จะได้ไฮดรอกซีแอสปาทิตที่มีลักษณะความพรุนตัวสูง ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจะเป็นดังสมการ



2.2.4 วิธีฟลักซ์ (Flux Method)

การสังเคราะห์ด้วยวิธีนี้ใช้เตรียมไฮดรอกซีแอสปาทิตชนิดที่เป็นผลึกเดี่ยวที่มีขนาดใหญ่ซึ่งทำได้โดยนำไฮดรอกซีแอสปาทิตและแคลเซียมออกไซด์ (CaO) มาผสมกับฟลักซ์ เช่น B_2O_3 แล้วนำไปเผาที่อุณหภูมิสูงจนถึง 1200°C ในแพลตินัมครุชเบิ้ล โดยจะควบคุมเวลาและอัตราการเย็นตัวต่างๆ กัน ผลึกของไฮดรอกซีแอสปาทิตที่ได้จะมีลักษณะเป็นรูปเข็ม (needle-shaped apatite) ขนาดยาวถึง 11 มม. และมีความหนาจนถึง 0.31 มม. แต่เป็นผลึกไฮดรอกซีแอสปาทิตชนิดที่มีโบรอนอยู่ด้วย [6]

2.2.5 วิธีอัลคอกไซด์ (Alkoxide Method)

วิธีนี้เป็นวิธีใหม่ที่ใช้สังเคราะห์ไฮดรอกซีแอสปาทิตให้มีลักษณะเป็นฟิล์มบางๆ โดยใช้แคลเซียมไนเตรทเตตระไฮเดรตกับไตรเมทิลฟอสเฟตละลายในเอทานอลหรือฟอร์มาไมด์ ปล่อยให้ตัวทำละลายให้ระเหยไปบางส่วน นำส่วนที่เหลือไปเผาที่อุณหภูมิ $500-1000^\circ\text{C}$ จะได้ไฮดรอกซีแอสปาทิต [6] ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นดังสมการ



สารที่สังเคราะห์ได้โดยวิธีนี้จะมีรูปผลึกที่สมบูรณ์

2.3 การประยุกต์ใช้งานของไฮดรอกซีแอสปาทิต

เนื่องจากไฮดรอกซีแอสปาทิตเป็นองค์ประกอบหลักในกระดูกและฟัน จึงมีความเป็นไปได้ที่จะนำไฮดรอกซีแอสปาทิตที่สังเคราะห์ขึ้นมาเข้าไปใช้ในร่างกายโดยที่จะไม่ก่อให้เกิดผลกระทบที่ร้ายแรงต่อร่างกาย ดังนั้นจึงมีการศึกษาวิจัยเพื่อสังเคราะห์ไฮดรอกซีแอสปาทิตและนำมาประยุกต์ใช้งานทางด้านศัลยกรรมกระดูกและทันตกรรม เพื่อแทนที่เนื้อเยื่อของกระดูกและฟันที่ถูกทำลายจากอุบัติเหตุหรือสาเหตุอื่นๆ

ตัวอย่างการใช้งานของไฮดรอกซีแอปาทาइटในงานศัลยกรรมและทันตกรรม เช่น

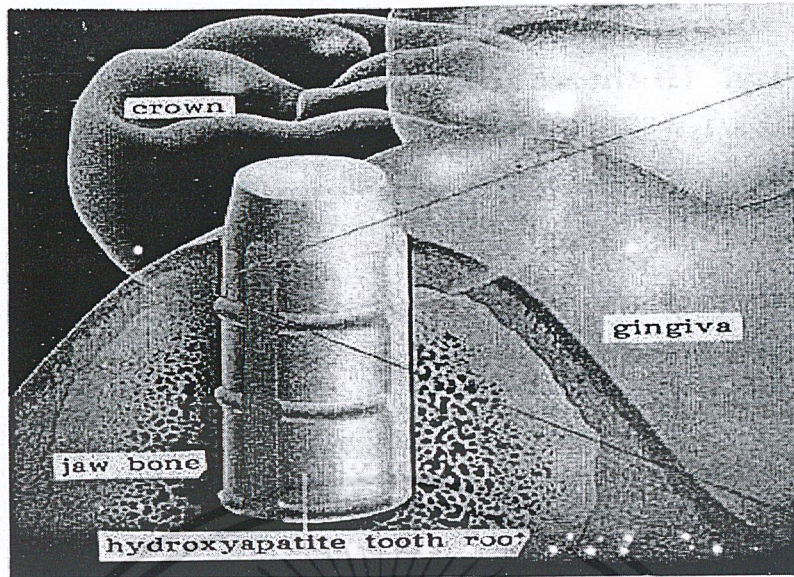
1. การปลูกรากฟันหลังจากที่มีการถอนฟันออก โดยการใส่วัสดุสังเคราะห์ลงแทนที่ในบริเวณที่ถอนออกไป ซึ่งจะทำให้สามารถเคี้ยวอาหารได้เหมือนกับฟันจริงๆ และรักษาความสวยงามไว้ได้ นอกจากนี้ยังช่วยป้องกันไม่ให้ฟันซี่อื่นเกิดการเคลื่อนเข้ามาแทนที่ในช่องว่างนั้น ตัวอย่างของการใช้รากฟันเทียมที่ผลิตจากไฮดรอกซีแอปาทาइट ดังแสดงในรูปที่ 2-6 และ รูปที่ 2-7

2. การทดแทนกระดูกขากรรไกรที่ถูกทำลาย ซึ่งการแทนที่อย่างเหมาะสม จะทำให้เกิดการยึดติดแน่นบริเวณพื้นผิวสัมผัสของวัสดุสังเคราะห์และกระดูกที่เหลืออยู่ เพื่อซ่อมแซมและเพิ่มความสามารถของฟันกราม

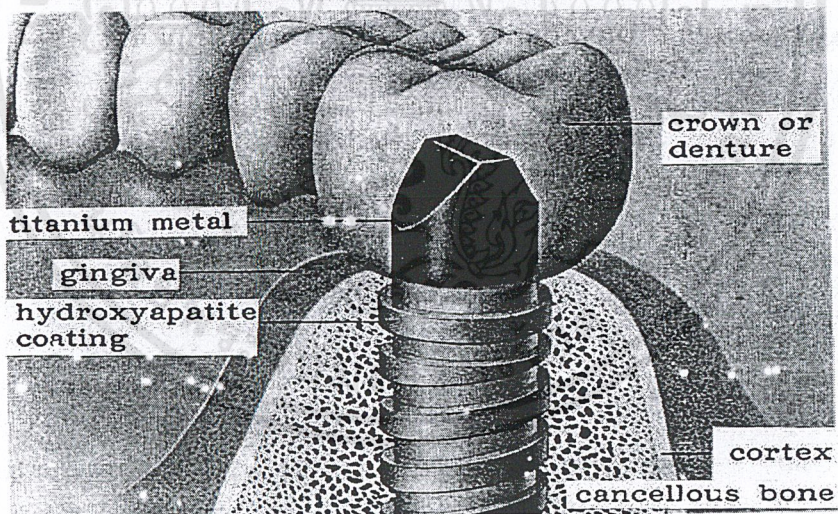
วัตถุดิบไฮดรอกซีแอปาทาइटที่นิยมนำมาใช้ในงานทางการแพทย์ มีหลายลักษณะแตกต่างกันตามวัตถุประสงค์การใช้งานและสมบัติที่ต้องการ โดยมีลักษณะหลักๆ 2 แบบ คือ

1. ไฮดรอกซีแอปาทาइटชนิดเนื้อแน่น (Dense hydroxyapatite) ไฮดรอกซีแอปาทาइटประเภทนี้จะมีสมบัติออสติกและสมบัติเชิงกลที่ดี

2. ไฮดรอกซีแอปาทาइटชนิดมีรูพรุน (Porous hydroxyapatite) ไฮดรอกซีแอปาทาइटประเภทนี้จะมีรูพรุนต่อเนื่องกัน ทำให้เนื้อเยื่อจากอวัยวะข้างเคียงมีการเจริญเติบโตเข้าไปในรูพรุนและเกิดการยึดติดกันเป็นรูปร่างใหม่ของกระดูก อย่างไรก็ตามปัญหาที่สำคัญของไฮดรอกซีแอปาทาइटชนิดนี้คือ มีพื้นผิวมากเนื่องจากมีรูพรุนมากจึงมีสมบัติเชิงกลต่ำ เมื่อเปรียบเทียบกับชนิดเนื้อแน่น โดยเฉพาะด้านความแข็งแรง ดังนั้นจึงต้องมีการปรับปรุงสมบัติเชิงกลของไฮดรอกซีแอปาทาइटชนิดนี้ก่อนที่จะนำไปปลูกถ่ายอวัยวะ ซึ่งสามารถทำได้โดยการนำไฮดรอกซีแอปาทาइटประเภทนี้ไปผลิตเป็นวัสดุประกอบ (composite) เช่น การเคลือบไฮดรอกซีแอปาทาइटชนิดมีรูพรุนบนพื้นผิวโลหะที่มีความแข็งแรง เช่น เหล็กกล้าปลอดสนิม (stainless steel) อัลลอยด์ของโคบอลต์-โครเมียม (CoCr alloys) และอัลลอยด์ของทิตานียม (Ti alloys) ซึ่งจะช่วยเพิ่มสมบัติเชิงกลของไฮดรอกซีแอปาทาइटชนิดนี้ได้



รูปที่ 2-6 รากฟันที่ทำจากไฮดรอกซีเอปาทาइट [3]



รูปที่ 2-7 รากฟันที่ทำจากไฮดรอกซีเอปาทาइटที่เคลือบบนโลหะทิตาเนียม [3]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 2-3 ตัวอย่างของการนำไฮดรอกซีแอปาทิต์มาประยุกต์ใช้งานในด้านยา [3]

Applications	Types of hydroxyapatite
Artificial Bone	Dense, Porous
Artificial Joint	Dense, Porous, Coating
Bone Filler	Granule, Porous
Bone Formation Promoter	Microcrystal
Artificial Blood Vessel	Dense, Composite
Artificial Trachea	Dense, Composite
Percutaneous Bevice	Dense, Composite
Bioelectrode	Composite
Drug Delivery Carrier	Microcrystal
Clinical Testing	Microcrystal

ตารางที่ 2-4 ตัวอย่างของการนำไฮดรอกซีแอปาทิต์มาประยุกต์ใช้งานในด้านทันตกรรม [3]

Dental materiaks based on hydroxyapatite	Commercial names
Toothpaste (Dentifrice)	Apadent, Apaguard, Apato
Dental cement	Bioment, Apament
Rootcanal	Apatite Rootsealer, Finapec
Bone filler (granule)	Apaceram, Actceram, Bonfil
Bone filler (porous)	Apaceram, Bonetite, TBC
Tooth root	AQB, Apaceram, Sumisicon
Crown	Cera-Pearl

2.4 ประวัติการศึกษาไฮดรอกซีเอปาทาइट [3]

- ปี ค.ศ. 1790 Werner ได้ตั้งชื่อแร่ธาตุชนิดนี้ว่าเอปาทาइट (apatite) ซึ่งมาจากภาษากรีก
- ปี ค.ศ. 1926 Bassett ใช้การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction method) ในการศึกษากระดูกและฟัน ซึ่งสรุปได้ว่าองค์ประกอบและโครงสร้างของแร่ธาตุในกระดูกและฟันคล้ายกับเอปาทาइट
- ปี ค.ศ. 1930 Nàray-Szabó และ Mehmel ได้เสนอโครงสร้างผลึกของฟลูออโรเอปาทาइट (fluorapatite) โดยใช้การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์
- ปี ค.ศ. 1937 McConnell ได้เสนอรายงานการศึกษาที่เกี่ยวกับผลึกของแร่ธาตุเอปาทาइट
- ปี ค.ศ. 1958 Posner และผู้ร่วมงานได้เสนอโครงสร้างผลึกที่ถูกต้องของไฮดรอกซีเอปาทาइट
- ปี ค.ศ. 1969 R.A.Young ได้กำหนดตำแหน่งของไฮโดรเจนในโครงสร้างของไฮดรอกซีเอปาทาइट โดยใช้การเลี้ยวเบนของนิวตรอน (neutron diffraction method)
- ระหว่างปี ค.ศ. 1950's Tiselius ได้ทำการแยกโปรตีนโดยวิธีไฮดรอกซีเอปาทาइटโครมาโทกราฟี (hydroxyapatite chromatography)
- ระหว่างปี ค.ศ. 1960's W.F.Neuman และ M.W.Neuman และผู้ร่วมงานได้ศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างไฮดรอกซีเอปาทาइटและการเกิดหินปูน
- ปี ค.ศ. 1970 Termine และผู้ร่วมงานได้ศึกษาการเกิดของแคลเซียมฟอสเฟตในระบบจำลองภายนอกร่างกาย
- ปี ค.ศ. 1971 Monroe และผู้ร่วมงานประสบความสำเร็จในการสังเคราะห์แอลฟา-ไตรแคลเซียมฟอสเฟต (α -tricalcium phosphate) จากไฮดรอกซีเอปาทาइट
- ระหว่างปี ค.ศ. 1967-1975 Moriwaki และผู้ร่วมงานได้เสนอรายงานเกี่ยวกับความเป็นผลึก (crystallinity) และ lattice strain ของคาร์บอนเนตในไฮดรอกซีเอปาทาइट ในกระดูกและฟัน โดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์

บทที่ 3

การวิจัยและการดำเนินงาน

3.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

- 3.1.1 ฟอสฟอรัสเพนทอกไซด์ (P_2O_5)
- 3.1.2 สารละลายกรดฟอสฟอริก (85 % H_3PO_4)
- 3.1.3 แคลเซียมไนเตรทเตตระไฮเดรต [$Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$]
- 3.1.4 สารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (30% NH_4OH)
- 3.1.5 น้ำกลั่น
- 3.1.6 สารละลาย Simulated Body Fluid (SBF)
- 3.1.7 สารละลายมาตรฐานฟอสเฟต
- 3.1.8 น้ำยารวม

3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

- 3.2.1 บีกเกอร์ขนาด 600 และ 1000 มล.
- 3.2.2 ขวดรูปชมพู่
- 3.2.3 กระจกนาฬิกา
- 3.2.4 บิวเรต ขนาด 50 มล.
- 3.2.5 ปิเปต ขนาด 5, 10, 25 และ 50 มล.
- 3.2.6 กระจกตวงขนาด 10 และ 100 มล.
- 3.2.7 ขวดวัดปริมาตร ขนาด 50, 100 และ 1000 มล.
- 3.2.8 ขวดชั่งสาร
- 3.2.9 เทอร์โมมิเตอร์
- 3.2.10 เครื่องปั่นกวนแม่เหล็ก
- 3.2.11 แท่งแม่เหล็ก
- 3.2.12 กระจกน้ำกลั่น
- 3.2.13 ชามระเหย
- 3.2.14 Ultrasonic bath
- 3.2.15 ซ้อนตักสารพลาสติก
- 3.2.16 ซ้อนตักสารโลหะ
- 3.2.17 แท่งแก้วคน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- 3.2.18 หลอดหยด
- 3.2.19 pH meter
- 3.2.20 เครื่องชั่ง 4 ตำแหน่ง
- 3.2.21 ชุดเครื่องกรองสูญญากาศ
- 3.2.22 พอร์ชเลนและอะลูมินาครุชิลิต
- 3.2.23 กรกบดสาร
- 3.2.24 ขวดพลาสติก ขนาด 50 มล.
- 3.2.25 กระดาษกรอง เบอร์ 42
- 3.2.26 เตาอบ
- 3.2.27 เตาเผา
- 3.2.28 เครื่องเขย่า (Centrifuge) ยี่ห้อ Sanyo รุ่น Centaur 2
- 3.2.29 เครื่องการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-Ray Diffraction, XRD) รุ่น D8 Advance บริษัท Bruker AXS GMBH
- 3.2.30 เครื่องการคายรังสีเอ็กซ์ (X-Ray Fluorescence; XRF) รุ่น SRS 3400 บริษัท Bruder AXS
- 3.2.31 เครื่องอัดตัวอย่างสำหรับ XRF
- 3.2.32 เครื่องวัดการดูดกลืนรังสียูวี (UV Spectroscopy)
- 3.2.33 เครื่องผสม (Rock Labs) บริษัท HERZOG รุ่น TP 60/20
- 3.2.34 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกราด (Scanning Electron Microscope; SEM) รุ่น JSM-5410 ของบริษัท JEOL
- 3.2.35 เครื่องเคลือบผิวตัวอย่าง (Fine Coater) บริษัท JEOL รุ่น JFC-1200
- 3.2.36 เครื่อง Inductive Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy; ICP รุ่น Optima 3000 บริษัท Perkin

3.3 การเตรียมไฮดรอกซีแอปพาไทต์โดยวิธีทางเคมี

วิธีการเตรียมไฮดรอกซีแอปพาไทต์โดยวิธีทางเคมีสามารถทำการเตรียมได้โดยแบ่งเป็น 2 วิธี คือ

3.3.1 ใช้ P_2O_5 และ $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ เป็นสารตั้งต้น

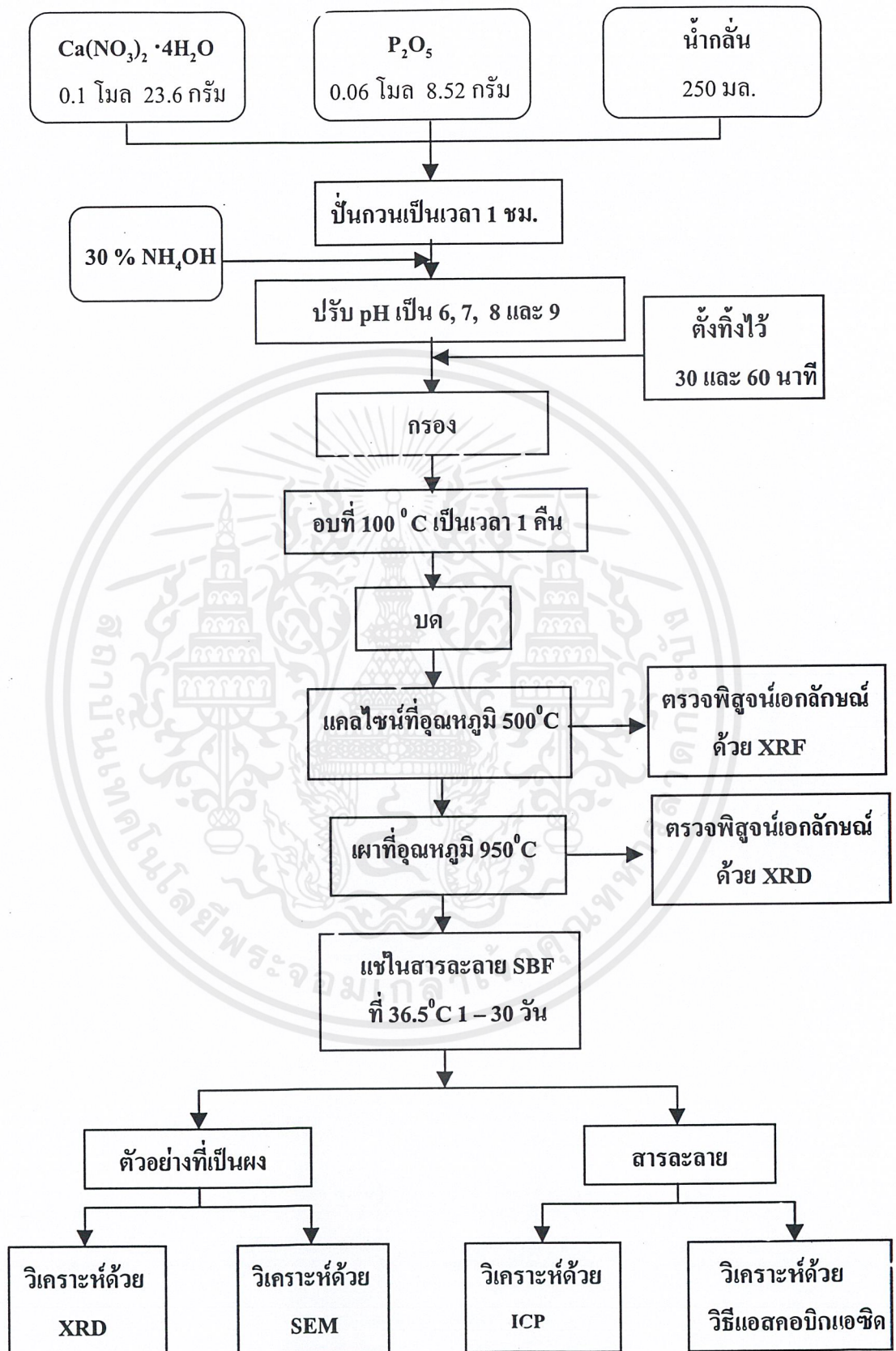
ซังแคลเซียมไนเตรทเตรไฮเดรต 23.6 กรัม และฟอสฟอรัสเพนท็อกไซด์ 8.52 กรัม (ซังละเอียดย 4 ตำแหน่ง) ละลายในน้ำกลั่น 250 มิลลิลิตร ปั่นกวนบนเครื่องปั่นกวนแม่เหล็กเป็นเวลา 1 ชั่วโมง ค่อย ๆ เติมสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ลงไป วัด pH ให้ได้ 6, 7, 8 และ 9 ตามลำดับ ตั้งทิ้งไว้เป็นเวลา 30 และ 60 นาที นำมากรองด้วยเครื่องกรองสุญญากาศ แล้วอบให้แห้งที่อุณหภูมิ $100^\circ C$ เป็นเวลา 1 คืน

นำสารที่อบแห้งแล้วมาบดให้ละเอียดแล้วนำไปเผาที่อุณหภูมิ $500^\circ C$ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง นำมาวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีด้วยเทคนิค XRF จากนั้นนำไปเผาที่อุณหภูมิ $950^\circ C$ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง แล้วนำไปวิเคราะห์วัฏภาคโดยเทคนิค XRD นำผงไฮดรอกซีแอปพาไทต์ไปทดสอบความว่องไวทางชีวภาพโดยการแช่ในสารละลาย simulated body fluid เป็นเวลาต่างๆ กันตั้งแต่ 1 วันถึง 1 เดือน หลังจากแช่ตัวอย่างตามเวลาที่กำหนดแล้วแยกส่วนของสารละลายและตัวอย่างออกจากกัน นำสารตัวอย่างไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD และ SEM ส่วนสารละลายนำไปวิเคราะห์ปริมาณแคลเซียมไอออนด้วยเทคนิค ICP และปริมาณฟอสฟอรัสไอออนด้วยวิธีแอสคอบิกแอซิด

