

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ВОЗМОЖНОСТИ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМЕ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ С РАЗЛИЧНЫМ ИСХОДНЫМ СООТНОШЕНИЕМ Ca/P

А. П. Солоненко, О. А. Голованова

*Омский государственный университет им. Ф. М. Достоевского, г. Омск,
anna.petrovna@bk.ru*

Разнообразие известных фосфатов кальция (ФК) и биологическая роль некоторых из них обуславливает постоянный интерес к данной группе минералов. Так, изучаются процессы и способы получения соединений кальция и фосфора из природных ископаемых, пути их оптимизации, а также возможности применения солей в различных областях деятельности человека. Однако, наибольшее внимание ученых (особенно в последние десятилетия) привлечено к изучению механизмов биоминералообразования, биоактивности таких важных представителей данной группы веществ, как гидроксилapatит ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, ГА), октакальция фосфат ($\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, ОКФ), брушит ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), трикальция фосфат ($\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, ТКФ), а также к определению условий, поиску и разработке методов получения материалов на их основе для восстановления поврежденных участков твердых тканей человека.

Наиболее часто используемыми способами получения ортофосфатов кальция являются методы, основанные на их кристаллизации из водных растворов. Для понимания процессов, связанных с фазовыми и химическими превращениями исследуемых солей в водных средах, и управления ими с целью получения материалов с контролируемыми / заданными свойствами важным является детальное исследование физико-химической сущности данных процессов, выявление закономерностей, определение доминирующих параметров среды (кислотности, состава, температуры, присутствия примесей и др.). По нашему мнению, весьма эффективными в этом отношении являются методы физико-химического моделирования и расчеты термодинамических характеристик протекающих процессов.

Цель работы – исследование термодинамических закономерностей кристаллизации ортофосфатов кальция в системе $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при варьировании концентраций компонентов для подбора и обоснования условий получения малорастворимых соединений.

Условия расчета. В качестве систем для изучения закономерностей кристаллизации выбраны водные растворы, в которых величину Ca/P варьировали в диапазоне 1.00–2.00. При $\text{Ca/P} = 1.00$ содержание нитрата кальция и гидрофосфата аммония изменяли от 10 до 200 ммоль/л. В случае, когда $\text{Ca/P} = 1.33\text{--}2.00$, концентрация $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ была выбрана равной 20 ммоль/л (и постоянной во всех сериях расчетов), а содержание $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ определялось как $C_{\text{Ca}(\text{NO}_3)_2} = C_{(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4} \cdot \text{Ca/P}$. Величину pH меняли в пределах от 0 до 14 с шагом в 0.1. При этом учитывали ступенчатый гидролиз фосфат-ионов в растворе. Расчет коэффициентов активности ионов проводили по уравнению Девиса.

Для определения возможности и условий осаждения $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ использовали значения термодинамических произведений растворимости (pK_s°), соответствующие данным справочной литературы [Лурье, 1989] и базы констант нестойкости комплексов *SC-database* [SCQUERY Version 1.37 (1993)].

Теоретическое определение возможности и условий осаждения названных малорастворимых соединений проводилось на основании данных расчетов значений индексов пересыщения (SI) системы по каждому из веществ, изменению свободной энергии Гиббса (ΔG) при переходе системы от пересыщенного состояния к равновесию, кон-

станте равновесия реакций (K), идущих при постоянном давлении [Mullin, 1993; Koutsopoulos, Dalas, 2000; Васильев, 2003].

При расчетах для случая $Ca/P = 1.00$ установлено, что в исследуемых системах термодинамически возможна кристаллизация следующих соединений: $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$; $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$; $Ca_8H_2(PO_4)_6 \cdot 5H_2O$, β - $Ca_3(PO_4)_2$ и $Ca(OH)_2$ (для них $K_s' > K_s^\circ$). Однако, условия, при которых становится возможным осаждение той или иной твердой фазы, различны в зависимости от исходных концентраций ионов.

Оценка величины пересыщения исследуемых систем относительно малорастворимых соединений кальция (по значениям SI , ΔG) показала, что в области низких концентраций ионов Ca^{2+} и HPO_4^{2-} ($C < 50$ ммоль/л) система пересыщена только относительно ГА и, начиная с $pH = 5.0$ возможна его кристаллизация из раствора. При $C = 50$ ммоль/л и $pH = 4.8$ среда насыщена одновременно относительно двух фосфатов кальция: кислого – $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ и основного – $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, в данных условиях вероятно осаждение смеси солей. Дальнейшее повышение содержания осадкообразующих ионов в растворе приводит к увеличению значения pH начала осаждения ГА и расширению области термодинамической устойчивости брусита. При этом возникают условия, в которых возможно образование только двухводного гидрофосфата кальция как наиболее стабильной фазы (рис. 1, область I).

