

38. Baltrunas G., Valiunas R., Popkirov G. Identification of electrode surface blocking by means of thin-layer cell 1. The model // *Electrochimica Acta*. 2007. V.52. №24. P.7091-7096.

39. Лопаткова Г.Ю. Влияние свойств поверхности ионообменных мембран на их электрохимическое поведение в сверхпредельных токовых режимах: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.05. Краснодар. 2006. 180с.

40. Салдадзе К.М., Копылова-Валова В.Д. Комплексообразующие иониты. М.: Химия. 1980. 336с.

Заболоцкий Виктор Иванович – д.х.н., профессор, заведующий кафедрой физической химии, ГОУ ВПО Кубанский государственный университет, Краснодар, тел. (861)-219-95-73

Бугаков Вячеслав Васильевич – аспирант кафедры физической химии, ГОУ ВПО Кубанский государственный университет, Краснодар

Шарафан Михаил Владимирович – к.х.н., старший научный сотрудник кафедры физической химии, ГОУ ВПО Кубанский государственный университет, Краснодар

Zabolotsky Viktor I. – Dr. Sc. Chem., professor, the chief of physical chemistry department, Kuban state university

Bugakov Vyacheslav V. – postgraduate student of physical chemistry department, Kuban state university, e-mail: vyakl@mail.ru

Sharafan Mikhail V. – C. Sc. Chem., Senior Researcher of physical chemistry department, Kuban state university

УДК 546.41-185

Синтетический гидроксипатит кальция и его природные аналоги

Захаров Н.А., Сенцов М.Ю., Демина Л.И.,
Захарова Т.В., Калинин В.Т.

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва

Поступила в редакцию 2.09.2010 г.

Аннотация

Синтезирован из водного раствора солей кальция и фосфора стехиометрический гидроксипатит кальция $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (ГА). Методами РФА, ИКС, ЭСХА, термического анализа и электронной микроскопии определены характеристики синтетического ГА и его природных аналогов: апатитового концентрата Кольского месторождения (г. Апатиты) и кристаллического апатита Хибинского месторождения. Показано, что, помимо вхождения в кристаллическую структуру апатитов карбонатных ионов CO_3^{2-} , природные апатиты характеризуются присутствием в своем составе дифосфатных групп, кислорода и фтора. Методом ЭСХА в природных апатитах фиксируется наличие незначительных примесей фтора, железа, стронция, натрия и калия. Приведены результаты определения структурных, спектроскопических и термических характеристик синтетического ГА и его природных аналогов. Проведена оценка влияния термической обработки на физико-химические характеристики синтетического и природных апатитов.

Ключевые слова: гидроксипатит, фосфат, рентгенофазовый анализ, колебательная спектроскопия, кристаллическая структура

Stoichiometric calcium hydroxyapatite was synthesized from aqueous solutions of calcium and phosphorus salts. Composition and structure of the HAp and its natural analogues were determined by XRD analysis, FTIR spectroscopy, electron microscopy and thermogravimetric analysis. As was shown, natural apatites are characterized not only by presence of carbonate groups in their structure, but by comprisal of diphosphate groups, oxygen and fluorine. It was determined that there is trace impurity of iron, strontium, sodium and potassium in the natural apatites. In the current paper results of determination of the structural, spectroscopic and thermal characteristics of the HAp and its natural analogues are shown.

Keywords: hydroxyapatite; phosphate; X-ray diffraction analysis; oscillation spectroscopy; crystalline structure

Введение

Природные фосфаты [1-3] являются источниками получения фосфорсодержащих продуктов – фосфорных удобрений, кормовых и технических фосфатов, элементарного фосфора, фосфорорганических соединений и др. Фосфатное вещество природных фосфатов представлено минералами группы апатита, в которой сосредоточено 95 % фосфора природной коры [1]. Основу природных апатитов составляют генетически родственные гидроксиапатит $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (ГА) и фторапатит кальция $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ (ФА). Крупнейшим месторождением апатитов в мире является Хибинское на Кольском полуострове в России, где добывают апатитнефелиновую руду, состоящую из фторапатита и нефелина.