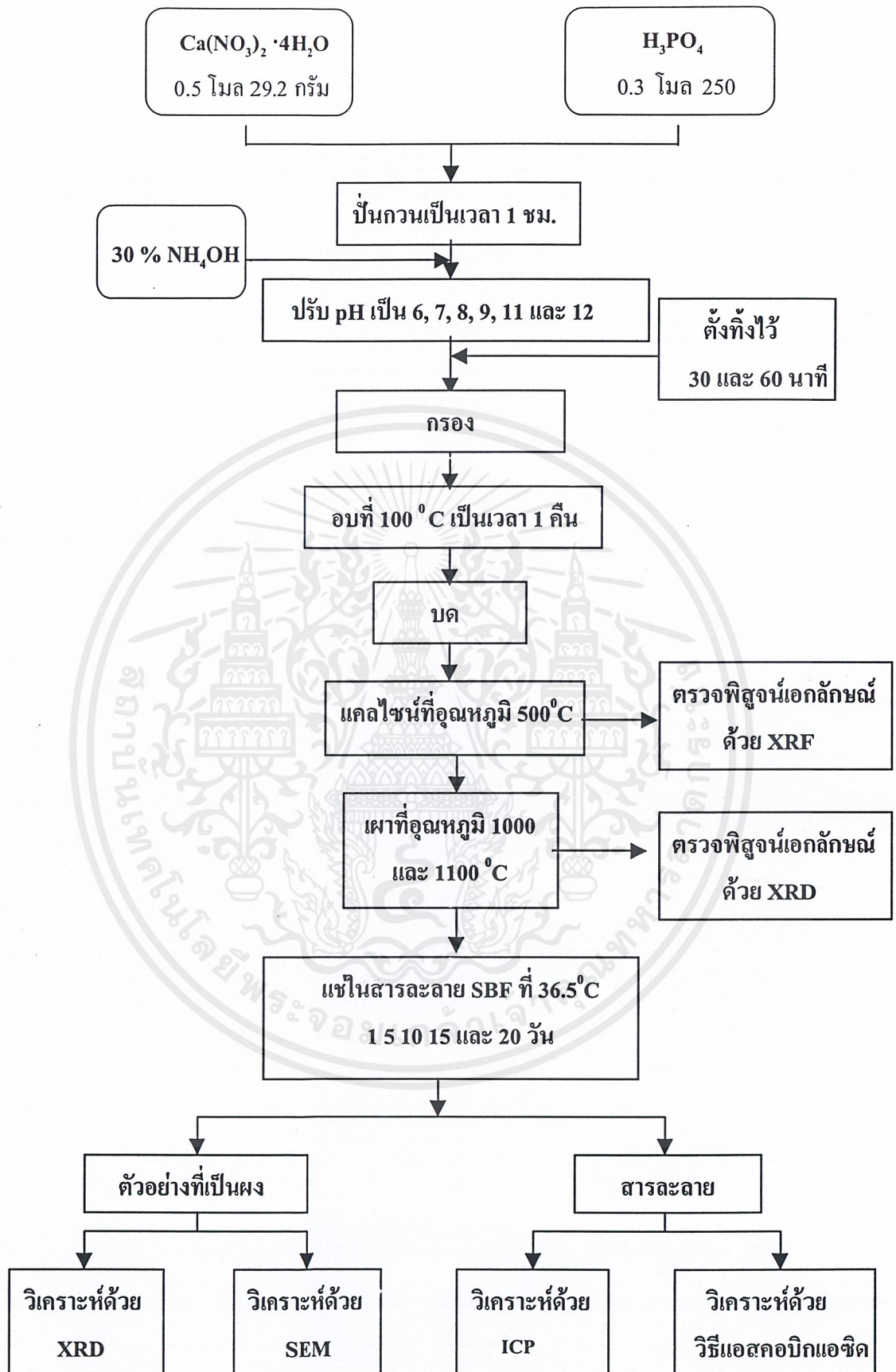
3.3.2 ใช้ H_3PO_4 และ $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ เป็นสารตั้งต้น

ปิเปตสารละลายกรดฟอสฟอริก 5 มิลลิลิตร ปรับปริมาตรด้วยน้ำกลั่นเป็น 250 มิลลิลิตร ผสมกับแคลเซียมไนเตรทเตรไฮเดรต 29.2 กรัม (ซังละเอียดย 4 ตำแหน่ง) ปั่นกวนบนเครื่องปั่นกวนแม่เหล็กเป็นเวลา 1 ชั่วโมง ค่อย ๆ เติมสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ลงไป วัด pH ให้ได้ 6, 7, 8, 9, 11 และ 12 ตามลำดับ ตั้งทิ้งไว้เป็นเวลา 30 และ 60 นาที นำมากรองด้วยเครื่องกรองสุญญากาศ แล้วอบให้แห้งที่อุณหภูมิ $100^\circ C$ เป็นเวลา 1 คืน

นำสารที่อบแห้งแล้วมาบดให้ละเอียดแล้วนำไปเผาที่อุณหภูมิ $500^\circ C$ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง แล้วนำมาวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีด้วยเทคนิค XRF จากนั้นนำไปเผาที่อุณหภูมิ 1000 และ $1100^\circ C$ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง แล้วนำไปวิเคราะห์วัฏภาคโดยเทคนิค XRD นำผงไฮดรอกซีแอปพาไทต์ไปทดสอบความว่องไวทางชีวภาพโดยการแช่ในสารละลาย simulated body fluid เป็นเวลาต่างๆ กันตั้งแต่ 1 วันถึง 1 เดือน หลังจากแช่ตัวอย่างตามเวลาที่กำหนดแยกส่วนของสารละลายและตัวอย่างออกจากกัน นำสารตัวอย่างไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD และ SEM ส่วนสารละลายนำไปวิเคราะห์ปริมาณแคลเซียมไอออนด้วยเทคนิค ICP และปริมาณฟอสฟอรัสไอออนด้วยวิธีแอสคอบิกแอซิด



รูปที่ 3-1 สรุปวิธีการเตรียมไฮดรอกซีเอปาทิตโดยใช้ P₂O₅ และ Ca(NO₃)₂·4H₂O เป็นสารตั้งต้น เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3-2 สรุปวิธีการเตรียมไฮดรอกซีเอปาทาइटโดยใช้ H_3PO_4 และ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ เป็นสารตั้งต้น เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.4 การแคลไซน์ (calcine) สารที่สังเคราะห์ได้

ในขั้นตอนนี้จะนำสารที่สังเคราะห์ได้มาเผาในถ้วยครุชชีเบลที่อุณหภูมิ 500°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมงเพื่อไล่องค์ประกอบอินทรีย์ออกไป จากนั้นนำสารที่ได้ไปเผาที่อุณหภูมิ 800, 950, 1000 และ 1100 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมงเพื่อเปลี่ยนวัฏภาคอสัณฐานให้เป็นผลึก

3.5 การตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ของสารที่สังเคราะห์ได้

3.5.1 องค์ประกอบทางเคมีของสารที่สังเคราะห์ได้

นำสารที่แคลไซน์แล้วมาตรวจวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมี โดยใช้เทคนิคเอ็กซ์เรย์ฟลูออเรสเซนส์ (X-ray fluorescence; XRF)

การเตรียมตัวอย่าง

ชั่งสารตัวอย่างประมาณ 0.5 กรัม บดผสมรวมกับกรดบอริกประมาณ 4.5 กรัม โดยใช้เครื่องบดผสม (Rock Labs) แล้วนำไปอัดขึ้นรูปในภาชนะอะลูมิเนียมสำหรับใส่สารตัวอย่างเพื่อทำการตรวจวิเคราะห์โดยใช้เครื่องเอ็กซ์เรย์ฟลูออเรสเซนส์ (XRF) รุ่น SRS3400 บริษัท BRUKER

3.5.2 วัฏภาคที่เป็นผลึกของสารที่สังเคราะห์ได้

นำสารที่แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800, 950, 1000 และ 1100 °C แล้วมาตรวจวิเคราะห์เพื่อศึกษาการเปลี่ยนของวัฏภาคที่เป็นผลึก โดยใช้เทคนิคเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรกชัน (X-ray diffraction; XRD) การวิเคราะห์ทำได้โดยนำเอาผงของตัวอย่างมาบดละเอียดแล้วใส่ในภาชนะใส่ตัวอย่างซึ่งทำมาจากพอลิเมทิลเมทาอะไครเลต (PMMA) ทำการตรวจวิเคราะห์สารที่เตรียมได้ โดยใช้เครื่อง XRD โดยมีทองแดง (Cu) เป็นแหล่งกำเนิดรังสีเอ็กซ์

3.6 การทดสอบความว่องไวทางชีวภาพของสารที่สังเคราะห์ได้ในระบบจำลอง

ในการทดสอบความว่องไวทางชีวภาพของสารที่สังเคราะห์ได้ในระบบจำลอง จะทำการทดสอบโดยการแช่สารตัวอย่างในสารละลาย simulated body fluid (SBF) ซึ่งจะมีส่วนประกอบทางเคมีของไอออนอนินทรีย์ และค่าความเป็นกรด - ด่างคล้ายระบบในร่างกายมนุษย์

3.6.1 การเตรียมสารละลาย Simulated Body Fluid (SBF)

การทดสอบความว่องไวทางชีวภาพของสารที่สังเคราะห์ได้ในระบบจำลอง ทำโดยเตรียมสารละลาย SBF ให้มีความเข้มข้นและปริมาณไอออนเช่นเดียวกับสารภายในร่างกาย และเตรียมสารละลาย SBF ที่มีความเข้มข้นเป็น 1.5 เท่าของความเข้มข้นและปริมาณไอออนในร่างกาย สารเคมีที่ใช้ในการเตรียมดังตารางที่ 3.3

ตารางที่ 3-3 สารเคมีที่ใช้ในการเตรียมสารละลาย simulated body fluid 1 เท่า [11-13]

สารเคมีที่ใช้ในการเตรียมสารละลาย		
1. NaCl	3.998	กรัม
2. NaHCO ₃	0.175	กรัม
3. KCl	0.112	กรัม
4. K ₂ HPO ₄ ·3H ₂ O	0.114	กรัม
5. MgCl ₂ ·6H ₂ O	0.153	กรัม
6. 1M HCl	20	มล.
7. CaCl ₂	0.139	กรัม
8. Na ₂ SO ₄	0.036	กรัม
9. Trishydroxymethyl-aminomethane [(CH ₂ OH) ₃ CNH ₂]	3.029	กรัม

ตารางที่ 3-4 สารเคมีที่ใช้ในการเตรียมสารละลาย simulated body fluid 1.5 เท่า [11-13]

สารเคมีที่ใช้ในการเตรียมสารละลาย		
1. NaCl	5.997	กรัม
2. NaHCO ₃	0.263	กรัม
3. KCl	0.168	กรัม
4. K ₂ HPO ₄ ·3H ₂ O	0.171	กรัม
5. MgCl ₂ ·6H ₂ O	0.230	กรัม
6. 1M HCl	30	มล.
7. CaCl ₂	0.209	กรัม
8. Na ₂ SO ₄	0.054	กรัม
9. Trishydroxymethyl-aminomethane [(CH ₂ OH) ₃ CNH ₂]	4.543	กรัม

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ขั้นตอนการเตรียม

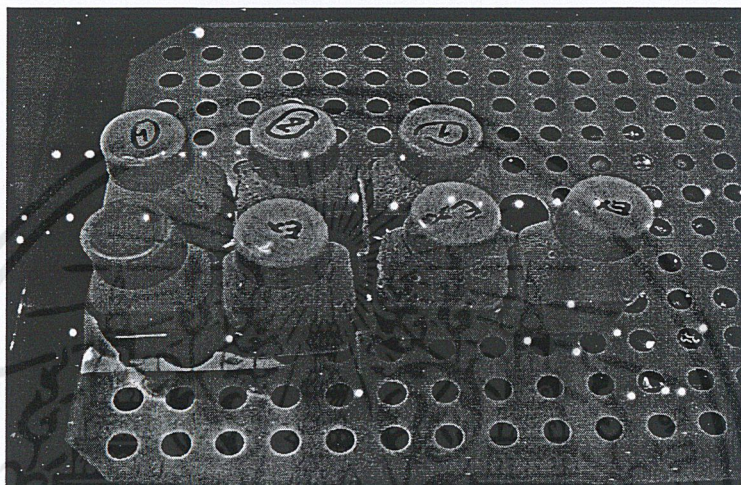
- เติมน้ำกลั่น 350 มล. ในบีกเกอร์พลาสติกขนาด 500 มล. จุ่มบีกเกอร์ในอ่างควบคุมอุณหภูมิที่อุณหภูมิ 36.5°C ปั่นกวนด้วยแท่งแม่เหล็ก (magnetic stirrer) ปิดบีกเกอร์ด้วยกระจกนาฬิกา
- นำสารเคมีมาละลายในน้ำกลั่นที่เตรียมไว้ โดยค่อยๆ ใส่ละลายสารทีละตัว ตั้งแต่ข้อ 1 จนถึงข้อ 8 แต่ใส่สารละลายข้อ 6 เพียงครั้งเดียวพร้อมวัดค่า pH ของสารละลาย ในระหว่างการผสม (ค่า pH ควรอยู่ประมาณ 1-2)
- เติมสารข้อ 9 ลงไปที่ละน้อย พร้อมอ่านค่า pH เติมสารนี้ลงไปเรื่อย ๆ จนกระทั่งมีค่า pH ประมาณ 7.3-7.4 แล้วจึงใช้ 1M HCl ที่เหลือเพื่อปรับ pH กลับไปที่ 7.25 (ค่า pH ไม่ควรเกิน 7.5 เพราะจะทำให้เกิดการตกตะกอน) ทำเช่นนี้สลับกันจนกระทั่งสารในข้อ 9 หหมด ปรับ pH ให้มีค่า pH 7.4
- ล้าง pH electrode ด้วยน้ำกลั่น โดยให้น้ำล้างไหลลงไปบีกเกอร์ที่เตรียมสาร SBF
- นำสารละลายที่เตรียมได้ใส่ในขวดวัดปริมาตรขนาด 500 มล. แล้วล้างบีกเกอร์ด้วยน้ำกลั่น
- ปรับปริมาตรด้วยน้ำกลั่น
- เก็บสารละลาย SBF ที่ได้ไว้ในตู้เย็น

ตารางที่ 3-5 การเปรียบเทียบความเข้มข้นของไอออนระหว่าง Simulated Body Fluid กับ Blood Plasma

	Ion concentration (mmol/l)						
	Na ⁺	K ⁺	Mg ⁺	Ca ⁺	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	HPO ₄ ²⁻
Simulated body fluid	142.0	5.0	1.5	2.5	148.8	4.2	1.0
Blood plasma	142.0	5.0	1.5	2.5	103.0	27.0	1.0

3.6.2 การทดสอบความว่องไวทางชีวภาพของผงไฮดรอกซีแอปาทาइट

ทำการแช่ผงไฮดรอกซีแอปาทาइटที่แคลไซน์ที่ 950, 1000 และ 1100 °C ลงในสารละลาย SBF ในอัตราส่วน 1 มล. : 1 มก. ในช่วงเวลาต่างกันตั้งแต่ 1 – 25 วัน โดยควบคุมอุณหภูมิที่ 36.5 °C (อุณหภูมิร่างกาย) เมื่อครบตามเวลาที่ต้องการตรวจวิเคราะห์แล้ว แยกส่วนของสารละลาย SBF และผงไฮดรอกซีแอปาทาइटออกจากกัน ล้างผงไฮดรอกซีแอปาทาइटด้วยน้ำกลั่น ทำให้แห้งที่อุณหภูมิห้อง เก็บสารละลาย SBF และผงไฮดรอกซีแอปาทาइटไว้เพื่อนำไปวิเคราะห์ต่อไป



รูปที่ 3-3 ขณะทำการแช่สารตัวอย่างในสารละลาย SBF ที่ 36.5°C

3.7 การตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ของสารตัวอย่างที่ผ่านการทดสอบทางชีวภาพ

3.7.1 การเปลี่ยนแปลงของวัฏภาคที่เป็นผลึก

ทำการบดสารตัวอย่างให้ละเอียด แล้วนำไปบรรจุในภาชนะใส่ตัวอย่างที่เป็น Silicon single crystal plate บรรจุตัวอย่างแล้วนำไปทดสอบด้วยเทคนิค XRD

3.7.2 การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างจุลภาคที่พื้นผิวของสารตัวอย่าง

นำผงที่ได้จากการแช่ไปตรวจวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน เพื่อสังเกตการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างจุลภาคของพื้นผิวสารหลังจากการแช่ในสารละลาย SBF โดยนำสารตัวอย่างที่เป็นผง มาเคลือบทองด้วยเครื่อง Fine coater รุ่น JEC-120 ของบริษัท JEOL แล้วนำไปทดสอบการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างจุลภาคที่พื้นผิวด้วยเทคนิค Scanning Electron Microscope (SEM) รุ่น JSM-5410 ของบริษัท JEOL

3.8 การตรวจสอบสารละลาย Simulated Body Fluid ที่แยกตัวอย่างออกไปแล้ว

ทำการวัด pH ที่เปลี่ยนแปลงไปของสารละลายหลังจากแช่ตัวอย่างแล้ว หลังจากนั้นปีเปิดสารละลายมา 5 มล. แล้วทำการเจือจางด้วยน้ำกลั่น ปรับปริมาตรเป็น 50 มล. แล้วนำไปตรวจวิเคราะห์ปริมาณแคลเซียมไอออนด้วยเทคนิค Inductive coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP) และวิเคราะห์ปริมาณฟอสฟอรัสไอออนด้วยวิธีแอสคอบิกแอซิด

ขั้นตอนการวิเคราะห์ด้วยวิธีแอสคอบิกแอซิด

1. ปีเปิดสารละลายตัวอย่างมา 25 มล.
2. เติมน้ำยารวม 8 มล. เขย่าให้เข้ากันแล้วตั้งทิ้งไว้ 10 นาที
3. วัดค่าการดูดกลืนแสงที่ 880 นาโนเมตร
4. เตรียมกราฟมาตรฐานที่ความเข้มข้นระหว่าง 0.15 – 1.30 มิลลิกรัมฟอสฟอรัสต่อลิตร โดยปีเปิดสารละลายมาตรฐานฟอสเฟตมา 0, 2, 6, 10, 16 และ 24 มล. ใส่ขวดวัดปริมาตรขนาด 50 มล. ปรับปริมาตรด้วยน้ำกลั่นแล้วจึงเติมน้ำยารวม 8 มล. เขย่าให้เข้ากันจะได้สารละลายฟอสเฟตที่มีความเข้มข้น 0, 5, 15, 25, 40 และ 60 ไมโครกรัมฟอสฟอรัส นำไปวัดค่าการดูดกลืนแสงเช่นเดียวกัน

การเตรียมน้ำยารวม

ทำได้โดยการผสมน้ำยาเคมีในสัดส่วนสำหรับ 100 มล. ของน้ำยารวม ดังนี้

กรดซัลฟูริก 5 นอร์มัล	50 มล.
สารละลายแอนติโมนีโพแทสเซียมทาทเรต	5 มล.
สารละลายแอม โมเนียม โมลิบเดท	15 มล.
กรดแอสคอบิก	30 มล.

บทที่ 4

ผลการทดลอง

4.1 องค์ประกอบทางเคมีของสารที่สังเคราะห์ได้

สารไฮดรอกซีแอปาไทต์มีองค์ประกอบหลักคือแคลเซียมและฟอสเฟต ซึ่งจะมีอัตราส่วนโมลของ Ca/P ทางทฤษฎีเป็น 1.67 จากผลการวิเคราะห์โดยใช้เทคนิคเอ็กซ์เรย์ฟลูออเรสเซนส์สเปกโตรสโคปี (X-ray fluorescence spectroscopy, XRF) พบว่าสารที่สังเคราะห์ได้มีองค์ประกอบหลักเป็นแคลเซียมและฟอสเฟต และมีองค์ประกอบอื่นเจือปนอีกเล็กน้อย ดังแสดงในภาคผนวก ก อัตราส่วนโมลของ Ca/P ในสารที่สังเคราะห์ได้มีค่าต่ำกว่า 1.67 โดยจะมีค่าแตกต่างกันขึ้นกับชนิดของสารตั้งต้น ค่าความเป็นกรด - ด่าง (pH) ที่ใช้ในการตกตะกอน และเวลาที่ใช้ในการตกตะกอน (Aging time) ดังแสดงในตารางที่ 4-1

ตารางที่ 4-1 ผลของชนิดของสารตั้งต้น pH และเวลาที่ใช้ในการตกตะกอน

สารตัวอย่างที่	สารตั้งต้น			pH	Aging time (นาที)	อัตราส่วนโมลของ Ca/P ของสารที่สังเคราะห์ได้
	Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O (mol/l)	P ₂ O ₅ (mol/l)	H ₃ PO ₄ (mol/l)			
1	0.5	0.3	-	6	60	0.58
2	0.5	0.3	-	7	30	0.55
3	0.5	0.3	-	8	30	0.56
4	0.5	0.3	-	9	30	0.57
5	0.5	-	0.3	6	60	1.03
6	0.5	-	0.3	7	60	1.05
7	0.5	-	0.3	8	60	1.08
8	0.5	-	0.3	9	60	1.15
9	0.5	-	0.3	9	30	1.03
10	0.5	-	0.3	11	30	1.08
11	0.5	-	0.3	12	30	1.11

จากตาราง 4-1 เมื่อพิจารณาเปรียบเทียบระหว่างสารในตัวอย่างที่ 1-4 ซึ่งใช้ฟอสฟอรัสเพน-ท็อกไซด์เป็นสารตั้งต้นจะให้ผลิตภัณฑ์ที่มีอัตราส่วน โมลของ Ca/P น้อยกว่าสารตัวอย่างที่ 5-11 ซึ่งใช้กรดฟอสฟอริกเป็นสารตั้งต้น เนื่องจากฟอสฟอรัสไอออนในฟอสฟอรัสเพนท็อกไซด์มีปริมาณเป็นสองเท่าของฟอสฟอรัสไอออนในกรดฟอสฟอริก เมื่อใช้ความเข้มข้นของฟอสฟอรัสเพนท็อกไซด์และกรดฟอสฟอริกเท่ากันจึงทำให้สารผลิตภัณฑ์ที่ได้จากฟอสฟอรัสเพนท็อกไซด์มีอัตราส่วน โมลของ Ca/P น้อยกว่าสารผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกรดฟอสฟอริก

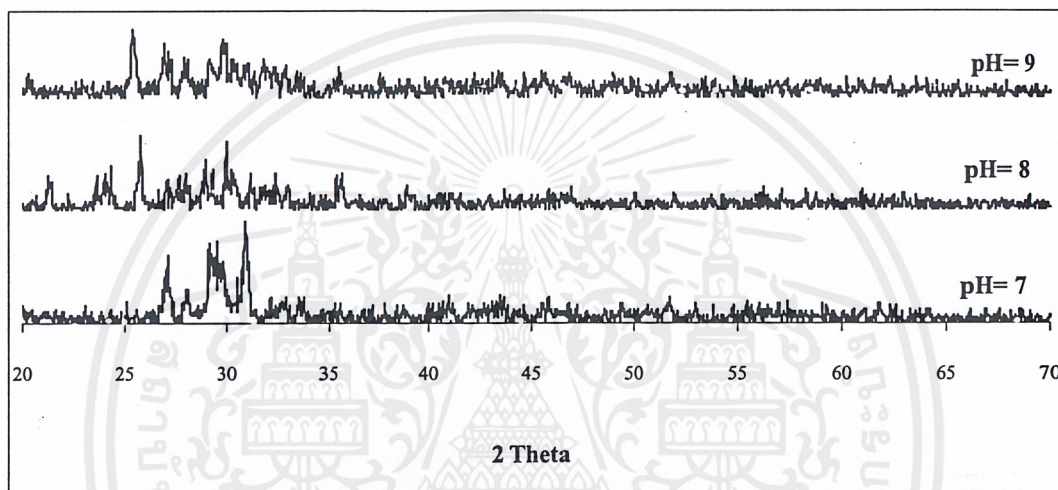
เมื่อพิจารณาค่า pH ที่ใช้ในการตกตะกอน พบว่าเมื่อค่า pH เพิ่มขึ้นจะทำให้อัตราส่วน โมลของ Ca/P เพิ่มขึ้น เนื่องจากเมื่อความเป็นเบสของสารละลายเพิ่มขึ้น (pH สูงขึ้น) แคลเซียมไอออนในสารละลายตั้งต้นจะสามารถตกตะกอนออกมาได้มากกว่าเมื่อใช้ pH ค่า จึงทำให้มีอัตราส่วน โมลของ Ca/P เพิ่มขึ้น ดังจะเห็นได้จากผลการเปรียบเทียบระหว่างสารตัวอย่างที่ 2, 3 และ 4 ที่ใช้ฟอสฟอรัสเพนท็อกไซด์เป็นสารตั้งต้น ซึ่งใช้เวลาในการตกตะกอนเป็น 30 นาที สารตัวอย่างที่ 5, 6, 7 และ 8 ที่ใช้กรดฟอสฟอริกเป็นสารตั้งต้น ซึ่งใช้เวลาในการตกตะกอนเป็น 60 นาที และสารตัวอย่างที่ 9, 10 และ 11 ที่ใช้กรดฟอสฟอริกเป็นสารตั้งต้น เวลาในการตกตะกอนเป็น 30 นาที สารตัวอย่างทั้ง 3 กลุ่มข้างต้นนี้ใช้สารตั้งต้นและเวลาในการตกตะกอนเหมือนกัน แต่เมื่อเพิ่ม pH ที่ใช้ในการตกตะกอนจะทำให้อัตราส่วน โมลของ Ca/P ของสารผลิตภัณฑ์มีค่าเข้าใกล้ค่าทางทฤษฎีของไฮดรอกซีเอปาทาइट (1.67) มากขึ้น แสดงว่าไฮดรอกซีเอปาทาइटจะเกิดได้ดีที่ pH สูงขึ้น

