

ИЗУЧЕНИЕ СИСТЕМЫ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 - \text{NH}_4\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$ И КРИСТАЛЛИЗУЮЩЕЙСЯ МИНЕРАЛЬНОЙ ФАЗЫ

М. В. Фильченко¹, А. П. Солоненко¹, Н. Н. Леонова², К. С. Буяльская²,
Г. Г. Савельева², О. А. Голованова¹

¹ – Омский государственный университет им. Ф. М. Достоевского, г. Омск,
filchenkomarija@rambler.ru

² – Учреждение Российской академии наук Институт проблем переработки
углеводородов Сибирского отделения РАН, г. Омск

Минеральные образования встречаются в природе повсеместно. Так, в организме человека костная ткань представляет собой уникальный по составу и свойствам минерально-органический композиционный материал на основе карбонатсодержащего нестехиометрического гидроксилapatита $\text{Ca}_{10-x-y/2}(\text{HPO}_4)_2(\text{CO}_3)_y(\text{PO}_4)_{6-x-y}(\text{OH})_{2-x}$ и белка коллагена. С целью имитирования комплексной иерархической структуры костей и зубов проводятся исследования наноструктурированных и нанокристаллических материалов на основе веществ, изначально близких по химическому и фазовому составу к костной ткани, – ортофосфатов кальция. Поэтому эти соединения являются предметом интенсивных исследований в настоящее время.

Условия эксперимента. В условиях *in vitro* была получена серия образцов ортофосфатов кальция различной стехиометрии путем осаждения малорастворимого соединения из системы $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 - \text{NH}_4\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ca}/\text{P} = 1.70$) при варьировании pH в интервале от 5.50 до 13.00 (± 0.05).

Цель исследования – определение зависимости природы, кристаллических характеристик и дисперсности осаждаемой фазы от условий осаждения (pH осаждения).

Результаты определения состава жидкости, отделенной от осадка после 48 часов кристаллизации, свидетельствуют о том, что при росте исходного значения pH среды происходит повышение скорости протекания реакции осаждения, увеличивается масса осадка, содержание в нем кальция и фосфора, наблюдается рост соотношения Ca/P в осадке от $\text{Ca}/\text{P} = 1.00$, характерного для брушита (при pH = 5.50), до максимальной в данных условиях величины $\text{Ca}/\text{P} = 1.70$ при pH = 13.0, что указывает на формирование в последнем случае гидроксилapatита с избытком кальция. Твердая фаза с молярным соотношением $\text{Ca}/\text{P} = 1.67$, характерным для стехиометрического гидроксилapatита, получена при pH = 12.0.

Анализ осадка, полученного осаждением при pH = 5.50, методом РФА показал, что в данных условиях кристаллизуется брушит (рис. 1). При увеличении щелочности среды начинается осаждение более устойчивой и менее растворимой фазы гидроксилapatита. Так, на дифрактограммах твердых фаз (рис. 1), полученных из систем с исходным значением pH = 6.00–8.00, присутствуют пики как брушита, так и гидроксилapatита, что указывает на совместную кристаллизацию в данных условиях двух фосфатов кальция с различной стехиометрией. В условиях, когда pH > 8.00, кристаллизуется только гидроксилapatит, степень кристалличности которого (охарактеризованная качественно по разрешению пиков в области 30–35° 2θ) увеличивается по мере роста pH среды.

Согласно данным анализа дисперсного состава синтетических порошков, для образца (брушита), полученного осаждением при pH = 5.50, кривая распределения частиц по размерам бимодальна, что свидетельствует об образовании в исследуемых условиях кристаллов двух фракций ($r_{\text{max1}} = 8.3$ мкм, $r_{\text{max2}} = 48.8$ мкм). Для всех остальных твердых фаз характерно мономодальное распределение частиц по размерам, при этом значение их среднего диаметра колеблется в интервале от 60 до 130 мкм (рис. 2). В таблице приведены