При $pH > 6.0$ наибольшую степень пересыщения, а, следовательно, и вероятность осаждения, имеет ГА. Возрастание кислотности среды сопровождается увеличением значения SI и $|\Delta G|$ основного фосфата кальция, которые достигают максимума при $pH \sim 11$.

Пересыщение по $Ca_8H_2(PO_4)_6 \cdot 5H_2O$ и β - $Ca_3(PO_4)_2$ в слабокислой и нейтральной средах (вплоть до $pH \leq 8$) оказывается более низким по сравнению с таковыми для $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ и $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, что указывает на метастабильное состояние ТКФ и ОКФ в процессе кристаллизации и низкую вероятность их осаждения, даже в смеси с фосфатами кальция другого стехиометрического состава. При $pH > 8$ исследуемые фосфаты кальция можно ранжировать следующим образом: $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 > \beta$ - $Ca_3(PO_4)_2 > Ca_8H_2(PO_4)_6 \cdot 5H_2O > CaHPO_4 \cdot 2H_2O$. Таким образом, во всем диапазоне pH при $Ca/P = 1.00$ ОКФ, ТКФ – метастабильные фазы по отношению к ГА и бруситу.

При повышении соотношения концентраций ионов кальция и фосфата в растворах ($Ca/P = 1.33-2.00$) не наблюдается изменения состава и количества фаз, относительно которых среда находится в пересыщенном состоянии. Диаграммы кристаллизации всех малорастворимых ФК, осаждение которых возможно в изучаемых системах ($CaHPO_4 \cdot 2H_2O$; $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$; $Ca_8H_2(PO_4)_6 \cdot 5H_2O$, β - $Ca_3(PO_4)_2$ и $Ca(OH)_2$), практически инвариантны к изменению параметра Ca/P в растворе.

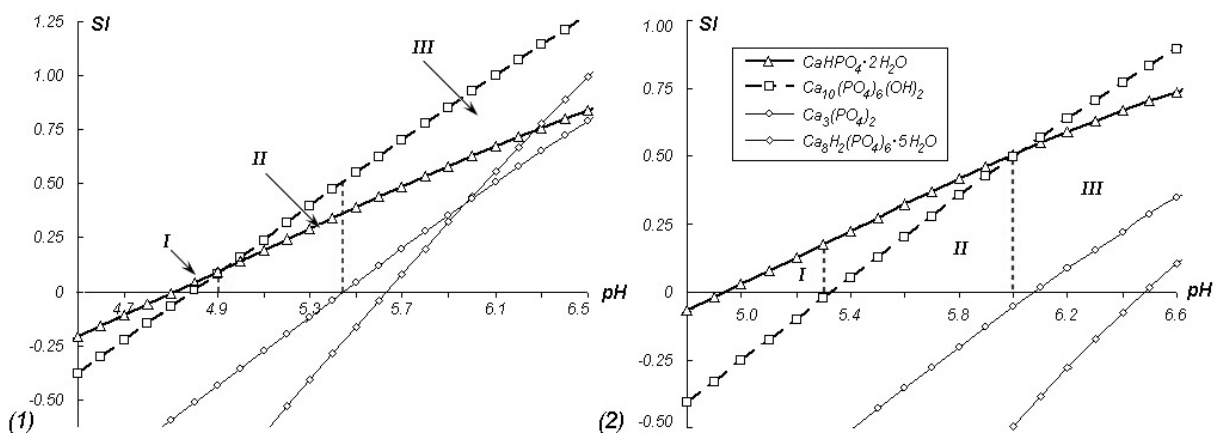
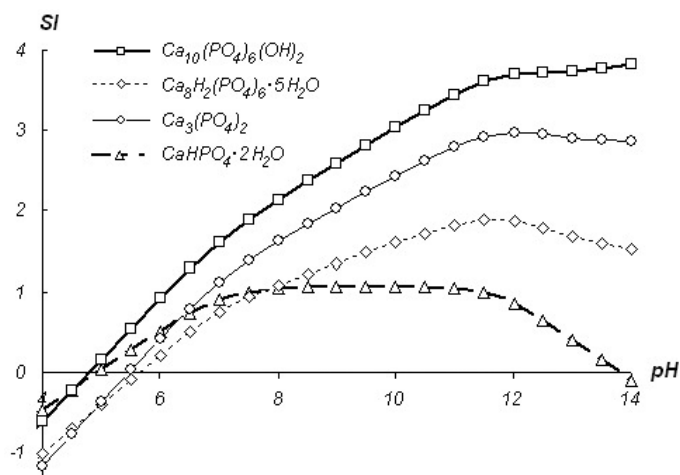