เมื่อพิจารณาเวลาที่ใช้ในการตกตะกอนพบว่าเมื่อเพิ่มเวลาที่ใช้จาก 30 นาที เป็น 60 นาทีจะทำให้ได้สารผลิตภัณฑ์ที่มีอัตราส่วน โมลของ Ca/P เพิ่มขึ้น เนื่องจากระยะเวลาในการตกตะกอนมากขึ้นสารตั้งต้นทำปฏิกิริยากันอย่างสมบูรณ์จะมีมากขึ้น โดยเฉพาะแคลเซียมไอออนในสารละลายซึ่งจะตกตะกอนออกมาได้ช้า เมื่อเวลาในการตกตะกอนนานขึ้นแคลเซียมไอออนจึงสามารถตกตะกอนออกมาได้มากขึ้น จึงทำให้อัตราส่วน โมลของ Ca/P เพิ่มขึ้น ดังจะเห็นได้จากการเปรียบเทียบระหว่างสารตัวอย่างที่ 8 และ 9 ที่ใช้กรดฟอสฟอริกเป็นสารตั้งต้น โดย pH ที่ใช้ตกตะกอนเท่ากับ 9 และเวลาที่ใช้ในการตกตะกอนเท่ากับ 60 และ 30 นาทีตามลำดับ พบว่าสารตัวอย่างที่ 8 ซึ่งใช้เวลาในการตกตะกอนมากกว่ามีอัตราส่วน โมลของ Ca/P มากกว่าสารตัวอย่างที่ 9 ที่ใช้เวลาในการตกตะกอนน้อยกว่า สำหรับไฮดรอกซีเอปาทาइटที่ใช้ฟอสฟอรัสเพนท็อกไซด์เป็นสารตั้งต้นดังในสารตัวอย่างที่ 1 ถึง 4 พบว่า สารตัวอย่างที่ 1 ซึ่งใช้ pH ในการตกตะกอนน้อยกว่าสารตัวอย่างที่ 2, 3 และ 4 แต่ใช้เวลาในการตกตะกอนมากกว่าคือ 60 นาที จะมีอัตราส่วน โมลของ Ca/P มากกว่า แสดงให้เห็นว่าเวลาที่ใช้ในการตกตะกอนมีผลอย่างมากต่อการเกิดไฮดรอกซีเอปาทาइट

4.2 วัสดุภาคที่เป็นผลึกของสารที่สังเคราะห์ได้

4.2.1 ผลของ pH ที่ใช้ในการตกตะกอน

รูปที่ 4-1 และรูปที่ 4-2 เป็นการเปรียบเทียบแพทเทิร์นการกระเจิงรังสีเอ็กซ์ (XRD pattern) ของสารที่สังเคราะห์ได้ที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500°C โดยใช้สารตั้งต้นและเวลาในการตกตะกอนเท่ากัน แต่ pH ที่ใช้ในการตกตะกอนต่างกัน



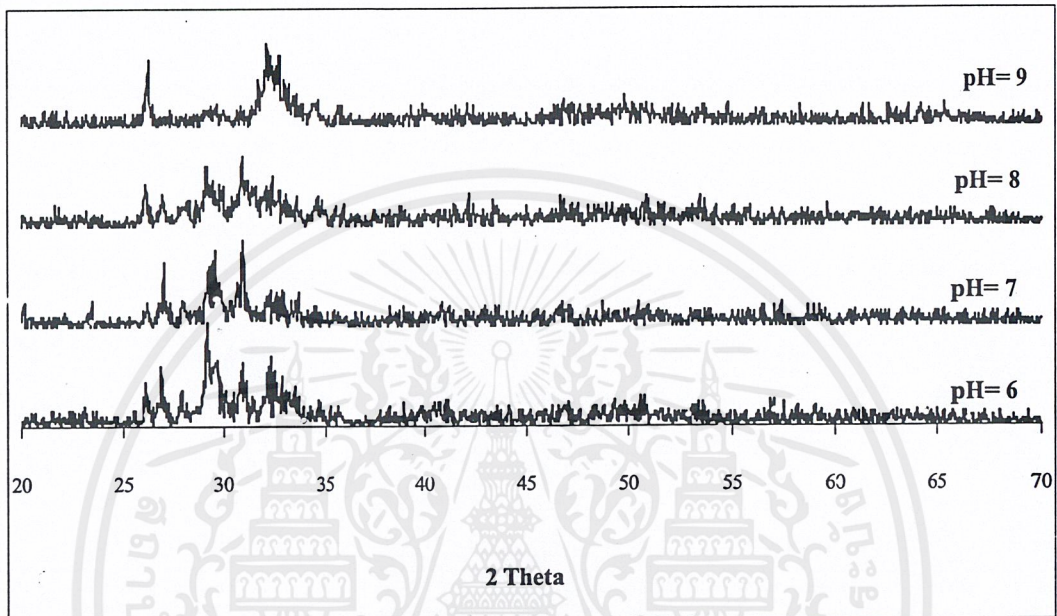
รูปที่ 4-1 แพทเทิร์นการกระเจิงรังสีเอ็กซ์ของสารที่สังเคราะห์ได้โดยใช้ฟอสฟอรัสเพนทอกไซด์ เป็นสารตั้งต้น ซึ่งใช้เวลาในการตกตะกอน 30 นาที ที่ pH ต่างๆ

จากรูปที่ 4-1 พบว่าสารที่สังเคราะห์ได้ที่ pH 7 ส่วนใหญ่เป็นสารประกอบจำพวกไดแคลเซียมฟอสเฟต (dicalcium phosphate; DCP) ที่มีสูตรโมเลกุลเป็น $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ โดยจะเห็นจากพิกที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 26.9 จนถึง 32.9 องศา (ภาคผนวก ง) ซึ่งเป็นแพทเทิร์นของไดแคลเซียมฟอสเฟต และอาจมีสารประกอบแคลเซียมฟอสเฟตอีกชนิดอื่น ๆ รวมอยู่ด้วย เช่น ไฮดรอกซีแอปพาไทต์และไตรแคลเซียมฟอสเฟต (tricalcium phosphate; TCP สูตรโมเลกุล $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) ซ้อนทับกันอยู่

เมื่อเพิ่ม pH ที่ใช้ในการตกตะกอนเป็น 8 และ 9 พบว่าเริ่มมีวัสดุของไฮดรอกซีแอปพาไทต์เกิดมากขึ้น ซึ่งจะเห็นได้จากพิกที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 25.8 องศาและพิกในช่วง 31.7 จนถึง 34.0 องศา โดยจะเห็นได้ชัดเจนเมื่อใช้ pH เท่ากับ 9 นอกจากนี้ยังมีวัสดุของไตรแคลเซียมฟอสเฟตซึ่งเกิดพิกที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 28.1 และ 31.3 องศา แต่เป็นพิกที่ซ้อนทับกันอยู่กับไฮดรอกซีแอปพาไทต์ อย่างไรก็ตามยังพบวัสดุของไดแคลเซียมฟอสเฟตร่วมอยู่ด้วย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดลอกเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากผลการตรวจวิเคราะห์ข้างต้นแสดงให้เห็นว่า สารที่สังเคราะห์โดยใช้ฟอสฟอรัสเพน-ท็อกไซด์เป็นสารตั้งต้นมีวิฤภาคองค์ประกอบหลักเป็นแคลเซียมฟอสเฟตชนิดอื่นๆ ที่ไม่ใช่ไฮดรอกซีเอปาทิต



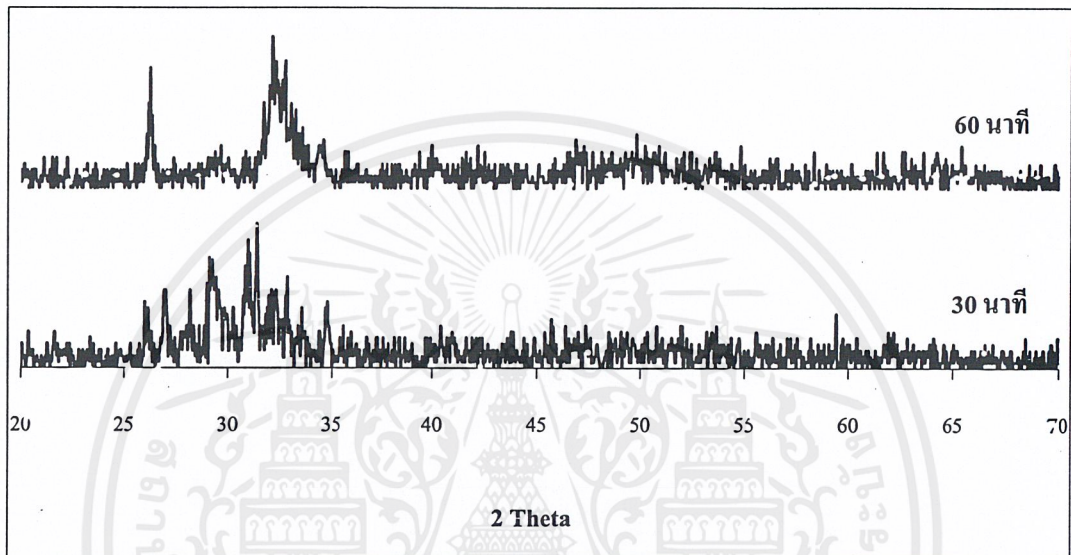
รูปที่ 4-2 แพทเทิร์นการกระเจิงรังสีเอ็กซ์ของสารที่สังเคราะห์ได้โดยใช้กรดฟอสฟอริก เป็นสารตั้งต้น ซึ่งใช้เวลาในการตกตะกอน 60 นาที ที่ pH ต่างๆ

จากรูปที่ 4-2 แสดงให้เห็นว่าวิฤภาคองค์ประกอบของสารที่สังเคราะห์ได้เมื่อใช้ pH ในการตกตะกอนเท่ากับ 6 คือไดแคลเซียมฟอสเฟตซึ่งมีพีคหลักที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 29.0 องศาและพบวิฤภาคของไฮดรอกซีเอปาทิตร่วมอยู่ด้วย ซึ่งจะมีพีคซ้อนทับกันในช่วงกว้างตั้งแต่ที่ 2θ เท่ากับ 31.7 ถึง 34.0 องศา

ส่วนในช่วง pH ตั้งแต่ 7 - 9 พบว่ามีไฮดรอกซีเอปาทิตเกิดมากขึ้น โดยสังเกตได้จากพีคที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 25.8 องศาและพีคในช่วง 31.7 ถึง 34.0 องศาซึ่งเป็นพีคของไฮดรอกซีเอปาทิตว่าจะมีความเข้มของพีคสูงขึ้นในขณะที่ความเข้มของพีคของไดแคลเซียมฟอสเฟตลดลง ในช่วง pH 9 ซึ่งเป็น pH ที่สูงที่สุดจะเห็นแพทเทิร์นของไฮดรอกซีเอปาทิตเป็นองค์ประกอบหลักซึ่งมีวิฤภาคอื่นรบกวนน้อยมาก อย่างไรก็ตามฐานพีคของไฮดรอกซีเอปาทิตมีลักษณะกว้าง (broad) เนื่องจากไฮดรอกซีเอปาทิตที่เกิดขึ้นยังไม่เป็นผลึกที่สมบูรณ์

4.2.2 ผลของเวลาที่ใช้ในการตกตะกอน

รูปที่ 4-3 เป็นการเปรียบเทียบแพทเทิร์นการกระเจิงรังสีเอ็กซ์ของสารที่สังเคราะห์ได้ที ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500°C โดยใช้สารตั้งต้นและ pH เท่ากันแต่เวลาที่ใช้ในการตกตะกอน ต่างกัน

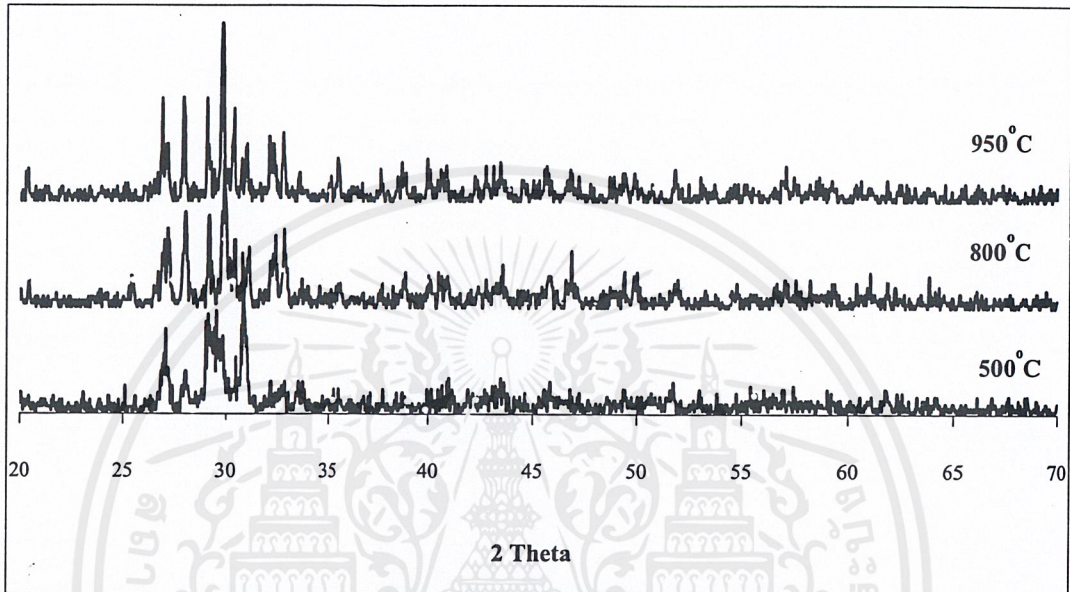


รูปที่ 4-3 แพทเทิร์นการกระเจิงรังสีเอ็กซ์ของสารที่สังเคราะห์ได้โดยใช้กรดฟอสฟอริกเป็นสารตั้งต้น ซึ่งใช้ pH ในการตกตะกอนเท่ากับ 6 และใช้เวลาในการตกตะกอนต่างกัน

จากรูปที่ 4-3 แสดงให้เห็นว่าเวลาที่ใช้ในการตกตะกอนมีผลต่อการเกิดไฮดรอกซีเอปาทาइटเป็นอย่างมาก เมื่อพิจารณาแพทเทิร์นของสารผลิตภัณฑ์ที่ใช้เวลาในการตกตะกอน 30 นาที พบว่าวัฏภาคองค์ประกอบหลักเป็นไดแคลเซียมฟอสเฟต โดยมีพีคในช่วง 2θ เท่ากับ 26.9 ถึง 32.9 องศา ซึ่งซ้อนทับกับพีคของไฮดรอกซีเอปาทาइटที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 25.8, 31.7, 32.1, 32.9 และ 34.1 องศา นอกจากนี้ยังพบว่ามีพีคที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 28.1, 31.4 และ 34.7 องศา ซึ่งเป็นพีคของไตรแคลเซียมฟอสเฟตร่วมด้วย แต่เมื่อเพิ่มเวลาในการตกตะกอนเป็น 60 นาที พบว่าวัฏภาคองค์ประกอบหลักในแพทเทิร์นนี้คือไฮดรอกซีเอปาทาइट ดังจะเห็นได้จากพีคที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 25.8 องศา และพีคที่อยู่ในช่วง 31.7 จนถึง 34.0 องศาที่มีความเข้มเพิ่มสูงขึ้น ในขณะที่พีคของไดแคลเซียมฟอสเฟตและไตรแคลเซียมฟอสเฟตมีความเข้มลดลง

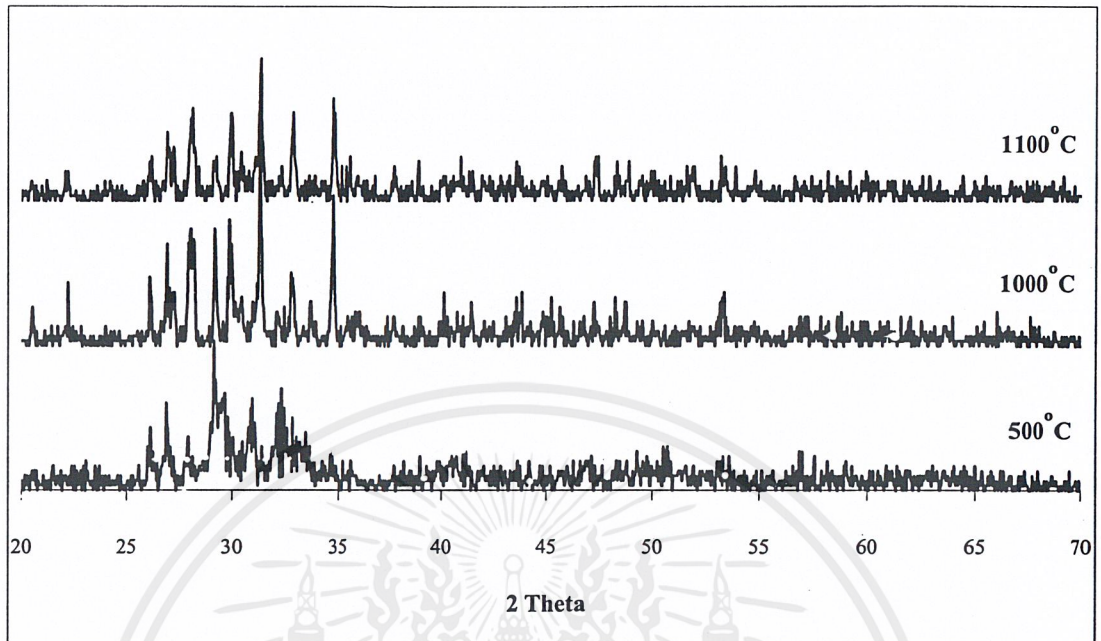
4.2.3 ผลของอุณหภูมิต่อการเปลี่ยนวิภาคที่เป็นผลึกของสารที่สังเคราะห์ได้

รูปที่ 4-4 - 4-6 เป็นแพทเทิร์นการกระเจิงรังสีเอ็กซ์ของสารที่สังเคราะห์ได้ ซึ่งผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ



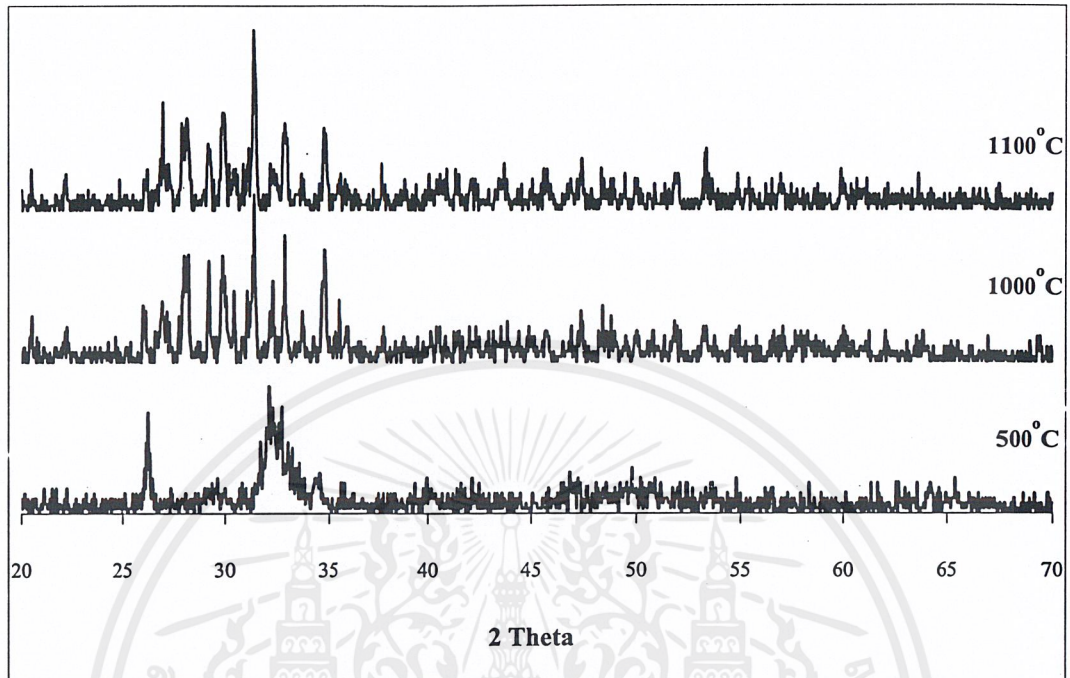
รูปที่ 4-4 แพทเทิร์นการกระเจิงรังสีเอ็กซ์ของสารที่สังเคราะห์โดยใช้ฟอสฟอรัสเพนทอกไซด์ เป็นสารตั้งต้น ซึ่งใช้ pH ในการตกตะกอนเท่ากับ 7 และใช้เวลาตกตะกอน 30 นาที ภายหลังจากแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ

จากรูปที่ 4-4 พบว่าเมื่อทำการแคลไซน์สารที่เตรียมโดยใช้ฟอสฟอรัสเพนทอกไซด์และแคลเซียมไนเตรทเตตระไฮเดรตเป็นสารตั้งต้น (pH ที่ใช้ในการตกตะกอนเท่ากับ 7) ที่อุณหภูมิ 500, 800 และ 950°C สารจะเกิดการเปลี่ยนวิภาคองค์ประกอบหลักจากไคแคลเซียมฟอสเฟตเป็นไตรแคลเซียมฟอสเฟตและไฮดรอกซีเอปาทาइटตามลำดับ จากแพทเทิร์นที่ 500°C มีพีคที่ 2θ ในช่วงตั้งแต่ 26.9 จนถึง 32.1 องศาซึ่งเป็นแพทเทิร์นของไคแคลเซียมฟอสเฟต ซึ่งพีคมีลักษณะฐานพีคกว้างเนื่องจากสารที่สังเคราะห์ได้เป็นไคแคลเซียมฟอสเฟตที่ยังเป็นรูปผลึกไม่สมบูรณ์ เมื่อเผาที่อุณหภูมิสูงขึ้นพบว่าที่ฐานของพีคแคบลง เนื่องจากสารมีรูปผลึกที่สมบูรณ์มากขึ้น นอกจากนี้ที่ 800°C ยังพบการเปลี่ยนของวิภาคองค์ประกอบหลักเป็นไตรแคลเซียมฟอสเฟตซึ่งมีพีคที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 47.3 องศา และไฮดรอกซีเอปาทาइटซึ่งมีพีคที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 31.7 องศา



รูปที่ 4-5 แพทเทิร์นการกระเจิงรังสีเอ็กซ์ของสารที่สังเคราะห์โดยใช้กรดฟอสฟอริกเป็นสารตั้งต้น ซึ่งใช้ pH ในการตกตะกอนเท่ากับ 6 และใช้เวลาตกตะกอน 60 นาที ภายหลังจากแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ

สารที่สังเคราะห์โดยใช้กรดฟอสฟอริกเป็นสารตั้งต้น (pH ในการตกตะกอนเท่ากับ 6 และใช้เวลาตกตะกอน 60 นาที) ภายหลังจากแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500, 1000 และ 1100°C ตามลำดับ จะมีแพทเทิร์นดังแสดงในรูปที่ 4-5 จากแพทเทิร์นพบว่าสารที่ได้มีวัฏภาคองค์ประกอบหลัก ภายหลังจากแคลไซน์ที่ 500°C เป็นไดแคลเซียมฟอสเฟต ไตรแคลเซียมฟอสเฟต และไฮดรอกซีเอปาทิตตามลำดับ เมื่อทำการแคลไซน์ผลิตภัณฑ์ดังกล่าวที่ 1000 และ 1100°C พบว่าพีคในแพทเทิร์นมีลักษณะฐานแคบลง การแยกของพีคที่ตำแหน่งต่างๆ ชัดเจนมากขึ้น เนื่องจากการเผาที่อุณหภูมิสูงจะทำให้สารมีความเป็นผลึกสูงขึ้น นอกจากนี้สารจะเกิดการเปลี่ยนวัฏภาคองค์ประกอบหลักจากไดแคลเซียมฟอสเฟตเป็นไตรแคลเซียมฟอสเฟตและไฮดรอกซีเอปาทิตตามลำดับ