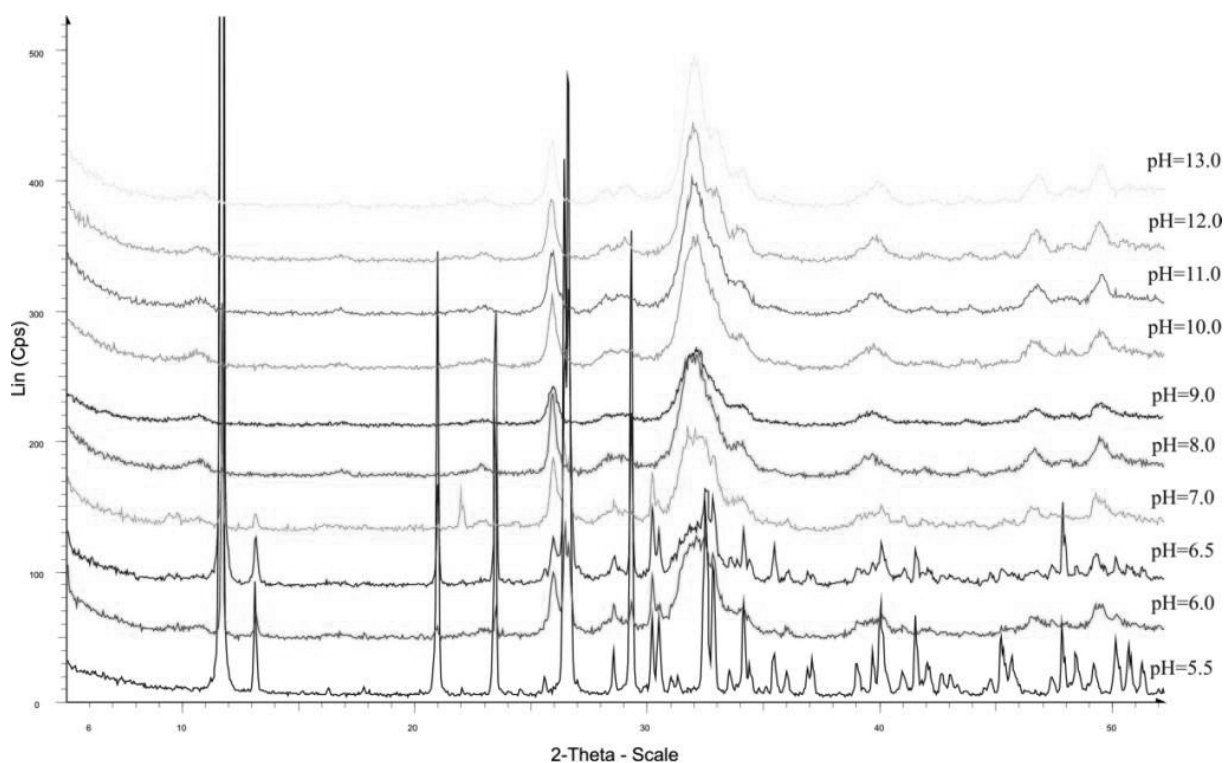


Рис. 1. Дифрактограммы образцов, полученных осаждением при варьировании pH системы $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 - \text{NH}_4\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ca}/\text{P} = 1.70$).

размеры кристаллитов для образцов, представленных только фазой апатита, рассчитанные по дифрактограммам с помощью формулы Селякова-Шеррера. Как видно из данных таблицы, отдельные кристаллиты имеют нанометровые размеры. Большие диаметры частиц, определенные в ходе дисперсионного анализа, свидетельствуют об агрегации отдельных кристаллических образований в структуры более высокого порядка с развитой поверхностью (в том числе, вероятно, и за счет внутренних пор и каналов) ($S_{\text{уд.}}$, табл.).

Таблица

Характеристики твердых фаз, полученных при варьировании pH осаждения

Исходное значение pH среды	$\text{Ca}^{2+}/\text{PO}_4^{3-}$ в осадке	$S_{\text{уд.}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	a, Å	c, Å	Размер кристаллитов, Å	Фазовый состав образца
5.50 ± 0.05	~1.00	4 ± 1	—	—	—	Брушит, монетит
6.00 ± 0.05	1.26	39 ± 2	—	—	—	Брушит, монетит
6.50 ± 0.05	1.34	76 ± 4	—	—	—	Брушит, гидроксилапатит
7.00 ± 0.05	1.40	73 ± 4	—	—	—	Брушит (~5 %), гидроксилапатит (~95 %)
8.00 ± 0.05	1.46	75 ± 4	9.446 ± 0.004	6.867 ± 0.003	~110	Брушит (~5 %), гидроксилапатит (~95 %)
9.00 ± 0.05	1.51	105 ± 5	9.422 ± 0.003	6.868 ± 0.003	~80	Гидроксилапатит (100 %)
10.00 ± 0.05	1.56	107 ± 5	9.410 ± 0.003	6.866 ± 0.003	~100	
11.00 ± 0.05	1.65	120 ± 6	9.708 ± 0.003	6.878 ± 0.003	~110	
12.00 ± 0.05	1.67	130 ± 7	9.406 ± 0.003	6.884 ± 0.002	~130	
13.00 ± 0.05	1.70	130 ± 7	9.395 ± 0.002	6.892 ± 0.002	~130	