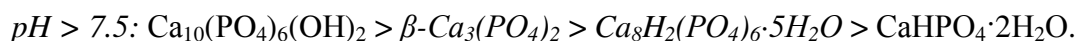
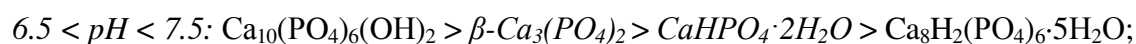
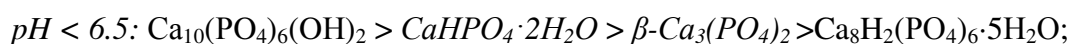
Рис. 1. Зависимости индексов пересыщения малорастворимых фосфатов кальция от pH среды (концентрации Ca^{2+} и HPO_4^{2-} в системе (1) – 50 ммоль/л, (2) – 200 ммоль/л)

* Области термодинамической устойчивости: I – брусита, II – брусита и апатита (кристаллизуется брусит), III – апатита, брусита, а также ОКФ и ТКФ (кристаллизуется апатит).

Рис. 2. Зависимости индексов пересыщения малорастворимых фосфатов кальция от рН среды ($Ca/P = 1.67$).



Наибольшее влияние на порядок и глубину протекания реакции осаждения оказывает кислотность среды. Во всем интервале значений соотношений Ca/P (от 1.33 до 2.00) и рН наибольшими значениями SI и $|\Delta G|$ характеризуется ГА. Его образование термодинамически возможно, начиная с рН = 4.8. Далее по убыванию абсолютных величин SI и ΔG в зависимости от рН среды исследуемые фосфаты кальция образуют следующие ряды (рис. 2):



Изменение кислотности среды приводит к изменению относительных концентраций четырех полиморфных форм ортофосфорной кислоты и, следовательно, химического состава и количества ФК, которые формируются в результате прямого осаждения [Dorozhkin, 2007]. Так, при подкислении системы возрастает вероятность образования брушита, при подщелачивании – ГА, а также ТКФ и ОКФ.

Таким образом, по результатам термодинамического моделирования равновесий в системе $Ca(NO_3)_2 - (NH_4)_2HPO_4 - H_2O$ при варьировании исходных концентраций компонентов установлено:

1) в изучаемых системах ($Ca/P = 1.00-2.00$) термодинамически возможна кристаллизация $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$, $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, $Ca_8H_2(PO_4)_6 \cdot 5H_2O$, $\beta-Ca_3(PO_4)_2$ и $Ca(OH)_2$;

2) в системах, для которых $Ca/P = 1.00$ и $C(Ca^{2+}) = C(HPO_4^{2-}) = 10-200$ ммоль/л, наиболее вероятно осаждение двух фосфатов кальция:

- при рН ~ 4.7÷6.0 и $C \geq 50$ ммоль/л – брушита,
- при рН > 6.0 и $C < 50$ ммоль/л – гидроксилapatита;
- в пограничной области возможна совместная кристаллизация $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ и $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$.

3) при $Ca/P = 1.33-2.00$ возможность фазообразования в системе $Ca(NO_3)_2 - (NH_4)_2HPO_4 - H_2O$, природа кристаллизующихся соединений кальция, их устойчивость, порядок, а также глубина протекания реакции осаждения определяется главным образом величиной кислотности среды, при этом в интервале рН = 4.8–14 наиболее вероятно осаждение гидроксилapatита;

4) брушит, трикальция фосфат и октакальция фосфат – метастабильные фазы, области их гомогенной устойчивости отсутствуют (при $Ca/P = 1.33-2.00$);

5) совместное осаждение брушита и гидроксилapatита (последний – преобладающий компонент в образующейся смеси) термодинамически вероятно в узкой области слабокислых значений рН (около 5.0) при $Ca/P = 1.33-2.00$.

НИР выполнена в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы (ГК № 14.740.11.0548-0723).

Литература

- Васильев В. П.* Аналитическая химия. Книга 1. Титриметрические и гравиметрические методы анализа. М.: Дрофа, 2003. 368 с.
- Лурье Ю. Ю.* Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1989. 448 с.
- Dorozhkin S. V.* Calcium orthophosphates // *J. Mater. Sci.* 2007. V. 42. P. 1061–1095.
- Koutsopoulos S., Dalas E.* The effect of acidic amino acids on hydroxyapatite crystallization // *Journal of Crystal Growth.* 2000. V. 217. P. 410–415.
- Mullin J. W.* In: *Crystallization*, 3rd Ed. Butterworth-Heinemann. Oxford, 1993. P. 118–122.