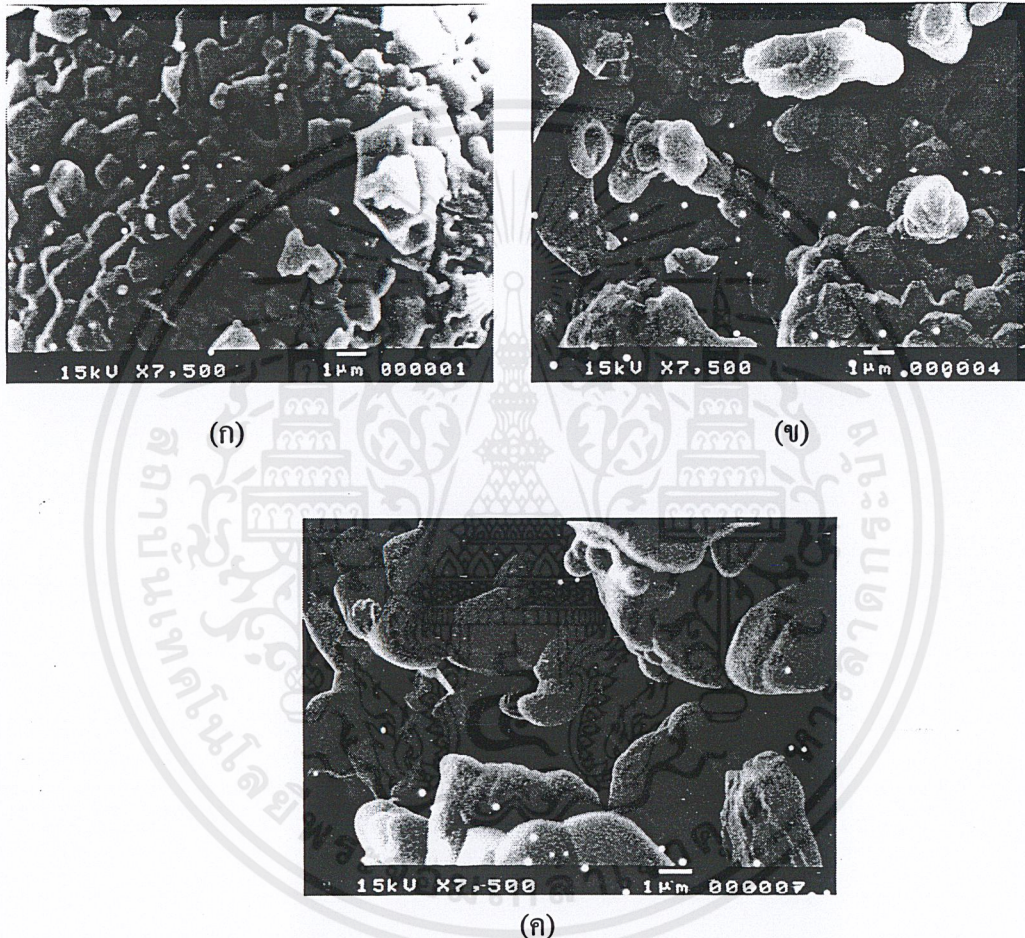


รูปที่ 4-6 แพทเทิร์นการกระเจิงรังสีเอ็กซ์ของสารที่สังเคราะห์ได้โดยใช้กรดฟอสฟอริกเป็นสารตั้งต้น ซึ่งใช้ pH ในการตกตะกอนเท่ากับ 9 และใช้เวลาตกตะกอน 60 นาที ภายหลังการแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ

แพทเทิร์นของสารซึ่งเตรียมโดยใช้กรดฟอสฟอริกและแคลเซียมไนเตรทเตตระไฮเดรตเป็นสารตั้งต้น (pH ที่ใช้ตกตะกอนเท่ากับ 9 และเวลาที่ใช้ในการตกตะกอนเท่ากับ 60 นาที) เป็นดังแสดงในรูปที่ 4-6 ภายหลังการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500 1000 และ 1100°C ตามลำดับ พบว่าเริ่มต้นเมื่อเผาที่ 500°C แพทเทิร์นที่ได้มีลักษณะคล้ายแพทเทิร์นของไฮดรอกซีเอปาทาइटมากที่สุด ซึ่งสอดคล้องกับผลขององค์ประกอบทางเคมีในตารางที่ 4-1 ที่พบว่าสารตัวอย่างนี้มีอัตราส่วนโมลของ Ca/P เท่ากับ 1.15 ซึ่งเข้าใกล้อัตราส่วนโมลทางทฤษฎีของไฮดรอกซีเอปาทาइट เมื่อเผาสารนี้ที่อุณหภูมิ 1000 และ 1100°C พบว่าสารเกิดการเปลี่ยนวิญภาคองค์ประกอบหลักกลายเป็นไตรแคลเซียมฟอสเฟตที่มีไฮดรอกซีเอปาทาइटร่วมอยู่ด้วย

4.2.4 โครงสร้างจุลภาคของสารที่สังเคราะห์ได้

เมื่อนำสารตัวอย่างไปวิเคราะห์โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกราด (Scanning Electron Microscope; SEM) เพื่อวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างจุลภาคบริเวณพื้นผิวของตัวอย่างภายหลังการแช่ในสารละลาย SBF



รูปที่ 4-7 ลักษณะโครงสร้างจุลภาคที่พื้นผิวของสารที่สังเคราะห์ได้ที่กำลังขยาย 7,500 เท่า

- (ก) สารที่สังเคราะห์ได้โดยใช้ฟอสฟอรัสเพนทีออกไซด์เป็นสารตั้งต้น (pH = 7 เวลาในการตกตะกอน 30 นาที) ภายหลังการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 950 °C
- (ข) สารที่สังเคราะห์ได้โดยใช้ฟอสฟอริกเป็นสารตั้งต้น (pH = 9 เวลาในการตกตะกอน 60 นาที) ภายหลังการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1000 °C
- (ค) สารที่สังเคราะห์ได้โดยใช้กรดฟอสฟอริกเป็นสารตั้งต้น (pH = 9 เวลาในการตกตะกอน 50 นาที) ภายหลังการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1100 °C

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

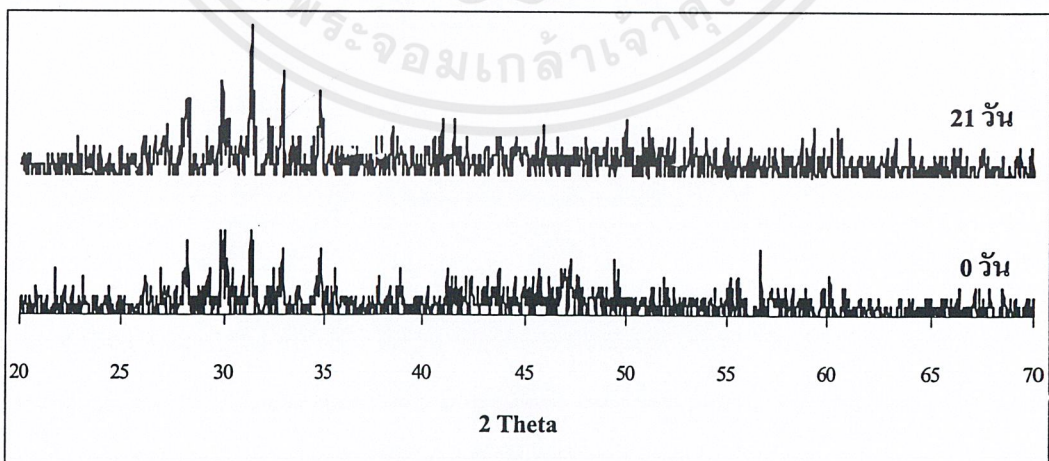
จากรูปที่ 4-7 (ก) แสดงลักษณะโครงสร้างจุลภาคที่พื้นผิวของสารที่สังเคราะห์ได้ โดยใช้ ฟอสฟอรัสเพนท็อกไซด์เป็นสารตั้งต้น พบว่าอนุภาคของสารที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะเกรนเป็น แท่งยาว ซึ่งเป็นลักษณะเกรนของไดแคลเซียมฟอสเฟต ในบางส่วนของพื้นผิวพบอนุภาคที่มีโครงสร้างจุลภาคที่แตกต่างจากไดแคลเซียมฟอสเฟต โดยมีเกรนค่อนข้างกลมขนาดเล็ก ซึ่งเป็นลักษณะ เกรนของไตรแคลเซียมฟอสเฟต นอกจากนี้พบว่าที่อุณหภูมิการแคลไซน์นี้เกรนของผลึกจะมีการ เชื่อมต่อกันเห็นเป็นขอบเกรนอย่างชัดเจน แสดงให้เห็นว่าอนุภาคมีความพรุนตัวลดลง ซึ่งถ้าใช้ อุณหภูมินี้ในการเผาสารตัวอย่างที่นำไปอัดเป็นชิ้นงาน น่าจะได้ชิ้นงานที่มีความหนาแน่นสูง

จากรูปที่ 4-7 (ข) และ (ค) แสดงลักษณะพื้นผิวของสารตัวอย่างที่สังเคราะห์โดยมี กรดฟอสฟอริกเป็นสารตั้งต้น ภายหลังการแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างกัน พบว่าอนุภาคของสารตัวอย่าง มีลักษณะเกรนเป็นหกเหลี่ยมค่อนข้างกลมเกาะรวมตัวกันอยู่ ซึ่งลักษณะดังกล่าวเป็นลักษณะเฉพาะ ของไตรแคลเซียมฟอสเฟตชนิด Whitlockite

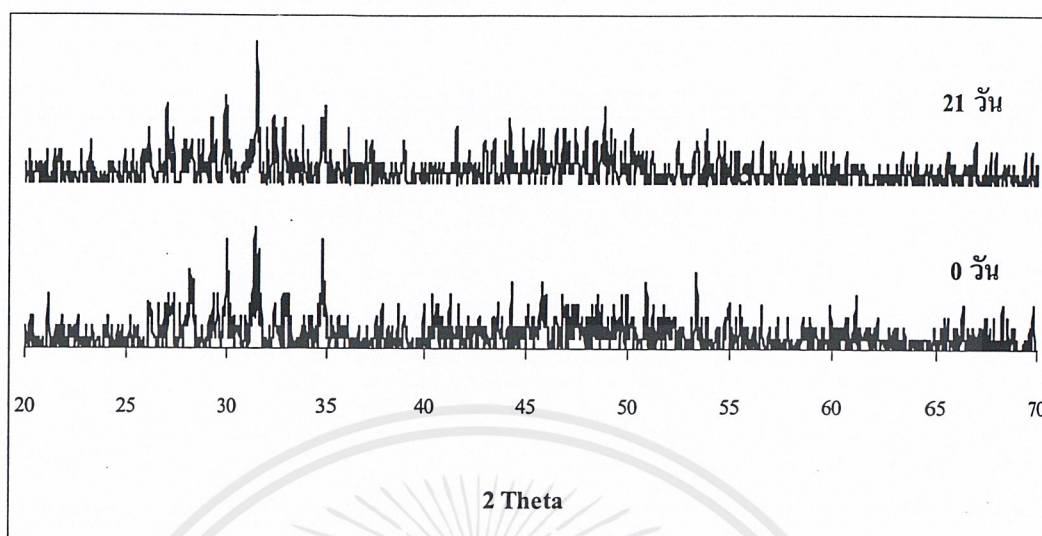
4.3 การทดสอบสมบัติความว่องไวทางชีวภาพ (Bioactivity)

4.3.1 การเปลี่ยนแปลงวิภาคที่เป็นผลึกของสารภายหลังจากการแช่ในสารละลาย SBF 1

ในการทดลองนี้จะใช้สารตัวอย่างที่มีอัตราส่วน โมลของ Ca/P มากที่สุด คือเท่ากับ 1.15 ซึ่งเข้าใกล้อัตราส่วน โมลทางทฤษฎีของไฮดรอกซีแอปาไทต์ โดยนำไปแช่ในสารละลาย SBF ที่มี ความเข้มข้นเท่ากับเลือดที่เตรียมไว้เพื่อทดสอบความว่องไวทางชีวภาพ สารตัวอย่างที่ผ่านการแช่ แล้วจะถูกนำไปวิเคราะห์วิภาคที่เป็นผลึกโดยใช้เทคนิค XRD



(ก)



(ข)

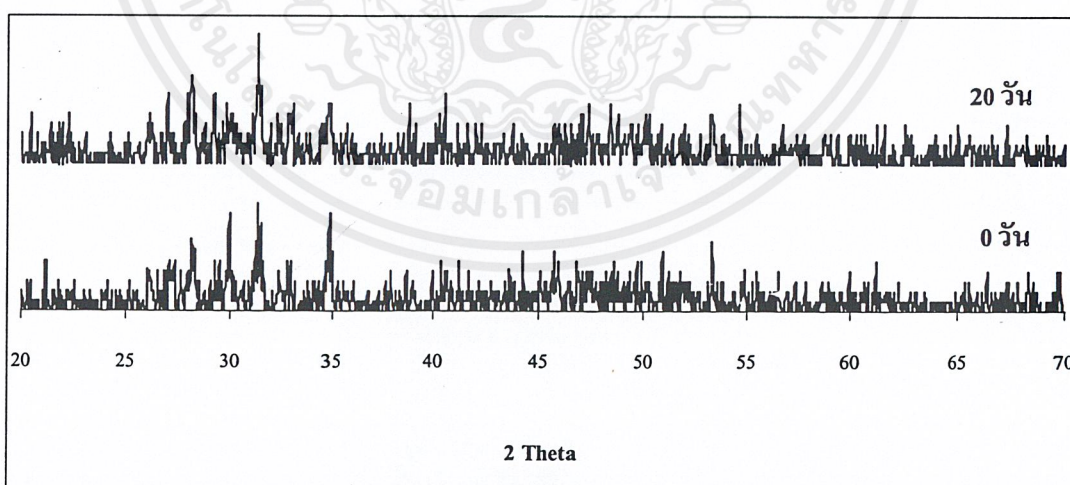
- รูปที่ 4-8 แพทเทิร์นการกระเจิงรังสีเอ็กซ์ของสารตัวอย่างภายหลังการแช่ในสารละลาย SBF 21 วัน
- (ก) แพทเทิร์นการกระเจิงรังสีเอ็กซ์สารตัวอย่างที่เตรียมโดยใช้กรดฟอสฟอริกเป็นสารตั้งต้น (pH = 9 เวลาในการตกตะกอน 60 นาที) ภายหลังการแคลไซน์ที่ 1000°C และแช่ในสารละลาย SBF เป็นเวลา 21 วัน
- (ข) แพทเทิร์นการกระเจิงรังสีเอ็กซ์สารตัวอย่างที่เตรียมโดยใช้กรดฟอสฟอริกเป็นสารตั้งต้น (pH = 9 เวลาในการตกตะกอน 60 นาที) ภายหลังการแคลไซน์ที่ 1100°C และแช่ในสารละลาย SBF เป็นเวลา 21 วัน

จากรูปที่ 4-8 (ก) พบว่าองค์ประกอบหลักของสารตัวอย่างก่อนการทดสอบสมบัติความว่องไวทางชีวภาพเป็นไตรแคลเซียมฟอสเฟตที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 31.3 และ 34.7 องศา ซึ่งมีพีคของไฮดรอกซีแอปพาไทต์ร่วมอยู่ด้วย ดังแสดงในพีคที่ 2θ เท่ากับ 32.9 และ 49.4 องศา หลังจากแช่สารตัวอย่างดังกล่าวในสารละลาย SBF เป็นเวลา 21 วัน พบว่าพีคของไฮดรอกซีแอปพาไทต์ที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 32.9 และ 49.4 องศา มีค่าความเข้มสูงขึ้นในขณะที่ความเข้มของของไตรแคลเซียมฟอสเฟตมีค่าลดลง ผลการทดลองดังกล่าวแสดงให้เห็นว่ามีไฮดรอกซีแอปพาไทต์เกิดขึ้นที่พื้นผิวของสารตัวอย่างภายหลังการแช่สารตัวอย่างในสารละลาย SBF แล้ว อย่างไรก็ตามพีคของไฮดรอกซีแอปพาไทต์ที่เกิดขึ้นมีลักษณะเป็นฐานกว้าง เนื่องจากสารไฮดรอกซีแอปพาไทต์ที่เกิดขึ้นมีขนาดผลึกเล็กมาก

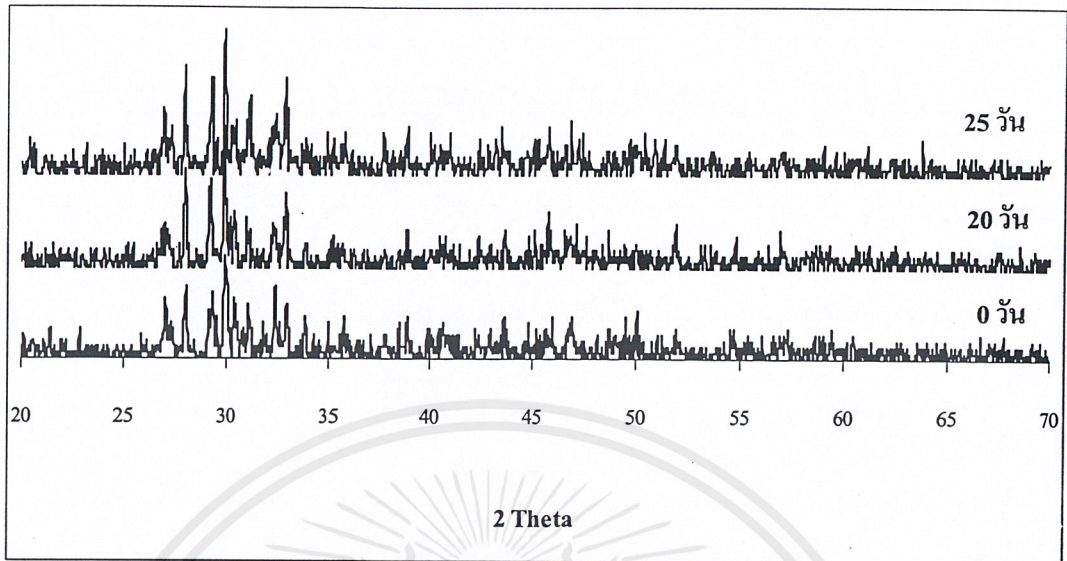
จากรูปที่ 4-8 (ข) สารตัวอย่างก่อนการแช่ในสารละลาย SBF มีวัฏภาคองค์ประกอบหลักเป็นไฮดรอกซีเอปาทาइटมากกว่าไตรแคลเซียมฟอสเฟต โดยดูจากพีคของไฮดรอกซีเอปาทาइटที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 32.1 องศา ซึ่งเป็นพีคที่มีความเข้มสูงที่สุด ภายหลังจากแช่สารตัวอย่างในสารละลาย SBF เป็นเวลา 21 วัน พบว่าพีคของไฮดรอกซีเอปาทาइटดังกล่าวมีลักษณะของพีคที่คมชัดมากขึ้นและความเข้มของพีคมีค่าสูงขึ้น นอกจากนี้พีคของไตรแคลเซียมฟอสเฟตที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 30.2 องศา และพีคของไตรแคลเซียมฟอสเฟตที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 34.7 องศา มีความเข้มของพีคลดลง แสดงว่าหลังจากทำการแช่สารตัวอย่างในสารละลาย SBF แล้วมีไฮดรอกซีเอปาทาइटเกิดขึ้นที่พื้นผิวของสารตัวอย่าง จึงทำให้พีคของไฮดรอกซีเอปาทาइटมีความชัดเจนมากขึ้น

4.3.2 การเปลี่ยนแปลงวัฏภาคของสารหลังจากการแช่ในสารละลาย SBF 1.5 เท่า

ในการทดลองนี้จะใช้สารตัวอย่างที่มีอัตราส่วน โมลของ Ca/P ก่อนข้างต่ำคือเท่ากับ 0.55 โดยไปแช่ในสารละลาย SBF ซึ่งมีความเข้มข้นสูงกว่าความเข้มข้นของเลือดเป็น 1.5 เท่า เนื่องจากสารตัวอย่างที่ใช้มีอัตราส่วน โมลของ Ca/P น้อยกว่าค่าทางทฤษฎีของไฮดรอกซีเอปาทาइटมาก จึงใช้สารละลาย SBF ที่มีความเข้มข้นมากขึ้น เพื่อเร่งการเกิดไฮดรอกซีเอปาทาइटที่บริเวณพื้นผิวของสารตัวอย่าง โดยจะทำการทดลองเปรียบเทียบกับสารตัวอย่างที่มีอัตราส่วน โมลของ Ca/P เท่ากับ 1.15 ซึ่งเป็นค่าที่ใกล้เคียงกับค่าทางทฤษฎีของไฮดรอกซีเอปาทาइटมากที่สุด



(ก)



(ข)

รูปที่ 4-9 แพทเทิร์นการกระเจิงรังสีเอ็กซ์ของสารตัวอย่างภายหลังการแช่ในสารละลาย SBF 1.5 เท่า เป็นเวลา 20 และ 25 วัน

- (ก) แพทเทิร์นการกระเจิงรังสีเอ็กซ์ของสารตัวอย่างที่มีอัตราส่วน โมล Ca/P เท่ากับ 1.15 ภายหลังการแช่ในสารละลาย SBF เป็นเวลา 20 วัน
- (ข) แพทเทิร์นการกระเจิงรังสีเอ็กซ์ของสารตัวอย่างที่มีอัตราส่วน โมล Ca/P เท่ากับ 0.55 ภายหลังการแช่ในสารละลาย SBF เป็นเวลา 20 และ 25 วัน

จากรูปที่ 4-9 (ก) สารตัวอย่างเริ่มต้นก่อนแช่ในสารละลาย SBF มีวัฏภาคองค์ประกอบหลักเป็นไฮดรอกซีแอปพาไทต์มากกว่าไตรแคลเซียมฟอสเฟต เนื่องจากสารตัวอย่างดังกล่าวมีค่าอัตราส่วน โมลของ Ca/P เข้าใกล้ค่าทางทฤษฎีของไฮดรอกซีแอปพาไทต์ ภายหลังการแช่สารตัวอย่างในสารละลาย SBF เป็นเวลา 20 วัน พบว่าพีคของไฮดรอกซีแอปพาไทต์ที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 32.1° อองศา มีลักษณะความคมชัดมากขึ้นและความเข้มสูงขึ้น แสดงว่าหลังจากทำการแช่สารตัวอย่างในสารละลาย SBF แล้ว มีไฮดรอกซีแอปพาไทต์เกิดขึ้นที่พื้นผิวของสารตัวอย่าง จึงทำให้พีคของไฮดรอกซีแอปพาไทต์มีลักษณะสูงขึ้น

รูปที่ 4-9 (ข) สารตัวอย่างเริ่มต้นก่อนแช่ในสารละลาย SBF มีวัฏภาคองค์ประกอบหลักเป็นไตรแคลเซียมฟอสเฟตมากกว่าไฮดรอกซีแอปพาไทต์ เนื่องจากสารตัวอย่างดังกล่าวมีค่าอัตราส่วน โมลของ Ca/P ห่างจากค่าทางทฤษฎีของไฮดรอกซีแอปพาไทต์มาก ภายหลังการแช่สารตัวอย่างดังกล่าวในสารละลาย SBF เป็นเวลา 20 และ 25 วัน พบว่าทั้งพีคของไตรแคลเซียมฟอสเฟต ไตรแคลเซียม