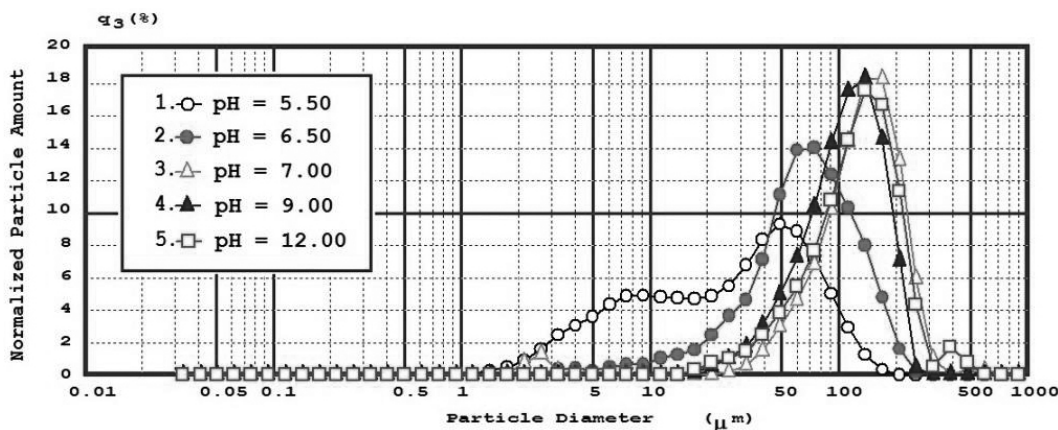


Рис. 2. Распределение частиц синтетических фосфатов кальция по размерам.

Установлено, что все тестовые образцы ортофосфатов кальция имеют схожие кривые растворения, различающиеся значениями максимального pH, которое достигается за время эксперимента, а также скоростью перехода вещества в раствор (рис. 3).

Анализ кинетических кривых показал, что растворение синтетических твердых образцов – многостадийный процесс. На начальной стадии растворения (до 10 минут) зависимость pH и концентрации кальция в растворе от времени ($C(t)$) можно аппроксимировать логарифмической или степенной функцией. С течением времени растворение замедляется, и кинетика подчиняется экспоненциальной зависимости. Экспоненциальная зависимость соответствует кинетике реакции первого порядка, когда скорость изменения количества «активных центров растворения» ($C(t)$) в растворяемом материале пропорциональна их количеству в данный момент: $\frac{dC(t)}{dt} = -kC(t)$, где k не зависит от времени.

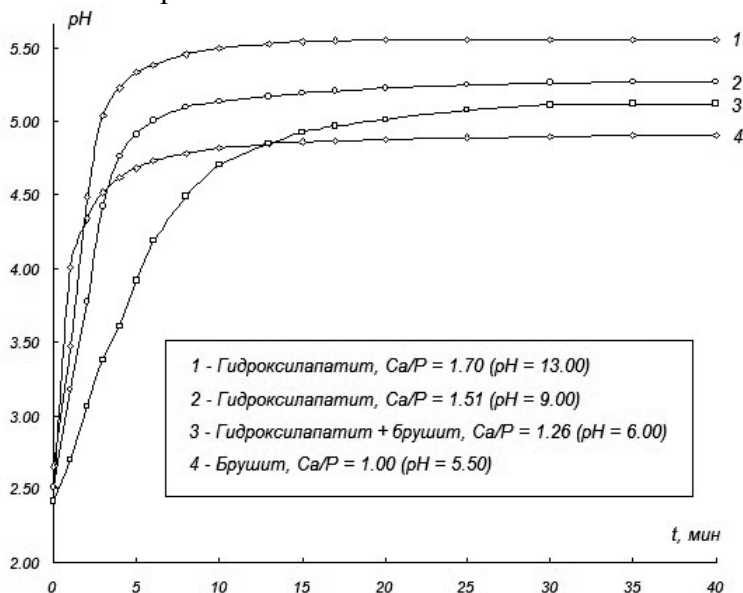


Рис. 3. Кинетические кривые растворения образцов.