Реальная структура природных апатитов часто бывает осложнена вхождением в кристаллическую решетку фосфатных и углеродных групп, кислорода (O^{2-}) и других примесных элементов. В их состав могут входить редкоземельные, тяжелые металлы и другие токсичные примеси.

Поскольку гидроксиапатит кальция $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ является материалом, обладающим значительным сходством с минеральной составляющей зубной и костной ткани млекопитающих [4], а на его основе возможно получение биосовместимых материалов для костного инжиниринга и имплантологии [5,6], то сравнение основных физико-химических характеристик синтетического ГА и природных апатитов является весьма актуальной задачей.

В настоящей работе сообщается о синтезе стехиометрического ГА из водного раствора, сравнении его состава, кристаллической структуры, спектроскопических и термических характеристик с аналогичными характеристиками природных апатитов: апатитового концентрата Кольского месторождения (г. Апатиты) (АП-1) и кристаллического апатита Хибинского месторождения (АП-2).

Эксперимент

Синтетический ГА получали методом осаждения из системы $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ – $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ – NH_3 – H_2O при 60°C ; соотношение $\text{Ca} / \text{P} = 1,67$. Полученный ГА представлял собой порошок белого цвета, исследуемый образец апатитового концентрата АП-1 представлял собой порошок серого цвета, а хибинский апатит АП-2 – прозрачные кристаллы с зеленоватым оттенком.

Характеризацию образцов проводили методами РФА и ИКС, морфологию поверхности синтетических и природных объектов определяли с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Содержание воды в образцах определяли на основании термогравиметрического анализа (ТГА).

Дифрактометрические характеристики для РФА получали с использованием автоматизированного дифрактометра ДРОН-4 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор, управляющая программа EXPRESS). Для проведения рентгенофазового анализа использовали программы PHAN и PHAN% (модифицированный полнопрофильный анализ, оценка размеров блоков (D_{hkl}) и величин микродеформаций кристаллической решетки). Морфологию поверхности образцов изучали с использованием сканирующего электронного микроскопа CamScanS4. Термогравиметрический анализ образцов проводили с помощью термоанализатора TGA Q500 на воздухе при массе навески 15–30 мг и скорости нагревания $10^\circ\text{C}/\text{мин}$. ИК-спектры диффузного отражения регистрировали в диапазоне $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ с использованием ИК-Фурье спектрометра Nexus (фирмы Nicolet).

Результаты и их обсуждение

Рентгеновские характеристики

Дифрактограммы синтетического ГА и природных апатитов АП-1 и АП-2 (рис. 1) типичны для структуры апатита. Невысокое разрешение линий спектра синтетического ГА говорит о низкой степени его кристалличности. Размер частиц синтезированного ГА (табл. 1) составляет $50\times 26\text{ нм}$ (нанокристаллический ГА). В отличие от синтетического ГА, рентгенограммы природных апатитов АП-1 и АП-2 имеют достаточно четкое разрешение всех отражений, что говорит о высокой степени кристалличности образцов.

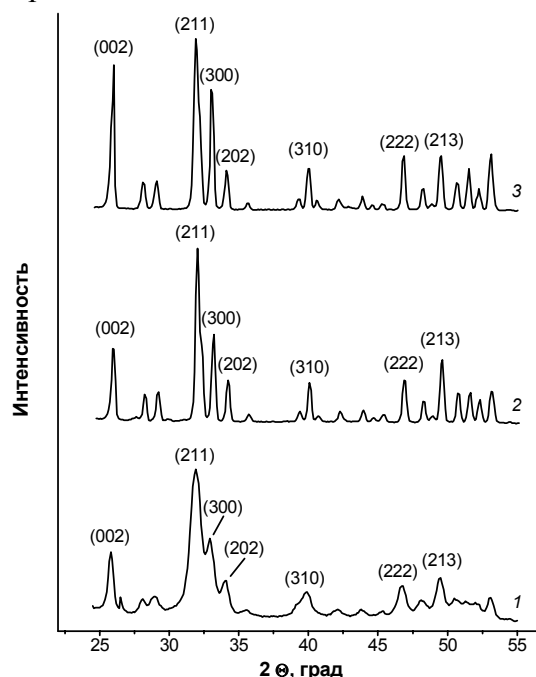


Рис. 1. Рентгенограммы синтетического и природных апатитов:
1 – синтетический стехиометрический ГА; 2 – апатитовый концентрат АП-1;
3 – хибинский кристаллический апатит АП-2