ฟอสเฟตและไฮดรอกซีแอปพาไทต์มีลักษณะความเข้มสูงขึ้น แต่ฟิสิกส์ยังเป็นไดแคลเซียมฟอสเฟตอยู่ แสดงว่าหลังจากทำการแช่สารตัวอย่างในสารละลาย SBF แล้วสารตัวอย่างยังมีไดแคลเซียมฟอสเฟตเป็นองค์ประกอบหลัก รองลงมาเป็นไตรแคลเซียมฟอสเฟตและไฮดรอกซีแอปพาไทต์ตามลำดับ

4.3.3 โครงสร้างจุลภาคของสารที่สังเคราะห์ได้ภายหลังการแช่ในสารละลาย SBF

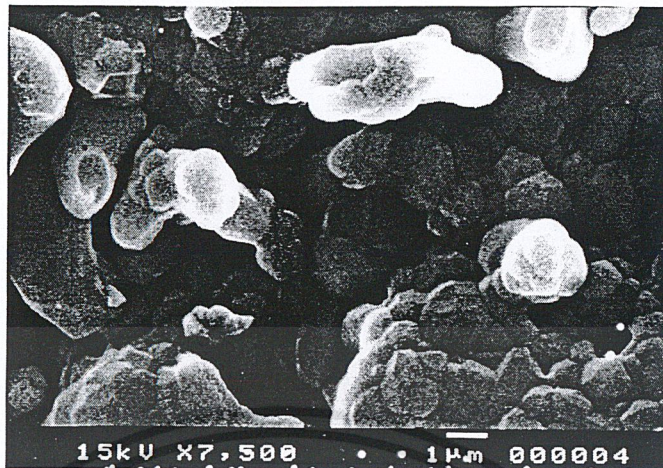
เมื่อนำสารตัวอย่างไปแช่ในสารละลาย SBF จะพบว่ามีเปลี่ยนแปลงที่บริเวณพื้นผิวของสารตัวอย่างเกิดขึ้น ซึ่งแสดงได้ดังรูป



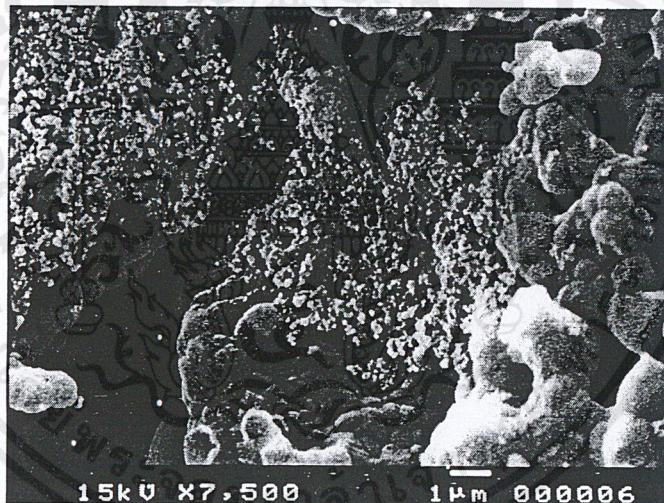
(ก) ก่อนแช่ในสารละลาย SBF

(ข) หลังแช่ในสารละลาย SBF 1.5 เท่า
เป็นเวลา 25 วัน

รูปที่ 4-10 โครงสร้างจุลภาคของสารตัวอย่างที่สังเคราะห์โดยใช้ฟอสฟอรัสเพนท็อกไซด์ เป็นสารตั้งต้น (pH = 7 ใช้เวลาในการตกตะกอน 30 นาที) แคลไซน์ที่ 950°C ก่อนและหลังการแช่ในสารละลาย SBF ที่กำลังขยาย 7,500 เท่า



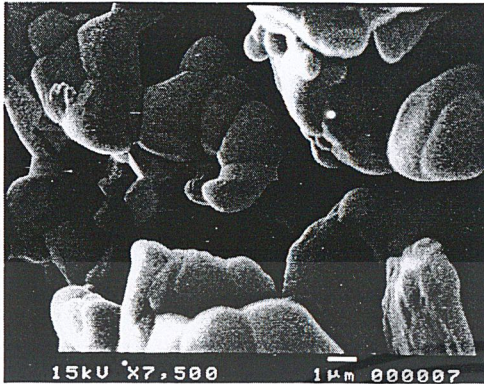
(ก) ก่อนแช่ในสารละลาย SBF



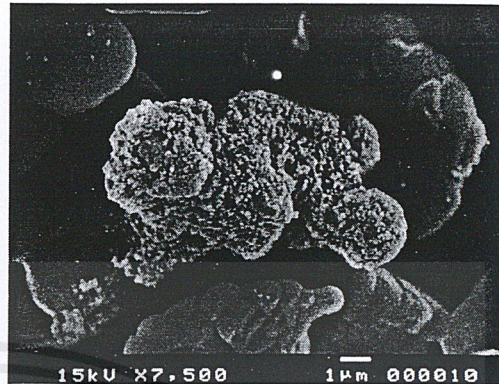
(ข) หลังแช่ในสารละลาย SBF 1 เท่า เป็นเวลา 21 วัน

รูปที่ 4-11 โครงสร้างจุลภาคของสารตัวอย่างที่สังเคราะห์โดยใช้กรดฟอสฟอริกเป็นสารตั้งต้น (pH = 9 ใช้เวลาในการตกตะกอน 60 นาที) แคลไซน์ที่ 1000°C ก่อนและหลังการแช่ในสารละลาย SBF ที่กำลังขยาย 7,500 เท่า

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

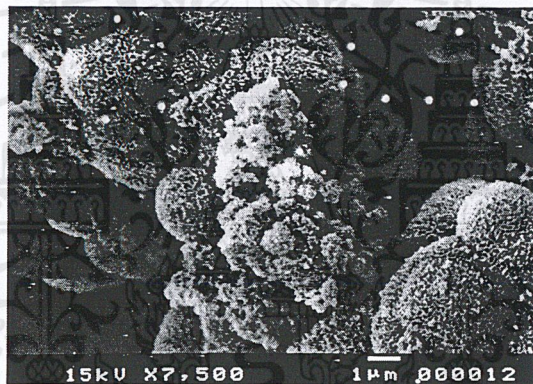


(ก) ก่อนแช่ในสารละลาย SBF



(ข) หลังแช่ในสารละลาย SBF 1 เท่า

เป็นเวลา 21 วัน

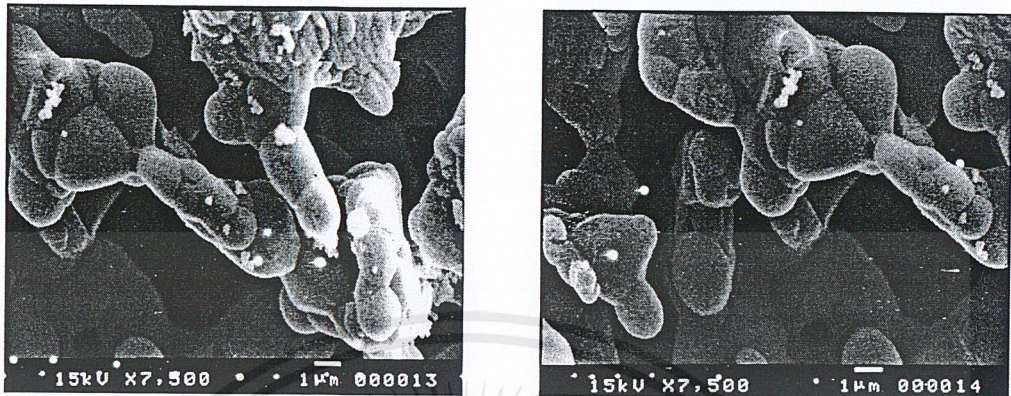


(ค) หลังแช่ในสารละลาย SBF 1.5 เท่าเป็นเวลา 25 วัน

รูปที่ 4-12 โครงสร้างจุลภาคของสารตัวอย่างที่สังเคราะห์โดยใช้กรดฟอสฟอริกเป็นสารตั้งต้น (pH = 9 ใช้เวลาในการตกตะกอน 60 นาที) แคลไซน์ที่ 1100°C ก่อนและหลังการแช่ในสารละลาย SBF ที่กำลังขยาย 7,500 เท่า

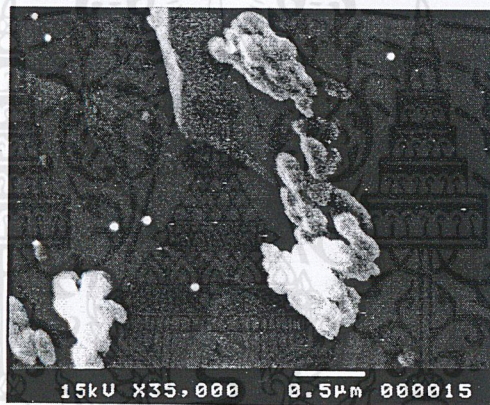
จากรูปที่ 4-10 – 4-12 พบว่าบนพื้นผิวผลึกของไตรแคลเซียมฟอสเฟตชนิด Whitlockite จะมีผลึกลักษณะคล้ายเข็มรวมตัวกันเป็นอนุภาคทรงกลมคล้ายลูกบอล ซึ่งสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์โดยเทคนิคการกระเจิงของรังสีเอ็กซ์ จึงสรุปได้ว่าอนุภาคดังกล่าวเป็นอนุภาคของไฮดรอกซีแอปพาไทต์ที่เกิดขึ้น และเมื่อแช่ในสารละลาย SBF นานขึ้น จำนวนของอนุภาคดังกล่าวจะมีมากขึ้น แสดงให้เห็นว่าแนวโน้มของอนุภาคที่เกิดขึ้นนี้จะเกิดขึ้นมากเรื่อยๆ ดังนั้นจึงสรุปได้ว่าสารที่เตรียมได้ดังกล่าวมีความว่องไวทางชีวภาพ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



(ก)

(ข)



(ค)

รูปที่ 4-13 โครงสร้างจุลภาคของสารตัวอย่างที่สังเคราะห์โดยใช้กรดฟอสฟอริกเป็นสารตั้งต้น (pH = 9 ใช้เวลาในการตกตะกอน 60 นาที) แคลไซน์ที่ 1100°C หลังการแช่ในสารละลาย SBF ที่มีความเข้มข้น 1.5 เท่า เป็นระยะเวลา 20 วัน ที่กำลังขยาย 7,500 และ 35,000 เท่า

จากรูปที่ 4-13 พบว่ามีอนุภาคของไฮดรอกซีแอปพาไทต์เกิดขึ้นบนพื้นผิวของสารตัวอย่าง ภายหลังจากนำสารตัวอย่างไปแช่ในสารละลาย SBF ที่มีความเข้มข้น 1.5 เท่า เป็นระยะเวลา 20 วัน จากรูปสังเกตได้ว่าอนุภาคที่เกิดขึ้นของไฮดรอกซีแอปพาไทต์มีอยู่น้อย เนื่องจากในการวิเคราะห์จะทำการส่องตัวอย่างของสารมาเพียงเล็กน้อย ดังนั้นสารส่วนที่ส่องมาอาจจะเป็นส่วนที่มีการเกิดไฮดรอกซีแอปพาไทต์อยู่เพียงเล็กน้อย

4.3.4 การตรวจสอบสารละลาย Simulated Body Fluid (SBF) ที่แยกตัวไปอย่างออกไป

หลังจากนำสารตัวอย่างไปแช่ในสารละลาย SBF แล้วนำไปตรวจวิเคราะห์ปริมาณแคลเซียมไอออนด้วยเทคนิค Inductive Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy (ICP) และวิเคราะห์ปริมาณฟอสฟอรัสไอออนด้วยวิธีแอสคอบิกแอซิด เพื่อที่จะวัดหาปริมาณแคลเซียมไอออนและฟอสฟอรัสไอออนที่เปลี่ยนแปลงไปของแต่ละสารละลาย

ตารางที่ 4-2 การเปรียบเทียบปริมาณแคลเซียมไอออนและฟอสฟอรัสไอออนของแต่ละสารละลาย หลังจากแช่ทิ้งไว้ตามระยะเวลาต่างๆ

สารตั้งต้น ที่ใช้ สังเคราะห์ ไฮดรอกซี แอปพาไทต์	อุณหภูมิ แคลไซน์ (°C)	ค่า pH ในการ ตก ตะกอน	ระยะเวลาที่ นำสารตัว อย่างมาแช่ใน สารละลาย SBF (วัน)	ความ เข้มข้นของ สารละลาย SBF (เท่า)	ปริมาณแคลเซียม ไอออนที่เกิดขึ้นใน สารละลาย SBF เทียบกับสารละลาย SBF บริสุทธิ์ (ppm)	ปริมาณฟอสฟอรัส ไอออนที่เกิดขึ้นใน สารละลาย SBF เทียบกับสารละลาย SBF บริสุทธิ์ (ppm)
H ₃ PO ₄	1000	9	21	1	52.46	28.62
H ₃ PO ₄	1100	9	21	1	53.44	25.87
P ₂ O ₅	950	7	20	1.5	98.85	29.13
P ₂ O ₅	950	7	10	1.5	165.74	28.29

โดยปริมาณแคลเซียมไอออนของสารละลาย SBF 1 เท่ามีความเข้มข้นก่อนการแช่สารตัวอย่างวัดได้ 100 ppm และปริมาณฟอสฟอรัสไอออนวัดได้ 31 ppm ส่วนปริมาณแคลเซียมไอออนของสารละลาย SBF 1.5 เท่ามีความเข้มข้นก่อนการแช่สารตัวอย่างวัดได้ 150 ppm และปริมาณฟอสฟอรัสไอออนวัดได้ 46.5 ppm จากตารางที่ 4-2 พบว่าหลังจากที่แช่สารตัวอย่างในสารละลาย SBF 1 เท่าแล้ว ปริมาณแคลเซียมไอออนและฟอสฟอรัสไอออนของสารละลายมีค่าลดลง สันนิษฐานว่าน่าจะเนื่องมาจากแคลเซียมไอออนและฟอสฟอรัสไอออนจากสารละลายเกิดเป็นผลึกของไฮดรอกซีแอปพาไทต์บนพื้นผิวของสารตัวอย่าง ในขณะที่เดียวกันสารตัวอย่างที่แช่ในสารละลาย SBF 1.5 เท่าเป็นเวลา 10 วันมีปริมาณแคลเซียมไอออนมีค่ามากขึ้น ซึ่งสันนิษฐานว่าน่าจะเนื่องมาจากอัตราการละลายของแคลเซียมไอออนจากสารตัวอย่างมีค่ามากกว่าอัตราการใช้แคลเซียมไอออนในการเกิดผลึกของไฮดรอกซีแอปพาไทต์ แต่เมื่อทำการแช่นานขึ้นเป็น 20 วันปริมาณแคลเซียมไอออนจะลดลงเนื่องจากแคลเซียมไอออนส่วนใหญ่ในสารละลายนี้ถูกใช้ไปในการเกิดเป็นผลึกของไฮดรอกซีแอปพาไทต์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 5

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลและอภิปรายผลการทดลอง

จากการวิจัยพบว่าชนิดของสารตั้งต้น pH ที่ใช้ในการตกตะกอน และเวลาที่ใช้ในการตกตะกอน เป็นปัจจัยที่มีผลต่อการสังเคราะห์ไฮดรอกซีเอปาทาइटด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม ซึ่งสามารถสรุปได้ดังนี้

1. อัตราส่วนโมลของ Ca/P ของสารผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์โดยใช้กรดฟอสฟอริกเป็นสารตั้งต้น จะมีค่ามากกว่าและเข้าใกล้ค่าทางทฤษฎีของไฮดรอกซีเอปาทาइटมากกว่าผลิตภัณฑ์จากการใช้ฟอสฟอรัสเพนท็อกไซด์เป็นสารตั้งต้น แม้จะใช้ความเข้มข้นของสารตั้งต้น pH และเวลาในการตกตะกอนเท่ากัน เนื่องจากจำนวนโมลของฟอสฟอรัสในฟอสฟอรัสเพนท็อกไซด์มีมากกว่าในกรดฟอสฟอริกถึง 2 เท่า จึงมีปริมาณฟอสฟอรัสไอออนมากกว่า เป็นผลให้สารผลิตภัณฑ์ที่ได้มีอัตราส่วนโมลของ Ca/P น้อยกว่า

2. ในการสังเคราะห์ที่ใช้สารตั้งต้นชนิดเดียวกัน และเวลาที่ใช้ในการตกตะกอนเท่ากัน เมื่อเพิ่มค่า pH ในการตกตะกอนให้สูงขึ้นจะเป็นผลให้อัตราส่วน โมลของ Ca/P ของสารผลิตภัณฑ์ที่ได้มีค่าสูงขึ้น เนื่องจากเมื่อความเป็นเบสของสารละลายเพิ่มขึ้น (pH สูงขึ้น) ทำให้แคลเซียมไอออนสามารถเกิดการตกตะกอนได้ดีขึ้น จึงทำให้มีอัตราส่วน โมลของ Ca/P เพิ่มขึ้น

3. ในการสังเคราะห์ที่ใช้สารตั้งต้นชนิดเดียวกัน และ pH ที่ใช้ในการตกตะกอนเท่ากัน พบว่าสารผลิตภัณฑ์ที่ใช้เวลาในการตกตะกอน 60 นาที อัตราส่วนโมลของ Ca/P มากกว่าสารผลิตภัณฑ์ที่ใช้เวลาในการตกตะกอน 30 นาที เนื่องจากมีเวลาในการตกตะกอนที่เพิ่มขึ้นจะเพิ่มโอกาสในการทำปฏิกิริยาของสารตั้งต้นสมบูรณ์มากขึ้น และแคลเซียมไอออนในสารละลายซึ่งตกตะกอนออกมาได้ช้า เมื่อเวลาในการตกตะกอนนานขึ้นแคลเซียมไอออนจึงสามารถตกตะกอนออกมาได้มากขึ้น

โดยปกติไฮดรอกซีเอปาทาइट (Ca/P = 1.67) จะสามารถคงสภาพได้จนถึงอุณหภูมิ 1100°C แต่เนื่องจากไฮดรอกซีเอปาทาइटที่สังเคราะห์ได้ในงานวิจัยนี้มีอัตราส่วนโมลของของ Ca/P น้อยกว่า 1.67 ทำให้ไฮดรอกซีเอปาทาइटที่สังเคราะห์ได้สามารถคงสภาพได้ที่อุณหภูมิต่ำกว่าค่าทางทฤษฎี ดังนั้นเมื่อแคลไซน์สารตัวอย่างที่ 800, 950, 1000 และ 1100°C จะทำให้น้ำซึ่งเป็นองค์ประกอบในไฮดรอกซีเอปาทาइटสลายออกไป ทำให้บางส่วนของไฮดรอกซีเอปาทาइटเกิดการเปลี่ยนวิฤภาคกลายเป็นไตรแคลเซียมฟอสเฟต นอกจากนี้เมื่อเผาสารที่สังเคราะห์โดยใช้ฟอสฟอรัสเพนท็อกไซด์เป็นสารตั้งต้นซึ่งมีอัตราส่วนโมลของ Ca/P ค่าที่อุณหภูมิ 1000 °C สารจะเกิดการหลอม จึงเผาได้ที่อุณหภูมิสูงสุดเพียง 950°C

จากการวิเคราะห์วัฏภาคที่เป็นผลึกของสารที่สังเคราะห์ได้ พบว่าสารที่สังเคราะห์จาก ฟอสฟอรัสเพนทอกไซด์มีวัฏภาคองค์ประกอบส่วนใหญ่เป็นไดแคลเซียมฟอสเฟต ซึ่งเมื่อนำไปเผา ที่อุณหภูมิสูงขึ้นองค์ประกอบบางส่วนจะเปลี่ยนเป็นไตรแคลเซียมฟอสเฟตและไฮดรอกซีแอปพาไทต์ แต่องค์ประกอบหลักยังคงเป็นไดแคลเซียมฟอสเฟตอยู่ ในขณะที่สารที่สังเคราะห์จาก กรดฟอสฟอริกพบว่า สารที่สังเคราะห์โดยใช้ pH ในการตกตะกอนต่างๆ (pH 6) วัฏภาคองค์ประกอบหลักเป็นไดแคลเซียมฟอสเฟตเช่นเดียวกัน แต่เมื่อนำไปเผาที่อุณหภูมิสูง พบว่าวัฏภาคของ ไดแคลเซียมฟอสเฟตจะลดลงในขณะที่วัฏภาคของไฮดรอกซีแอปพาไทต์จะเพิ่มขึ้น สำหรับสารตัวอย่างที่สังเคราะห์ที่ pH 9 วัฏภาคส่วนใหญ่ของผลิตภัณฑ์จะเป็นไฮดรอกซีแอปพาไทต์ เนื่องจากผลิตภัณฑ์ที่ได้มีองค์ประกอบทางเคมีที่มีอัตราส่วนโมลของ Ca/P เข้าใกล้ค่าทางทฤษฎีของไฮดรอกซี-แอปพาไทต์ และเมื่อนำสารนี้ไปเผาที่อุณหภูมิ 1000 และ 1100°C วัฏภาคส่วนใหญ่จะกลายเป็นไตรแคลเซียมฟอสเฟต เนื่องจากโมเลกุลของน้ำในไฮดรอกซีแอปพาไทต์สลายออกไป

เมื่อนำสารที่สังเคราะห์ได้ไปทดสอบสมบัติความว่องไวทางชีวภาพ โดยทำการแช่ในสารละลาย simulated body fluid (SBF) แล้ว พบว่าบนพื้นผิวของสารตัวอย่างมีอนุภาคของไฮดรอกซี-แอปพาไทต์มีโครงสร้างจุลภาคที่มีรูปร่างผลึกคล้ายเข็ม (needle-like crystal) ซึ่งรวมตัวกันอยู่ในลักษณะอนุภาคกลมคล้ายลูกบอล (ball-like particle) จากผลการทดลองดังกล่าวแสดงว่าสารที่สังเคราะห์ได้มีความว่องไวทางชีวภาพ ซึ่งแสดงถึงความเป็นไปได้ในการนำสารดังกล่าวไปผลิตเป็นวัสดุเพื่อไปใช้ในร่างกายมนุษย์และสามารถก่อให้เกิดไฮดรอกซีแอปพาไทต์ที่พื้นผิวของวัสดุ ทำให้เกิดการเชื่อมต่อระหว่างวัสดุกับเนื้อเยื่อในร่างกายได้

5.2 ข้อเสนอแนะ

จากผลการวิจัย เพื่อให้ได้ผลการทดลองที่ดียิ่งขึ้น จึงมีข้อเสนอแนะดังนี้

1. ทำการเพิ่มค่า pH และเวลาที่ใช้ในการตกตะกอนให้สูงขึ้น เพื่อให้แคลเซียมไอออนสามารถตกตะกอนได้ดียิ่งขึ้น
2. ทำการลดอุณหภูมิในการแคลไซน์ลง เพื่อให้วัฏภาคองค์ประกอบหลักเป็นไฮดรอกซี-แอปพาไทต์มากกว่าวัฏภาคอื่นๆ
3. นำสารที่สังเคราะห์ไปขึ้นรูปเป็นชิ้นงาน และทดสอบสมบัติอื่นๆ ต่อไป

แผนการดำเนินงาน

ขั้นตอนการดำเนินงาน	เดือนที่									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
ค้นคว้าและศึกษาวิธีการต่างๆ										
วางแผนและดำเนินการทดลอง										
ทำการสังเคราะห์สาร ไฮดรอกซีแอมป์ไทด์										
ตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ของสาร ไฮดรอกซีแอมป์ไทด์										
ทดสอบความว่องไวทางชีวภาพของ สารไฮดรอกซีแอมป์ไทด์										
ตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ของสารไฮดรอกซี- แอมป์ไทด์หลังจากการทดสอบความว่องไวทาง ชีวภาพของสารไฮดรอกซีแอมป์ไทด์										
วิเคราะห์และสรุปผล										
เขียนรายงานและเสนอผลการวิจัย										

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เอกสารอ้างอิง

1. P. Zhou, and M. Akao, "Preparation and characterization of double layered coating composed of hydroxyapatite and perovskite by thermal decomposition", *Bio-Med Mater. And Eng.*, 7(1997), 67.
2. D.C. Tancred, B.A.O. McCormack, and A.J. Carr, "Quantitative study of the sintering and mechanical properties of hydroxyapatite/phosphate glass composites", *Biomater.*, 19(1998), 1735.
3. H. Aoki, Medical Application of Hydroxyapatite, Ishiyaky EuroAmerica, Inc. Tokyo, 1994, pp 1-12, 166-167, 189
4. R.Z. LeGeros, and J.P. LeGeros, "Dense Hydroxyapatite", in *An introduction to bioceramic*. Edited by L.L. Hench and J. Wilson. World Scientific Publishing Co., Singapore, 1993, pp 140-145
5. J.R. Lehr, E.H. Brown, A.W. Frazier, J.P. Smith, and R.D. Thrasher, "Crystallographic Properties of Fertilizer Compounds", *Tenn. Vall. Auth. Chem. Engr. Bull.*, 6 (1967) , 166.
6. E. Hayek, and H. Newesely, "Pentacalcium Hydroxyothrphos", in *Inorganic Synthesis*, vol 7 Edited by Kleinburg. McGraw-Hill Book company, Inc. New York, 1963, pp 63.
7. H. Aoki, Science and Medical Applications of Hydroxyapatite, Takayama press System Center Co. Inc. Tokyo, 1991, pp 8, 137-144
8. R. Mosebach, "Some Properties of the Crystals of Synthetic Hydroxyapatite", *Bull. Group. Int. Reach. Sci. Stomatol.*, 9 (1966), 415.
9. S. Somiya, K. Loku, and M. Yoshimura, "Hydrothermal Synthesis and Characterization of Fine Apatite Crystals", in *Ceramic Developmer:ts*. Edited by C.C. Sorrell and B. Ben-Nissan. Materials Science Forum Volumes 34-36(1988) , pp. 371-378.
10. D.M. Roy, and S.K. Linneham, "Hydroxyapatite Formed from Coral Skeletal Carbonat by Hydrothermal Exchange", *Nature*, 247(1974), 221.
11. T. Kobubo, *J.Non-Cryst. Solids*, 120(1990) , 138.
12. T. Kobubo, "A-W glass-ceramic: Processing and properties", in *An introduction to bioceramic*. Edited by L.L. Hench and J. Wilson. World Scientific Puplishing Co., Singapore, 1993, pp 75-88.
13. S.B. Cho, K. Nakanishi, and T. Yamamuro, *J. Am. Ceram. Soc.*, 78(1995) , 1769.