Наибольшей скоростью растворения характеризуется брусит. Далее, для смесей брусит – апатит и гидроксилапатита, с увеличением соотношения Ca/P в образце скорость растворения возрастает (об этом свидетельствует меньшее время, за которое происходит наибольшее изменение $pH_{кон}$, рис. 3). Близким значением скорости растворения к данной величине для брусита характеризуется образец основного фосфата кальция, для которого $Ca/P = 1.70$. При этом, отмечен эффект замедленного растворения образцов, представлен-

ных смесью брусита и апатита (рис. 3, кривая 3). Методом ИК-Фурье спектроскопии установлено, что в образцах, состоящих из смеси $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ и $Ca_{10-x}(HPO_4)_x(PO_4)_{6-x}(OH)_{2-x}$, после растворения не содержится брусит (на ИК-спектрах отсутствуют полосы поглощения данного фосфата кальция, рис. 4). Известно также, что частицы с меньшими размерами растворяются быстрее по сравнению с более крупными кристаллами

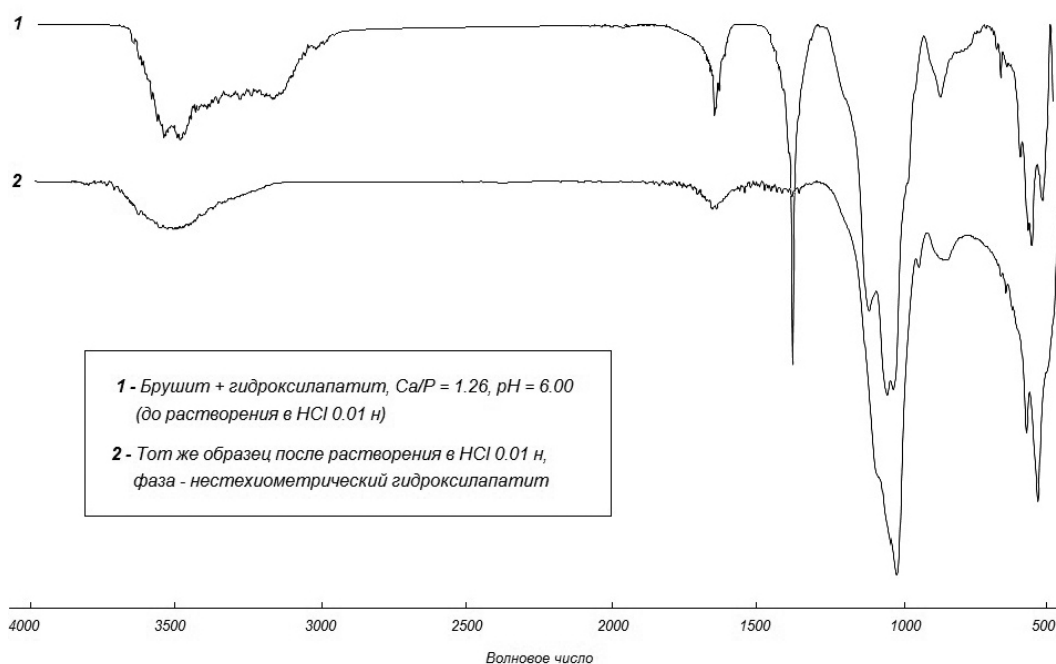


Рис. 4. ИК-спектры образцов до и после растворения в HCl.

того же состава. Установленные закономерности растворения образцов фосфатов кальция хорошо согласуются с данными дисперсионного анализа и $S_{уд}$.

Таким образом, в ходе проведенного исследования установлено, что в интервале pH = 5.50–8.00 происходит изменение фазового состава образцов: $CaHPO_4 \cdot 2H_2O \rightarrow Ca_{10-x}(HPO_4)_x(PO_4)_{6-x} \cdot nH_2O \rightarrow Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$. Варьирование pH кристаллизационной среды позволяет методом осаждения получать гидроксилapatит с различным характером и степенью отклонения от стехиометрии, а также кристаллы брушита или смесь кислого и основного фосфатов кальция с разной морфологией, размерами, величиной удельной поверхности, а также скоростью растворения.

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