14. L.L. Hench, and J. Wilson, "Introduction", in *An introduction to bioceramic*. Edited by L.L. Hench and J. Wilson. World Scientific Publishing Co., Singapore, 1993, pp 1-22.
15. W. Weng, and J.L. Baptista, *Biomater.*, **19**(1998), 125.
16. A.C. Tas, *Biomater.*, **21**(2000), 1429.
17. ปุณณมา ศิริพันธ์โนน, เอกสารประกอบการสอนวิชาวัสดุชีวภาพและอวัยวะเทียม ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์, 2544
18. ชูศักดิ์ เวชแพศย์, สมศรี ดาวฉาย, อวัยวะเทียม, โครงการวิจัยและพัฒนาอุปกรณ์ทางชีวภาพทางการแพทย์ สถาบันวิจัยและพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยมหิดล, 2543 หน้า 1-12



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ภาคผนวก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ก
องค์ประกอบของสารที่สังเคราะห์ได้

สารตัวอย่างที่ 1 : สารตั้งต้น $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{P}_2\text{O}_5$

pH 6
Aging time 60 นาที
Compton 0.981
Rayleigh 1.07

องค์ประกอบทางเคมี

P_2O_5	68.9	wt%
CaO	31.1	wt%

สารตัวอย่างที่ 2 : สารตั้งต้น $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{P}_2\text{O}_5$

pH 7
Aging time 30 นาที
Compton 0.838
Rayleigh 0.939

องค์ประกอบทางเคมี

P_2O_5	69.8	wt%
CaO	30.2	wt%

สารตัวอย่างที่ 3 : สารตั้งต้น $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{P}_2\text{O}_5$

pH 8
Aging time 30 นาที
Compton 0.843
Rayleigh 0.937

องค์ประกอบทางเคมี

P_2O_5	69.4	wt%
CaO	30.6	wt%

สารตัวอย่างที่ 4 : สารตั้งต้น $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{P}_2\text{O}_5$

pH	9
Aging time	30 นาที
Compton	0.881
Rayleigh	0.969

องค์ประกอบทางเคมี

P_2O_5	69.2	wt%
CaO	30.8	wt%

สารตัวอย่างที่ 5 : สารตั้งต้น $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{PO}_4$

pH	6
Aging time	60 นาที
Compton	0.891
Rayleigh	0.924

องค์ประกอบทางเคมี

P_2O_5	26.1	wt%
CaO	22.6	wt%

สารตัวอย่างที่ 6 : สารตั้งต้น $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{PO}_4$

pH	7
Aging time	60 นาที
Compton	0.870
Rayleigh	0.928

องค์ประกอบทางเคมี

P_2O_5	39.6	wt%
CaO	32.4	wt%

สารตัวอย่างที่ 7 : สารตั้งต้น $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{F}_3\text{PO}_4$

pH	8
Aging time	60 นาที
Compton	0.892
Rayleigh	0.930
องค์ประกอบทางเคมี	
P_2O_5	54.4 wt%
CaO	45.61 wt%

สารตัวอย่างที่ 8 : สารตั้งต้น $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{PO}_4$

pH	9
Aging time	60 นาที
Compton	0.843
Rayleigh	0.937
องค์ประกอบทางเคมี	
P_2O_5	52.4 wt%
CaO	47.63 wt%

สารตัวอย่างที่ 9 : สารตั้งต้น $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{PO}_4$

pH	9
Aging time	30 นาที
Compton	0.843
Rayleigh	0.935
องค์ประกอบทางเคมี	
Na_2O	0.60 wt%
MgO	0.64 wt%
SiO_2	0.67 wt%
P_2O_5	54.1 wt%
CaO	43.93 wt%

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารตัวอย่างที่ 10 :

สารตั้งต้น $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{PO}_4$

pH 11

Aging time 30 นาที

Compton 0.838

Rayleigh 0.932

องค์ประกอบทางเคมี

P_2O_5 54.2 wt%

CaO 45.76 wt%

สารตัวอย่างที่ 11 :

สารตั้งต้น $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{PO}_4$

pH 12

Aging time 30 นาที

Compton 0.848

Rayleigh 0.925

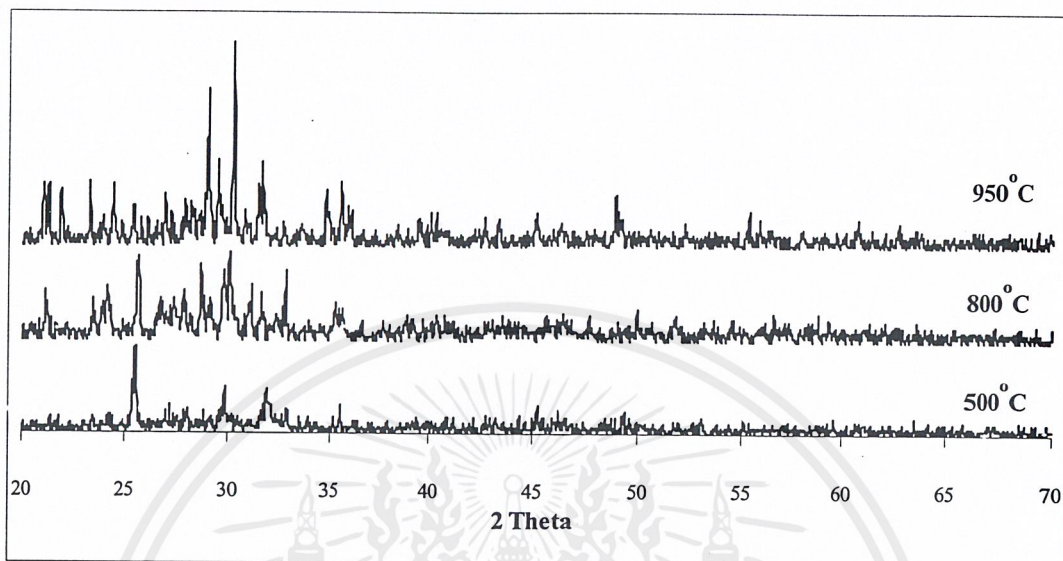
องค์ประกอบทางเคมี

P_2O_5 53.5 wt%

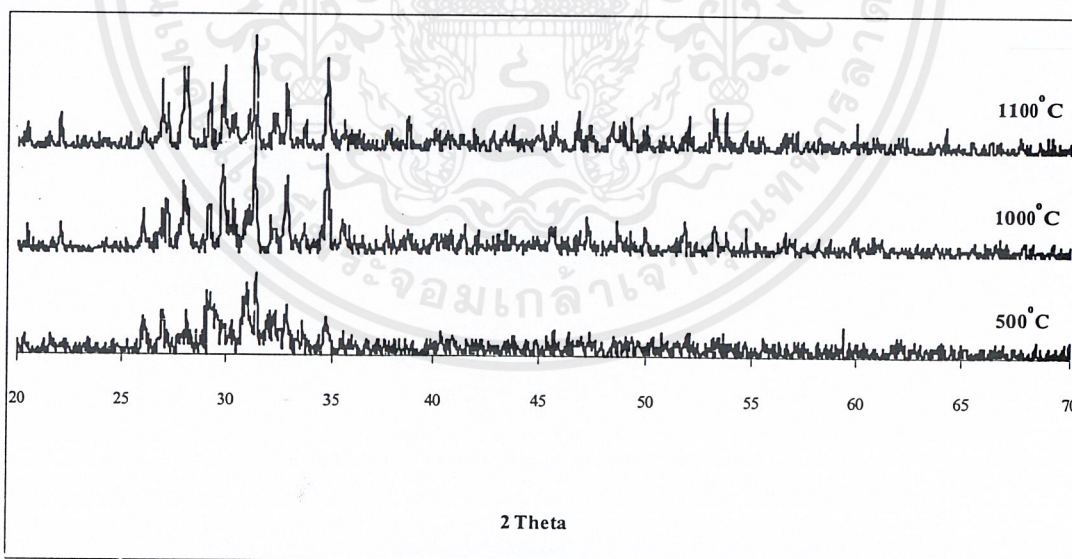
CaO 46.5 wt%

ภาคผนวก ข

ผลของอุณหภูมิต่อการเปลี่ยนวัฏภาคของสารที่สังเคราะห์ได้



รูป ข-1 ไฮดรอกซีแอปาทาइटที่ใช้ฟอสฟอรัสพื้นที่อกไซด์เป็นสารตั้งต้น pH = 6
และใช้เวลาตกตะกอน 60 นาที



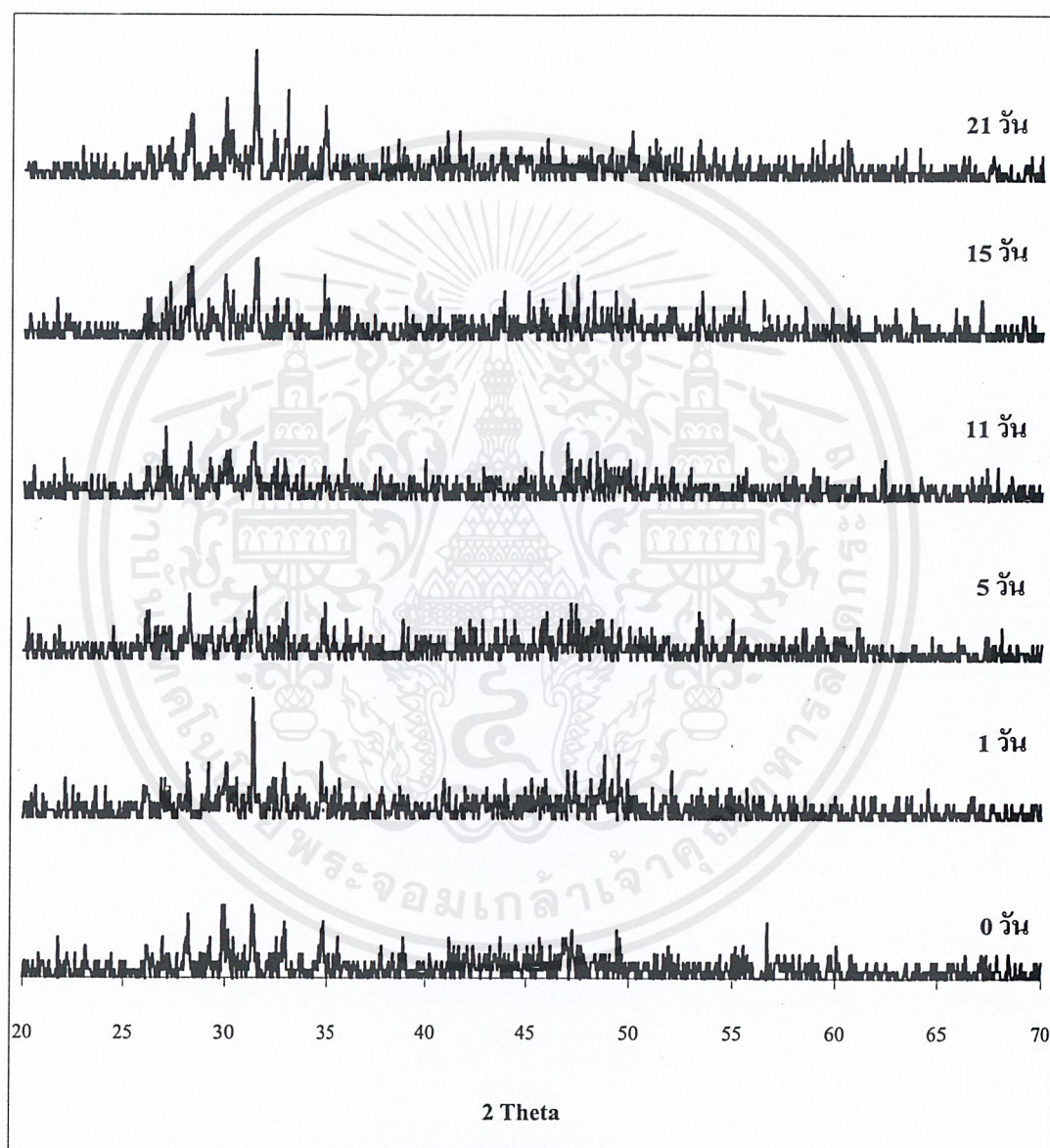
รูป ข-2 ไฮดรอกซีแอปาทาइटที่ใช้กรดฟอสฟอริกเป็นสารตั้งต้น pH = 9
และใช้เวลาตกตะกอน 30 นาที

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

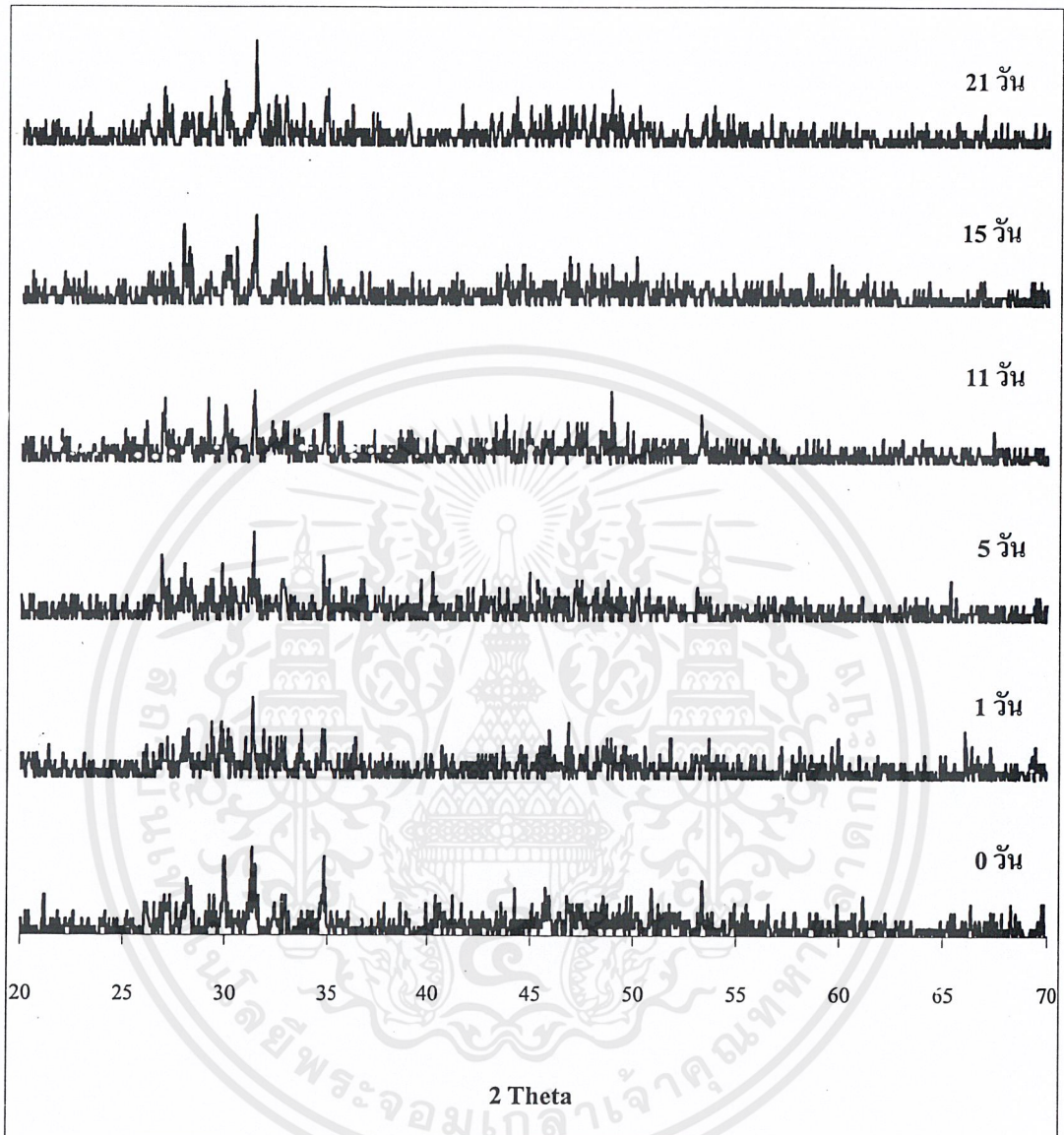
ภาคผนวก ก

การเปลี่ยนแปลงวิฤภาคของสารหลังจากการแช่ในสารละลาย SBF

1. การเปลี่ยนแปลงวิฤภาคของสารหลังจากการแช่ในสารละลาย SBF 1 เท่า



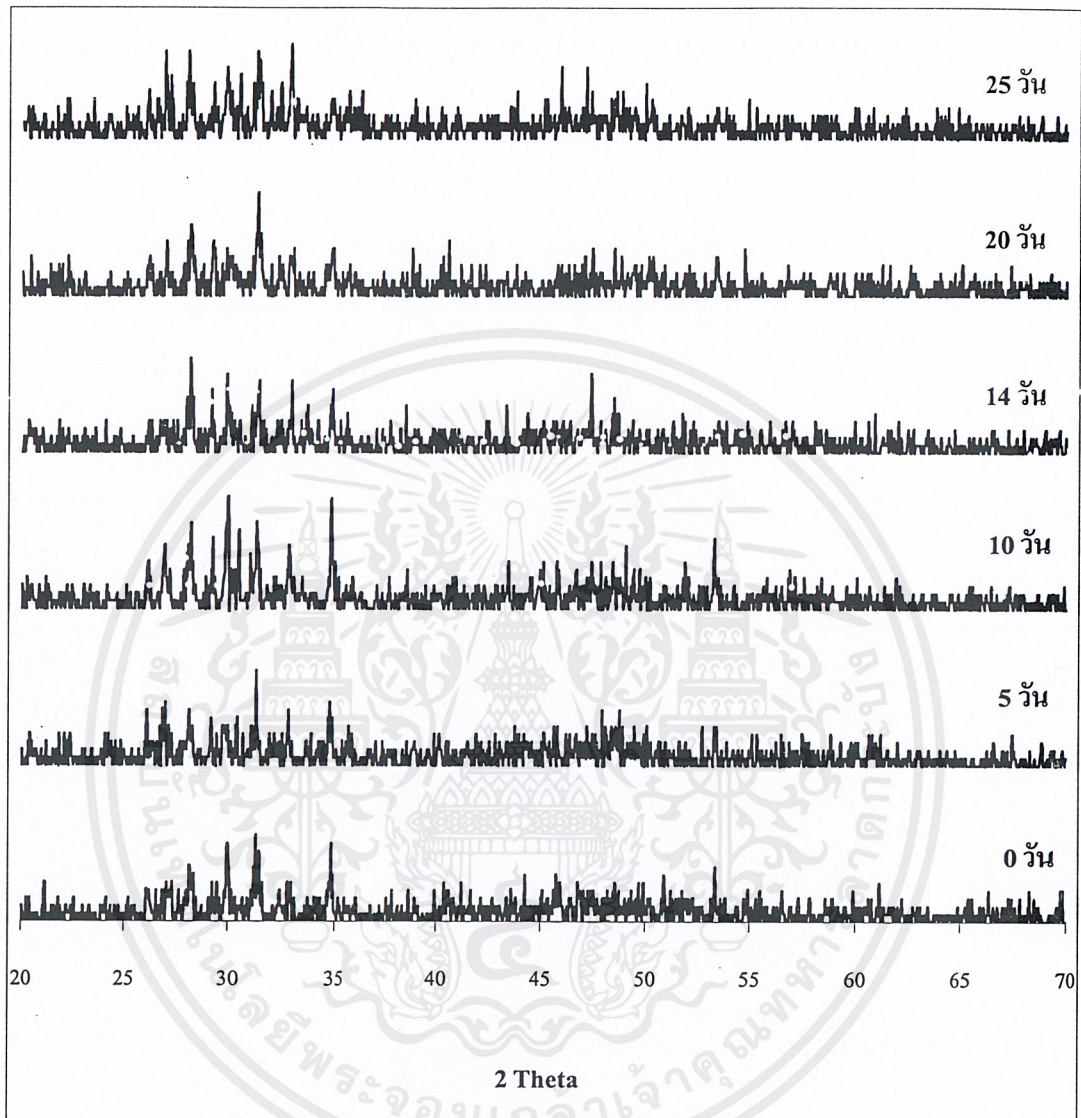
รูป ค-1 ไฮดรอกซีแอปาทาइटที่ใช้กรดฟอสฟอริกเป็นสารตั้งต้น $\text{pH} = 9$ ใช้เวลาตกตะกอน 60 นาที
เคลือบที่ 1000°C ที่ผ่านการทดสอบทางชีวภาพที่เวลาต่างๆ



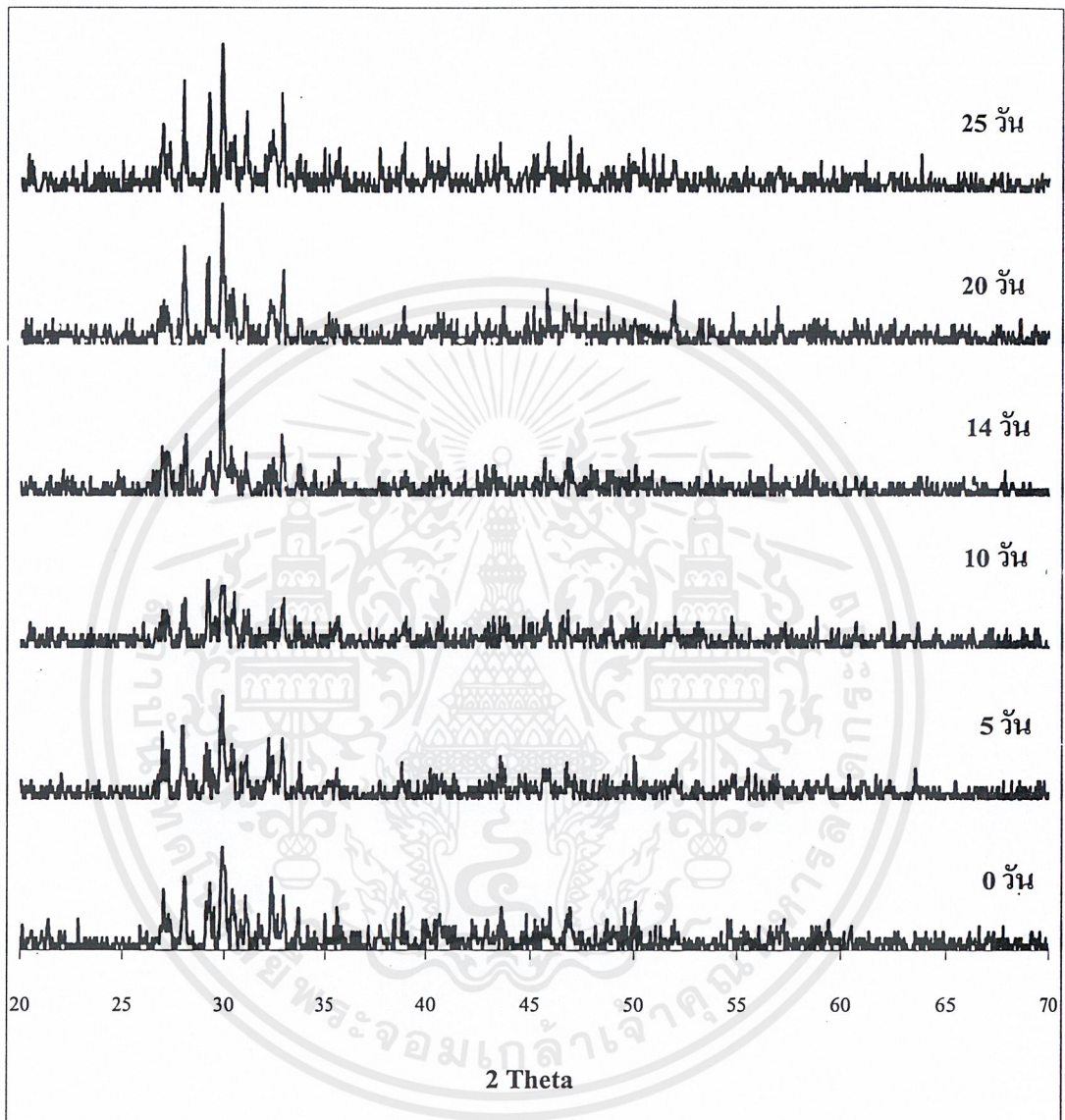
รูป ก-2 ไฮดรอกซีเอปอไทต์ที่ใช้กรดฟอสฟอริกเป็นสารตั้งต้น pH = 9 ใช้เวลาตกตะกอน 60 นาที แคลไซน์ที่ 1100°C ที่ผ่านการทดสอบทางชีวภาพที่เวลาต่างๆ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2. การเปลี่ยนแปลงวิฤภาคของสารหลังจากการแช่ในสารละลายSBF 1.5 เท่า



รูป ก-3 ไฮดรอกซีเอปาทาไมต์ที่ใช้กรดฟอสฟอริกเป็นสารตั้งต้น pH = 9 ใช้เวลาตกตะกอน 60 นาที แคลไซน์ที่ 1100°C ที่ผ่านการทดสอบทางชีวภาพที่เวลาต่างๆ



รูป ก-4 ไฮดรอกซีแอปาทาइटที่ใช้ฟอสฟอรัสเพนทอกไซด์เป็นสารตั้งต้น $\text{pH} = 7$ ใช้เวลาตกตะกอน 30 นาที แคลไซน์ที่ 950°C ที่ผ่านการทดสอบทางชีวภาพที่เวลาต่างๆ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Pattern : 15-094

Radiation = 1.540598

Quality : Calculated

Ca ₅ (PO ₄) ₃ OH		Hydroxylapatite, syn / Calcium Phosphate Hydroxide																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																												
<p>Lattice : Monoclinic S.G. : P21/b (14) a = 9.42140 b = 18.84280 c = 6.88140 a/b = 0.50000 c/b = 0.36520</p>		<p>Mol. weight = 502.32 Volume [CD] = 1057.96 Dx = 3.154 Gamma = 120.00 Z = 4 I/Cor = 0.52</p>																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																												
<p>ICSD COLLECTION CODE : 034457 TEMPERATURE FACTOR : ATF ADDITIONAL PATTERN : See PDF 9-432.</p>																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																														
<p>*Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997) primary reference : *Science, volume 180, page 1055, (1973) : Elliot, J.C., Macrie, P.E., Young, R.A.</p>																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																														
<p>Radiation : CuKα1 Lambda : 1.540598</p>	<p>Filter : Not specified d-sp : Calculated spacings</p>	<table border="1"> <thead> <tr> <th>2th</th> <th>I</th> <th>h</th> <th>k</th> <th>l</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>10.835</td><td>17</td><td>1</td><td>0</td><td>0</td></tr> <tr><td>*10.835</td><td>17</td><td>0</td><td>2</td><td>0</td></tr> <tr><td>13.956</td><td><1</td><td>0</td><td>1</td><td>1</td></tr> <tr><td>15.936</td><td><1</td><td>-1</td><td>1</td><td>1</td></tr> <tr><td>16.841</td><td>5</td><td>1</td><td>0</td><td>1</td></tr> <tr><td>*16.841</td><td>5</td><td>0</td><td>2</td><td>1</td></tr> <tr><td>18.823</td><td>2</td><td>-1</td><td>4</td><td>0</td></tr> <tr><td>*18.823</td><td>2</td><td>-2</td><td>2</td><td>0</td></tr> <tr><td>19.310</td><td><1</td><td>-1</td><td>3</td><td>1</td></tr> <tr><td>*19.310</td><td><1</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td></tr> <tr><td>20.799</td><td><1</td><td>0</td><td>3</td><td>1</td></tr> <tr><td>21.768</td><td>6</td><td>0</td><td>4</td><td>0</td></tr> <tr><td>*21.768</td><td>6</td><td>2</td><td>0</td><td>0</td></tr> <tr><td>22.859</td><td>6</td><td>-2</td><td>2</td><td>1</td></tr> <tr><td>*22.859</td><td>6</td><td>-1</td><td>4</td><td>1</td></tr> <tr><td>23.508</td><td><1</td><td>-2</td><td>3</td><td>1</td></tr> <tr><td>*23.508</td><td><1</td><td>-2</td><td>1</td><td>1</td></tr> <tr><td>25.360</td><td>2</td><td>2</td><td>0</td><td>1</td></tr> <tr><td>*25.360</td><td>2</td><td>0</td><td>4</td><td>1</td></tr> <tr><td>25.874</td><td>36</td><td>0</td><td>0</td><td>2</td></tr> <tr><td>26.453</td><td>1</td><td>0</td><td>1</td><td>2</td></tr> <tr><td>27.093</td><td>-1</td><td>-1</td><td>5</td><td>1</td></tr> <tr><td>*27.093</td><td><1</td><td>1</td><td>3</td><td>2</td></tr> <tr><td>27.577</td><td><1</td><td>1</td><td>1</td><td>2</td></tr> <tr><td>28.124</td><td>9</td><td>-1</td><td>2</td><td>2</td></tr> <tr><td>*28.124</td><td>9</td><td>1</td><td>0</td><td>2</td></tr> <tr><td>28.929</td><td>17</td><td>-3</td><td>4</td><td>0</td></tr> <tr><td>*28.929</td><td>17</td><td>2</td><td>2</td><td>0</td></tr> <tr><td>29.708</td><td><1</td><td>-1</td><td>3</td><td>2</td></tr> <tr><td>*29.708</td><td><1</td><td>1</td><td>1</td><td>2</td></tr> <tr><td>30.285</td><td><1</td><td>0</td><td>5</td><td>1</td></tr> <tr><td>*30.285</td><td><1</td><td>0</td><td>3</td><td>2</td></tr> <tr><td>30.723</td><td><1</td><td>0</td><td>3</td><td>2</td></tr> <tr><td>31.771</td><td>100</td><td>2</td><td>2</td><td>1</td></tr> <tr><td>*31.771</td><td>100</td><td>2</td><td>2</td><td>1</td></tr> <tr><td>32.191</td><td>53</td><td>-2</td><td>2</td><td>2</td></tr> <tr><td>*32.191</td><td>53</td><td>-1</td><td>4</td><td>2</td></tr> <tr><td>32.906</td><td>61</td><td>-3</td><td>6</td><td>0</td></tr> <tr><td>*32.906</td><td>61</td><td>3</td><td>0</td><td>0</td></tr> <tr><td>34.060</td><td>21</td><td>-2</td><td>4</td><td>2</td></tr> <tr><td>*34.060</td><td>21</td><td>0</td><td>0</td><td>2</td></tr> <tr><td>35.462</td><td>4</td><td>-3</td><td>6</td><td>1</td></tr> <tr><td>*35.462</td><td>4</td><td>3</td><td>0</td><td>1</td></tr> <tr><td>35.896</td><td><1</td><td>-2</td><td>3</td><td>1</td></tr> <tr><td>*35.896</td><td><1</td><td>-2</td><td>3</td><td>1</td></tr> <tr><td>36.277</td><td>1</td><td>-2</td><td>5</td><td>2</td></tr> <tr><td>*36.277</td><td>1</td><td>2</td><td>1</td><td>2</td></tr> <tr><td>36.761</td><td><1</td><td>-1</td><td>7</td><td>1</td></tr> <tr><td>*36.761</td><td><1</td><td>1</td><td>5</td><td>1</td></tr> <tr><td>37.969</td><td><1</td><td>0</td><td>5</td><td>2</td></tr> <tr><td>*37.969</td><td><1</td><td>-2</td><td>8</td><td>0</td></tr> <tr><td>38.179</td><td><1</td><td>-2</td><td>4</td><td>0</td></tr> <tr><td>*38.179</td><td><1</td><td>-4</td><td>4</td><td>0</td></tr> <tr><td>38.336</td><td><1</td><td>-3</td><td>7</td><td>1</td></tr> <tr><td>*38.336</td><td><1</td><td>3</td><td>1</td><td>1</td></tr> <tr><td>38.792</td><td><1</td><td>-3</td><td>3</td><td>2</td></tr> <tr><td>*38.792</td><td><1</td><td>-3</td><td>4</td><td>2</td></tr> <tr><td>39.197</td><td>5</td><td>-1</td><td>6</td><td>2</td></tr> <tr><td>*39.197</td><td>5</td><td>-1</td><td>8</td><td>0</td></tr> <tr><td>39.802</td><td>21</td><td>-4</td><td>2</td><td>0</td></tr> <tr><td>*39.802</td><td>21</td><td>-4</td><td>2</td><td>0</td></tr> <tr><td>40.445</td><td>2</td><td>2</td><td>4</td><td>1</td></tr> <tr><td>*40.445</td><td>2</td><td>2</td><td>4</td><td>1</td></tr> <tr><td>40.832</td><td><1</td><td>-1</td><td>2</td><td>3</td></tr> <tr><td>*40.832</td><td><1</td><td>0</td><td>2</td><td>3</td></tr> <tr><td>41.995</td><td>6</td><td>-4</td><td>2</td><td>1</td></tr> <tr><td>*41.995</td><td>6</td><td>1</td><td>6</td><td>1</td></tr> <tr><td>42.326</td><td>1</td><td>3</td><td>0</td><td>2</td></tr> <tr><td>*42.326</td><td>1</td><td>0</td><td>6</td><td>2</td></tr> <tr><td>42.748</td><td><1</td><td>2</td><td>3</td><td>2</td></tr> <tr><td>*42.748</td><td><1</td><td>0</td><td>3</td><td>3</td></tr> <tr><td>43.452</td><td><1</td><td>-1</td><td>7</td><td>2</td></tr> <tr><td>*43.452</td><td><1</td><td>-1</td><td>7</td><td>2</td></tr> <tr><td>43.865</td><td>5</td><td>-2</td><td>2</td><td>3</td></tr> <tr><td>*43.865</td><td>5</td><td>-1</td><td>4</td><td>3</td></tr> <tr><td>44.375</td><td>1</td><td>-4</td><td>8</td><td>0</td></tr> <tr><td>*44.375</td><td>1</td><td>0</td><td>8</td><td>0</td></tr> <tr><td>44.917</td><td><1</td><td>-3</td><td>7</td><td>2</td></tr> <tr><td>*44.917</td><td><1</td><td>3</td><td>1</td><td>2</td></tr> <tr><td>45.320</td><td>4</td><td>-2</td><td>4</td><td>3</td></tr> <tr><td>*45.320</td><td>4</td><td>0</td><td>4</td><td>3</td></tr> <tr><td>46.038</td><td><1</td><td>-3</td><td>9</td><td>1</td></tr> <tr><td>*46.038</td><td><1</td><td>3</td><td>3</td><td>1</td></tr> <tr><td>46.387</td><td>1</td><td>1</td><td>3</td><td>3</td></tr> <tr><td>*46.387</td><td>1</td><td>-4</td><td>8</td><td>1</td></tr> <tr><td>46.698</td><td>29</td><td>-2</td><td>8</td><td>2</td></tr> <tr><td>*46.698</td><td>29</td><td>2</td><td>4</td><td>2</td></tr> <tr><td>47.441</td><td><1</td><td>1</td><td>7</td><td>1</td></tr> <tr><td>*47.441</td><td><1</td><td>-1</td><td>9</td><td>1</td></tr> <tr><td>48.086</td><td>12</td><td>-3</td><td>8</td><td>2</td></tr> <tr><td>*48.086</td><td>12</td><td>1</td><td>4</td><td>2</td></tr> <tr><td>48.601</td><td>4</td><td>-5</td><td>4</td><td>0</td></tr> <tr><td>*48.601</td><td>4</td><td>2</td><td>6</td><td>0</td></tr> <tr><td>49.483</td><td>31</td><td>-1</td><td>6</td><td>3</td></tr> <tr><td>*49.483</td><td>31</td><td>-3</td><td>4</td><td>3</td></tr> <tr><td>50.156</td><td>1</td><td>-5</td><td>5</td><td>1</td></tr> <tr><td>*50.156</td><td>1</td><td>-5</td><td>10</td><td>1</td></tr> <tr><td>50.488</td><td>16</td><td>3</td><td>4</td><td>1</td></tr> <tr><td>*50.488</td><td>16</td><td>3</td><td>4</td><td>1</td></tr> <tr><td>51.270</td><td>12</td><td>1</td><td>2</td><td>0</td></tr> <tr><td>*51.270</td><td>12</td><td>-5</td><td>8</td><td>0</td></tr> <tr><td>51.474</td><td>6</td><td>-5</td><td>7</td><td>1</td></tr> <tr><td>*51.474</td><td>6</td><td>-5</td><td>3</td><td>1</td></tr> <tr><td>51.757</td><td><1</td><td>-3</td><td>9</td><td>2</td></tr> <tr><td>*51.757</td><td><1</td><td>3</td><td>3</td><td>2</td></tr> <tr><td>52.082</td><td>12</td><td>-4</td><td>8</td><td>2</td></tr> <tr><td>*52.082</td><td>12</td><td>4</td><td>0</td><td>2</td></tr> <tr><td>53.200</td><td>14</td><td>0</td><td>0</td><td>4</td></tr> <tr><td>*53.200</td><td>14</td><td>0</td><td>0</td><td>4</td></tr> <tr><td>54.150</td><td><1</td><td>-1</td><td>1</td><td>4</td></tr> <tr><td>*54.150</td><td><1</td><td>1</td><td>0</td><td>4</td></tr> <tr><td>54.465</td><td>1</td><td>0</td><td>2</td><td>4</td></tr> <tr><td>*54.465</td><td>1</td><td>0</td><td>2</td><td>4</td></tr> <tr><td>54.940</td><td><1</td><td>-4</td><td>9</td><td>2</td></tr> <tr><td>*54.940</td><td><1</td><td>4</td><td>1</td><td>2</td></tr> <tr><td>55.292</td><td><1</td><td>-5</td><td>1</td><td>1</td></tr> <tr><td>*55.292</td><td><1</td><td>3</td><td>5</td><td>1</td></tr> </tbody> </table>	2th	I	h	k	l	10.835	17	1	0	0	*10.835	17	0	2	0	13.956	<1	0	1	1	15.936	<1	-1	1	1	16.841	5	1	0	1	*16.841	5	0	2	1	18.823	2	-1	4	0	*18.823	2	-2	2	0	19.310	<1	-1	3	1	*19.310	<1	1	1	1	20.799	<1	0	3	1	21.768	6	0	4	0	*21.768	6	2	0	0	22.859	6	-2	2	1	*22.859	6	-1	4	1	23.508	<1	-2	3	1	*23.508	<1	-2	1	1	25.360	2	2	0	1	*25.360	2	0	4	1	25.874	36	0	0	2	26.453	1	0	1	2	27.093	-1	-1	5	1	*27.093	<1	1	3	2	27.577	<1	1	1	2	28.124	9	-1	2	2	*28.124	9	1	0	2	28.929	17	-3	4	0	*28.929	17	2	2	0	29.708	<1	-1	3	2	*29.708	<1	1	1	2	30.285	<1	0	5	1	*30.285	<1	0	3	2	30.723	<1	0	3	2	31.771	100	2	2	1	*31.771	100	2	2	1	32.191	53	-2	2	2	*32.191	53	-1	4	2	32.906	61	-3	6	0	*32.906	61	3	0	0	34.060	21	-2	4	2	*34.060	21	0	0	2	35.462	4	-3	6	1	*35.462	4	3	0	1	35.896	<1	-2	3	1	*35.896	<1	-2	3	1	36.277	1	-2	5	2	*36.277	1	2	1	2	36.761	<1	-1	7	1	*36.761	<1	1	5	1	37.969	<1	0	5	2	*37.969	<1	-2	8	0	38.179	<1	-2	4	0	*38.179	<1	-4	4	0	38.336	<1	-3	7	1	*38.336	<1	3	1	1	38.792	<1	-3	3	2	*38.792	<1	-3	4	2	39.197	5	-1	6	2	*39.197	5	-1	8	0	39.802	21	-4	2	0	*39.802	21	-4	2	0	40.445	2	2	4	1	*40.445	2	2	4	1	40.832	<1	-1	2	3	*40.832	<1	0	2	3	41.995	6	-4	2	1	*41.995	6	1	6	1	42.326	1	3	0	2	*42.326	1	0	6	2	42.748	<1	2	3	2	*42.748	<1	0	3	3	43.452	<1	-1	7	2	*43.452	<1	-1	7	2	43.865	5	-2	2	3	*43.865	5	-1	4	3	44.375	1	-4	8	0	*44.375	1	0	8	0	44.917	<1	-3	7	2	*44.917	<1	3	1	2	45.320	4	-2	4	3	*45.320	4	0	4	3	46.038	<1	-3	9	1	*46.038	<1	3	3	1	46.387	1	1	3	3	*46.387	1	-4	8	1	46.698	29	-2	8	2	*46.698	29	2	4	2	47.441	<1	1	7	1	*47.441	<1	-1	9	1	48.086	12	-3	8	2	*48.086	12	1	4	2	48.601	4	-5	4	0	*48.601	4	2	6	0	49.483	31	-1	6	3	*49.483	31	-3	4	3	50.156	1	-5	5	1	*50.156	1	-5	10	1	50.488	16	3	4	1	*50.488	16	3	4	1	51.270	12	1	2	0	*51.270	12	-5	8	0	51.474	6	-5	7	1	*51.474	6	-5	3	1	51.757	<1	-3	9	2	*51.757	<1	3	3	2	52.082	12	-4	8	2	*52.082	12	4	0	2	53.200	14	0	0	4	*53.200	14	0	0	4	54.150	<1	-1	1	4	*54.150	<1	1	0	4	54.465	1	0	2	4	*54.465	1	0	2	4	54.940	<1	-4	9	2	*54.940	<1	4	1	2	55.292	<1	-5	1	1	*55.292	<1	3	5	1	<table border="1"> <thead> <tr> <th>2th</th> <th>I</th> <th>h</th> <th>k</th> <th>l</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>55.401</td><td><1</td><td>-1</td><td>3</td><td>4</td></tr> <tr><td>*55.401</td><td><1</td><td>1</td><td>1</td><td>4</td></tr> <tr><td>55.871</td><td>6</td><td>-2</td><td>10</td><td>2</td></tr> <tr><td>*55.871</td><td>6</td><td>3</td><td>4</td><td>2</td></tr> <tr><td>56.019</td><td>3</td><td>0</td><td>3</td><td>4</td></tr> <tr><td>*56.019</td><td>3</td><td>5</td><td>0</td><td>0</td></tr> <tr><td>56.334</td><td><1</td><td>0</td><td>10</td><td>0</td></tr> <tr><td>*56.334</td><td><1</td><td>-5</td><td>7</td><td>2</td></tr> <tr><td>56.791</td><td><1</td><td>-5</td><td>3</td><td>2</td></tr> <tr><td>*56.791</td><td><1</td><td>-2</td><td>2</td><td>4</td></tr> <tr><td>56.938</td><td><1</td><td>-1</td><td>4</td><td>4</td></tr> <tr><td>*56.938</td><td><1</td><td>1</td><td>6</td><td>3</td></tr> <tr><td>57.132</td><td>4</td><td>-3</td><td>8</td><td>3</td></tr> <tr><td>*57.132</td><td>4</td><td>3</td><td>3</td><td>3</td></tr> <tr><td>57.242</td><td>2</td><td>-2</td><td>3</td><td>4</td></tr> <tr><td>*57.242</td><td>2</td><td>-2</td><td>1</td><td>4</td></tr> <tr><td>58.043</td><td>2</td><td>5</td><td>0</td><td>1</td></tr> <tr><td>*58.043</td><td>2</td><td>0</td><td>10</td><td>1</td></tr> <tr><td>58.148</td><td>1</td><td>-2</td><td>4</td><td>4</td></tr> <tr><td>*58.148</td><td>1</td><td>0</td><td>4</td><td>4</td></tr> <tr><td>58.304</td><td>1</td><td>-1</td><td>10</td><td>2</td></tr> <tr><td>*58.304</td><td>1</td><td>4</td><td>2</td><td>2</td></tr> <tr><td>58.755</td><td>1</td><td>3</td><td>6</td><td>0</td></tr> <tr><td>*58.755</td><td>1</td><td>-6</td><td>6</td><td>0</td></tr> <tr><td>58.941</td><td><1</td><td>1</td><td>9</td><td>1</td></tr> <tr><td>*58.941</td><td><1</td><td>-1</td><td>11</td><td>1</td></tr> <tr><td>59.639</td><td><1</td><td>2</td><td>1</td><td>4</td></tr> <tr><td>*59.639</td><td><1</td><td>-2</td><td>5</td><td>4</td></tr> <tr><td>59.942</td><td>4</td><td>-6</td><td>4</td><td>0</td></tr> <tr><td>*59.942</td><td>4</td><td>2</td><td>8</td><td>0</td></tr> <tr><td>60.420</td><td>3</td><td>-6</td><td>6</td><td>1</td></tr> <tr><td>*60.420</td><td>3</td><td>3</td><td>6</td><td>1</td></tr> <tr><td>60.968</td><td><1</td><td>-2</td><td>11</td><td>2</td></tr> <tr><td>*60.968</td><td><1</td><td>2</td><td>7</td><td>2</td></tr> <tr><td>61.297</td><td><1</td><td>-5</td><td>11</td><td>1</td></tr> <tr><td>*61.297</td><td><1</td><td>5</td><td>1</td><td>1</td></tr> <tr><td>61.588</td><td>3</td><td>2</td><td>8</td><td>1</td></tr> <tr><td>*61.588</td><td>3</td><td>-6</td><td>4</td><td>1</td></tr> <tr><td>61.690</td><td>5</td><td>-3</td><td>2</td><td>4</td></tr> <tr><td>*61.690</td><td>5</td><td>-2</td><td>6</td><td>4</td></tr> <tr><td>62.129</td><td><1</td><td>-4</td><td>11</td><td>2</td></tr> <tr><td>*62.129</td><td><1</td><td>4</td><td>5</td><td>4</td></tr> <tr><td>62.557</td><td><1</td><td>-3</td><td>1</td><td>4</td></tr> <tr><td>*62.557</td><td><1</td><td>3</td><td>1</td><td>4</td></tr> <tr><td>62.993</td><td>8</td><td>5</td><td>0</td><td>2</td></tr> <tr><td>*62.993</td><td>8</td><td>0</td><td>10</td><td>2</td></tr> <tr><td>63.424</td><td>2</td><td>-1</td><td>12</td><td>2</td></tr> <tr><td>*63.424</td><td>2</td><td>5</td><td>2</td><td>0</td></tr> <tr><td>63.986</td><td>7</td><td>-3</td><td>6</td><td>4</td></tr> <tr><td>*63.986</td><td>7</td><td>0</td><td>6</td><td>4</td></tr> <tr><td>64.167</td><td>9</td><td>-2</td><td>10</td><td>3</td></tr> <tr><td>*64.167</td><td>9</td><td>3</td><td>4</td><td>3</td></tr> <tr><td>65.018</td><td>7</td><td>-6</td><td>10</td><td>1</td></tr> <tr><td>*65.018</td><td>7</td><td>5</td><td>10</td><td>1</td></tr> <tr><td>65.263</td><td>4</td><td>-3</td><td>12</td><td>2</td></tr> <tr><td>*65.263</td><td>4</td><td>3</td><td>6</td><td>2</td></tr> <tr><td>65.958</td><td><1</td><td>-3</td><td>7</td><td>4</td></tr> <tr><td>*65.958</td><td><1</td><td>3</td><td>1</td><td>4</td></tr> <tr><td>66.104</td><td><1</td><td>-5</td><td>11</td><td>2</td></tr> <tr><td>*66.104</td><td><1</td><td>5</td><td>1</td><td>2</td></tr> <tr><td>66.415</td><td>3</td><td>-4</td><td>10</td><td>3</td></tr> <tr><td>*66.415</td><td>3</td><td>4</td><td>5</td><td>1</td></tr> <tr><td>67.349</td><td><1</td><td>-4</td><td>4</td><td>4</td></tr> <tr><td>*67.349</td><td><1</td><td>-2</td><td>8</td><td>4</td></tr> <tr><td>67.529</td><td><1</td><td>-6</td><td>11</td><td>1</td></tr> <tr><td>*67.529</td><td><1</td><td>-2</td><td>13</td><td>1</td></tr> <tr><td>67.626</td><td><1</td><td>-4</td><td>5</td><td>4</td></tr> <tr><td>*67.626</td><td><1</td><td>0</td><td>7</td><td>4</td></tr> <tr><td>67.769</td><td><1</td><td>-5</td><td>3</td><td>2</td></tr> <tr><td>*67.769</td><td><1</td><td>-6</td><td>9</td><td>2</td></tr> <tr><td>68.451</td><td><1</td><td>-4</td><td>6</td><td>4</td></tr> <tr><td>*68.451</td><td><1</td><td>-1</td><td>6</td><td>4</td></tr> <tr><td>69.007</td><td><1</td><td>-6</td><td>12</td><td>0</td></tr> <tr><td>*69.007</td><td><1</td><td>0</td><td>12</td><td>0</td></tr> <tr><td>69.166</td><td><1</td><td>-1</td><td>2</td><td>5</td></tr> <tr><td>*69.166</td><td><1</td><td>-5</td><td>13</td><td>1</td></tr> <tr><td>69.687</td><td>2</td><td>-6</td><td>10</td><td>2</td></tr> <tr><td>*69.687</td><td>2</td><td>5</td><td>2</td><td>2</td></tr> <tr><td>69.818</td><td>1</td><td>-4</td><td>1</td><td>4</td></tr> <tr><td>*69.818</td><td>1</td><td>-4</td><td>7</td><td>4</td></tr> <tr><td>70.097</td><td><1</td><td>-3</td><td>14</td><td>0</td></tr> <tr><td>*70.097</td><td><1</td><td>4</td><td>6</td><td>0</td></tr> <tr><td>70.502</td><td><1</td><td>3</td><td>7</td><td>2</td></tr> <tr><td>*70.502</td><td><1</td><td>0</td><td>12</td><td>1</td></tr> <tr><td>70.804</td><td><1</td><td>-5</td><td>10</td><td>3</td></tr> <tr><td>*70.804</td><td><1</td><td>-4</td><td>13</td><td>2</td></tr> <tr><td>71.043</td><td><1</td><td>-4</td><td>5</td><td>2</td></tr> <tr><td>*71.043</td><td><1</td><td>4</td><td>5</td><td>2</td></tr> </tbody> </table>	2th	I	h	k	l	55.401	<1	-1	3	4	*55.401	<1	1	1	4	55.871	6	-2	10	2	*55.871	6	3	4	2	56.019	3	0	3	4	*56.019	3	5	0	0	56.334	<1	0	10	0	*56.334	<1	-5	7	2	56.791	<1	-5	3	2	*56.791	<1	-2	2	4	56.938	<1	-1	4	4	*56.938	<1	1	6	3	57.132	4	-3	8	3	*57.132	4	3	3	3	57.242	2	-2	3	4	*57.242	2	-2	1	4	58.043	2	5	0	1	*58.043	2	0	10	1	58.148	1	-2	4	4	*58.148	1	0	4	4	58.304	1	-1	10	2	*58.304	1	4	2	2	58.755	1	3	6	0	*58.755	1	-6	6	0	58.941	<1	1	9	1	*58.941	<1	-1	11	1	59.639	<1	2	1	4	*59.639	<1	-2	5	4	59.942	4	-6	4	0	*59.942	4	2	8	0	60.420	3	-6	6	1	*60.420	3	3	6	1	60.968	<1	-2	11	2	*60.968	<1	2	7	2	61.297	<1	-5	11	1	*61.297	<1	5	1	1	61.588	3	2	8	1	*61.588	3	-6	4	1	61.690	5	-3	2	4	*61.690	5	-2	6	4	62.129	<1	-4	11	2	*62.129	<1	4	5	4	62.557	<1	-3	1	4	*62.557	<1	3	1	4	62.993	8	5	0	2	*62.993	8	0	10	2	63.424	2	-1	12	2	*63.424	2	5	2	0	63.986	7	-3	6	4	*63.986	7	0	6	4	64.167	9	-2	10	3	*64.167	9	3	4	3	65.018	7	-6	10	1	*65.018	7	5	10	1	65.263	4	-3	12	2	*65.263	4	3	6	2	65.958	<1	-3	7	4	*65.958	<1	3	1	4	66.104	<1	-5	11	2	*66.104	<1	5	1	2	66.415	3	-4	10	3	*66.415	3	4	5	1	67.349	<1	-4	4	4	*67.349	<1	-2	8	4	67.529	<1	-6	11	1	*67.529	<1	-2	13	1	67.626	<1	-4	5	4	*67.626	<1	0	7	4	67.769	<1	-5	3	2	*67.769	<1	-6	9	2	68.451	<1	-4	6	4	*68.451	<1	-1	6	4	69.007	<1	-6	12	0	*69.007	<1	0	12	0	69.166	<1	-1	2	5	*69.166	<1	-5	13	1	69.687	2	-6	10	2	*69.687	2	5	2	2	69.818	1	-4	1	4	*69.818	1	-4	7	4	70.097	<1	-3	14	0	*70.097	<1	4	6	0	70.502	<1	3	7	2	*70.502	<1	0	12	1	70.804	<1	-5	10	3	*70.804	<1	-4	13	2	71.043	<1	-4	5	2	*71.043	<1	4	5	2
2th	I	h	k	l																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
10.835	17	1	0	0																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
*10.835	17	0	2	0																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
13.956	<1	0	1	1																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
15.936	<1	-1	1	1																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
16.841	5	1	0	1																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
*16.841	5	0	2	1																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
18.823	2	-1	4	0																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
*18.823	2	-2	2	0																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
19.310	<1	-1	3	1																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
*19.310	<1	1	1	1																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
20.799	<1	0	3	1																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
21.768	6	0	4	0																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
*21.768	6	2	0	0																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
22.859	6	-2	2	1																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
*22.859	6	-1	4	1																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
23.508	<1	-2	3	1																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
*23.508	<1	-2	1	1																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
25.360	2	2	0	1																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
*25.360	2	0	4	1																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
25.874	36	0	0	2																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
26.453	1	0	1	2																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
27.093	-1	-1	5	1																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
*27.093	<1	1	3	2																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
27.577	<1	1	1	2																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
28.124	9	-1	2	2																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
*28.124	9	1	0	2																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
28.929	17	-3	4	0																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
*28.929	17	2	2	0																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
29.708	<1	-1	3	2																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
*29.708	<1	1	1	2																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
30.285	<1	0	5	1																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
*30.285	<1	0	3	2																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
30.723	<1	0	3	2																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
31.771	100	2	2	1																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
*31.771	100	2	2	1																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
32.191	53	-2	2	2																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
*32.191	53	-1	4	2																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
32.906	61	-3	6	0																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
*32.906	61	3	0	0																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
34.060	21	-2	4	2																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
*34.060	21	0	0	2																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
35.462	4	-3	6	1																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
*35.462	4	3	0	1																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
35.896	<1	-2	3	1																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
*35.896	<1	-2	3	1																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
36.277	1	-2	5	2																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
*36.277	1	2	1	2																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
36.761	<1	-1	7	1																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
*36.761	<1	1	5	1																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
37.969	<1	0	5	2																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
*37.969	<1	-2	8	0																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
38.179	<1	-2	4	0																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
*38.179	<1	-4	4	0																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
38.336	<1	-3	7	1																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
*38.336	<1	3	1	1																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
38.792	<1	-3	3	2																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
*38.792	<1	-3	4	2																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
39.197	5	-1	6	2																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
*39.197	5	-1	8	0																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
39.802	21	-4	2	0																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
*39.802	21	-4	2	0																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
40.445	2	2	4	1																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
*40.445	2	2	4	1																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
40.832	<1	-1	2	3																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
*40.832	<1	0	2	3																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
41.995	6	-4	2	1																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
*41.995	6	1	6	1																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
42.326	1	3	0	2																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
*42.326	1	0	6	2																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
42.748	<1	2	3	2																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
*42.748	<1	0	3	3																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
43.452	<1	-1	7	2																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
*43.452	<1	-1	7	2																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
43.865	5	-2	2	3																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
*43.865	5	-1	4	3																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
44.375	1	-4	8	0																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
*44.375	1	0	8	0																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
44.917	<1	-3	7	2																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
*44.917	<1	3	1	2																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
45.320	4	-2	4	3																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
*45.320	4	0	4	3																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
46.038	<1	-3	9	1																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
*46.038	<1	3	3	1																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
46.387	1	1	3	3																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
*46.387	1	-4	8	1																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
46.698	29	-2	8	2																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
*46.698	29	2	4	2																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
47.441	<1	1	7	1																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
*47.441	<1	-1	9	1																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
48.086	12	-3	8	2																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
*48.086	12	1	4	2																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
48.601	4	-5	4	0																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
*48.601	4	2	6	0																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
49.483	31	-1	6	3																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
*49.483	31	-3	4	3																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
50.156	1	-5	5	1																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
*50.156	1	-5	10	1																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
50.488	16	3	4	1																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
*50.488	16	3	4	1																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
51.270	12	1	2	0																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
*51.270	12	-5	8	0																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
51.474	6	-5	7	1																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
*51.474	6	-5	3	1																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
51.757	<1	-3	9	2																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
*51.757	<1	3	3	2																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
52.082	12	-4	8	2																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
*52.082	12	4	0	2																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
53.200	14	0	0	4																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
*53.200	14	0	0	4																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
54.150	<1	-1	1	4																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
*54.150	<1	1	0	4																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
54.465	1	0	2	4																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
*54.465	1	0	2	4																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
54.940	<1	-4	9	2																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
*54.940	<1	4	1	2																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
55.292	<1	-5	1	1																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
*55.292	<1	3	5	1																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
2th	I	h	k	l																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
55.401	<1	-1	3	4																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
*55.401	<1	1	1	4																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
55.871	6	-2	10	2																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
*55.871	6	3	4	2																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
56.019	3	0	3	4																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
*56.019	3	5	0	0																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
56.334	<1	0	10	0																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
*56.334	<1	-5	7	2																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
56.791	<1	-5	3	2																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
*56.791	<1	-2	2	4																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
56.938	<1	-1	4	4																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
*56.938	<1	1	6	3																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
57.132	4	-3	8	3																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
*57.132	4	3	3	3																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
57.242	2	-2	3	4																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
*57.242	2	-2	1	4																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
58.043	2	5	0	1																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
*58.043	2	0	10	1																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
58.148	1	-2	4	4																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
*58.148	1	0	4	4																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
58.304	1	-1	10	2																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
*58.304	1	4	2	2																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
58.755	1	3	6	0																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
*58.755	1	-6	6	0																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
58.941	<1	1	9	1																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
*58.941	<1	-1	11	1																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
59.639	<1	2	1	4																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
*59.639	<1	-2	5	4																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
59.942	4	-6	4	0																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
*59.942	4	2	8	0																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
60.420	3	-6	6	1																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
*60.420	3	3	6	1																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
60.968	<1	-2	11	2																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
*60.968	<1	2	7	2																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
61.297	<1	-5	11	1																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
*61.297	<1	5	1	1																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
61.588	3	2	8	1																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
*61.588	3	-6	4	1																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
61.690	5	-3	2	4																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
*61.690	5	-2	6	4																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
62.129	<1	-4	11	2																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
*62.129	<1	4	5	4																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
62.557	<1	-3	1	4																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
*62.557	<1	3	1	4																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
62.993	8	5	0	2																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
*62.993	8	0	10	2																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
63.424	2	-1	12	2																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
*63.424	2	5	2	0																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
63.986	7	-3	6	4																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
*63.986	7	0	6	4																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
64.167	9	-2	10	3																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
*64.167	9	3	4	3																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
65.018	7	-6	10	1																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
*65.018	7	5	10	1																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
65.263	4	-3	12	2																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
*65.263	4	3	6	2																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
65.958	<1	-3	7	4																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
*65.958	<1	3	1	4																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
66.104	<1	-5	11	2																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
*66.104	<1	5	1	2																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
66.415	3	-4	10	3																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
*66.415	3	4	5	1																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
67.349	<1	-4	4	4																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
*67.349	<1	-2	8	4																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
67.529	<1	-6	11	1																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
*67.529	<1	-2	13	1																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
67.626	<1	-4	5	4																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
*67.626	<1	0	7	4																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
67.769	<1	-5	3	2																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
*67.769	<1	-6	9	2																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
68.451	<1	-4	6	4																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
*68.451	<1	-1	6	4																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
69.007	<1	-6	12	0																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
*69.007	<1	0	12	0																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
69.166	<1	-1	2	5																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
*69.166	<1	-5	13	1																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
69.687	2	-6	10	2																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
*69.687	2	5	2	2																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
69.818	1	-4	1	4																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
*69.818	1	-4	7	4																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
70.097	<1	-3	14	0																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
*70.097	<1	4	6	0																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
70.502	<1	3	7	2																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
*70.502	<1	0	12	1																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
70.804	<1	-5	10	3																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
*70.804	<1	-4	13	2																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
71.043	<1	-4	5	2																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
*71.043	<1	4	5	2																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
 ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Pattern : 2-647		Radiation = 1.540598		Quality : Deleted	
Ca ₂ P ₂ O ₇		2th	l	h	k
Calcium Phosphate		14.827	10		
		18.907	10		
		20.447	10		
		21.984	5		
		24.165	5		
		26.997	40		
		27.858	50		
		29.063	50		
Lattice : Not assigned		29.757	100		
S.G. : (0)		30.273	40		
		31.027	40		
		32.173	40		
		32.902	50		
		33.666	10		
		35.165	10		
		35.452	20		
		36.496	3		
		37.604	10		
		38.784	20		
		40.041	10		
		40.606	20		
		42.402	10		
		42.824	10		
		43.473	20		
		44.600	10		
		45.068	10		
		45.790	30		
		46.789	30		
		48.930	10		
		49.498	30		
		50.079	30		
		51.911	30		
		52.230	3		
		53.211	10		
		53.547	10		
		54.936	20		
		55.660	10		
		56.783	10		
		57.168	20		
		57.559	10		
		58.357	20		
		58.765	20		
		59.599	20		
		60.459	20		
		60.899	20		
		62.260	20		
		62.728	20		
		63.204	10		
		63.687	20		
		64.179	10		
		64.678	10		
		55.703	10		
		66.229	20		
		67.307	10		
		67.861	10		
		68.425	10		
		33.583	10		
		70.178	10		
GENERAL COMMENTS : Form I.					
GENERAL COMMENTS : High temperature form (chilled from 750 C).					
GENERAL COMMENTS : Forms irreversibly from Ca ₂ P ₂ O ₇ - II at 700-750 C.					
ADDITIONAL DIFFRACTION LINE(S) : Plus 24 lines.					
OPTICAL DATA : A=1.585, Q=1.604					
MELTING POINT : 1300 oeg.					
DELETED AND REJECTED BY : Deleted. Seems to be a poor unindexed pattern of the beta form.					
*Private Communication, primary reference : Monsanto Chemical Company, St. Louis, Missouri, USA.					
*National Research Council Bulletin, optical data : Data on Chemicals for Ceramic Use, 107.					
Radiation : CuKα	Filter : Beta				
Lambda : 1.54100	d-sp : Not given				

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Pattern : 3-713

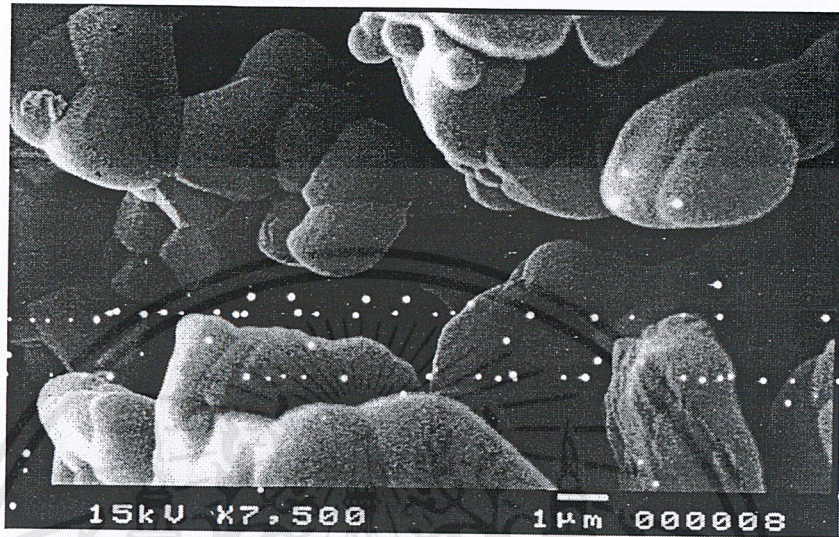
Radiation = 1.540598

Quality : Deleted

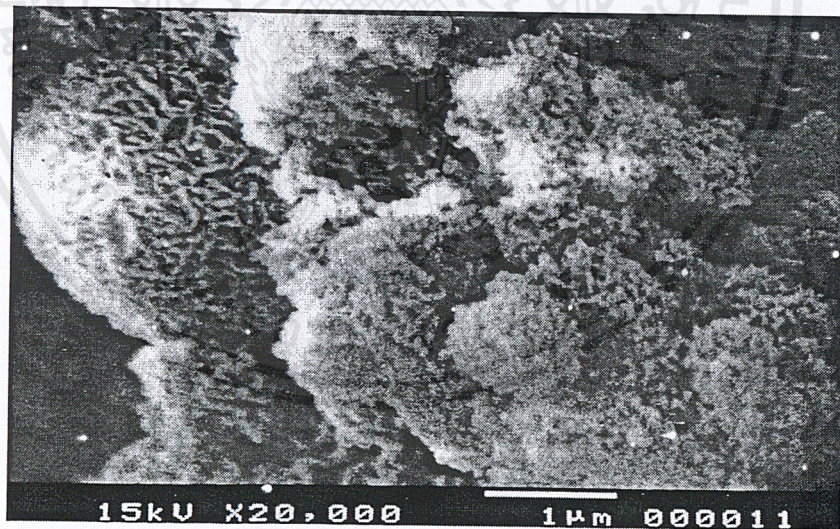
Ca ₃ (PO ₄) ₂		2th	l	h	k	l
Whitlockite / Calcium Phosphate		13.957	30			
		15.672	20			
		17.306	50			
		22.206	30			
		25.208	20			
		26.111	30			
		26.832	10			
		28.127	70			
		29.961	10			
		31.362	100			
		32.655	10			
		34.743	70			
		41.989	10			
		43.917	10			
		45.068	10			
		45.790	10			
		47.306	50			
		48.376	30			
		48.930	30			
		50.674	20			
		51.911	30			
		53.547	50			
		54.233	30			
		54.936	30			
		57.168	20			
		57.955	30			
		60.026	50			
		64.179	30			
		65.186	30			
		66.763	10			
		77.549	10			
		85.017	10			
		87.889	20			
		94.381	20			
Lattice : Not assigned S.G. : (65535)		Mol. weight = 310.18				
		Dm = 3.120				
DELETED AND REJECTED BY : Delete: Post parcel of February 2, 1958. MELTING POINT : 1670 COLOR : Colorless SAMPLE SOURCE OR LOCALITY : Specimen from Clifford Frondal, Dept. of Min., Howard Univ. OPTICAL DATA : A=1.626, B=1.629, Sign=-						
*Private Communication, primary reference : Allis-Chalmers Mfg. Co.						
Radiation : FeKα1		Filter : Not specified				
Lambda : 1.93597		d-sp : Not given				

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
 ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก จ
โครงสร้างจุลภาคก่อนและหลังการแช่ใน
สารละลาย SBF

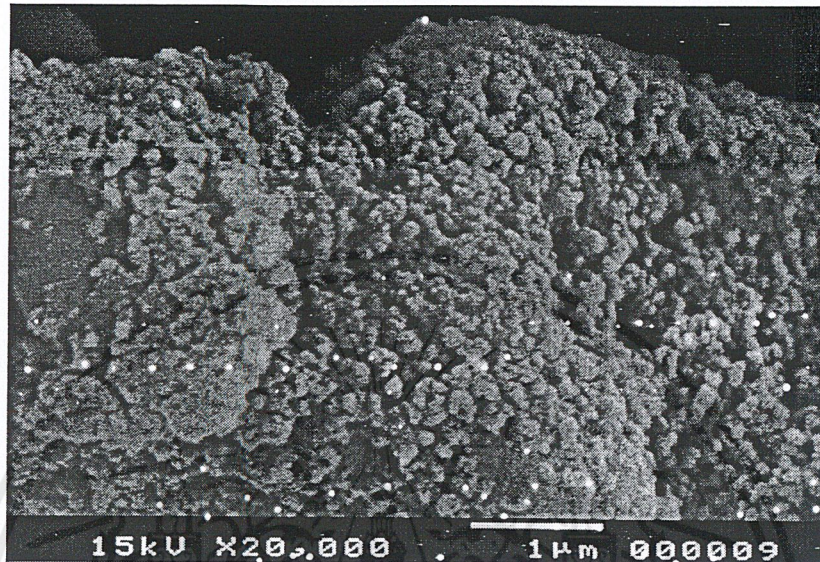


รูปที่ จ-1 สารที่สังเคราะห์ได้ก่อนแช่สารละลาย SBF



รูปที่ จ-2 สารที่สังเคราะห์ได้หลังแช่สารละลาย SBF

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ จ-3 สารที่สังเคราะห์ได้หลังแช่สารละลาย SBF

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้