На дифрактограмме синтетического ГА (рис.1, кривая 1) воспроизводятся все линии спектра индивидуального стехиометрического гидроксиапатита. Пики посторонних фаз (CaCO_3 , CaO и $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) отсутствуют, что свидетельствует об образовании в ходе синтеза стехиометрического ГА. Типичные рефлексы на

дифрактограммах природных апатитов и синтетического ГА совпадают. По данным РФА образцы АП-1 и АП-2 можно рассматривать как апатит гексагональной сингонии. Параметры решетки синтетического ГА и природных апатитов (табл. 1) отличаются незначительно.

Таблица 1. Параметры элементарной ячейки и размеры кристаллитов синтетического ГА и его природных аналогов: АП-1 (апатитовый концентрат), АП-2 (хибинский кристаллический апатит)

№ образца	Расшифровка	Параметры решетки		Размеры кристаллитов	
		a, Å	c, Å	C, нм	⊥ C, нм
1	ГА синтетич.	9.4050	6.8914	50	26
2	АП-1	9.3866	6.8966	~ 300	~ 300
3	АП-2	9.3856	6.8939	–	–

Параметры элементарных ячеек всех образцов находятся в удовлетворительном соответствии с данными Международного центра дифракционных стандартов (по данным JCPDS № 9-432: a = 9,418 Å; c = 6,884 Å) [7].

Спектроскопические характеристики

Спектроскопические характеристики синтетического ГА и природных апатитов АП-1 и АП-2 (рис. 2) воспроизводят все характерные линии отражения типичных структурных элементов апатита.

В ИК-спектре синтетического ГА присутствуют полосы, характерные для стехиометрического гидроксиапатита кальция: полоса $\nu(\text{OH})$ при 3570 см^{-1} , полосы валентных колебаний PO_4 групп: 1094 , 1035 и 963 см^{-1} , и деформационных колебаний PO_4 групп: 603 , 565 и 470 см^{-1} . Полосы колебаний карбонатных групп (1448 , 1414 и 878 см^{-1}), частично замещающих PO_4 и OH группы ГА возникают за счет поглощения CO_2 из атмосферы при синтезе. Развитая поверхность нанопорошка ГА способствует сорбции значительного количества воды. Валентные колебания сорбированной и кристаллизационной воды характеризуются в ИК-спектре фоном в области $3500\text{--}3000 \text{ см}^{-1}$. Деформационные колебания H-O-H характеризуются полосой 1671 см^{-1} .

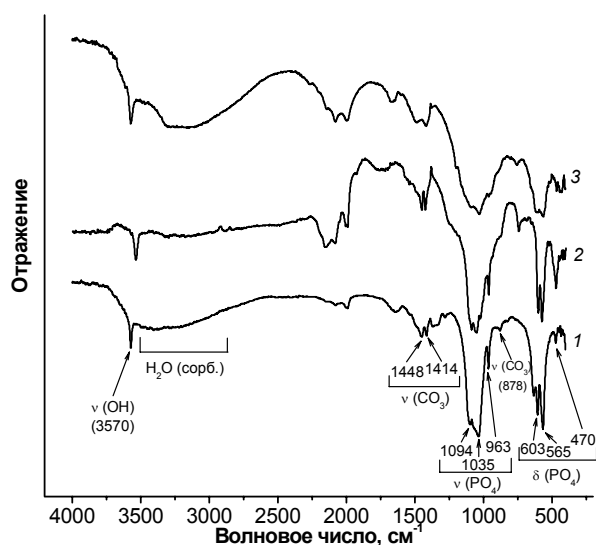


Рис. 2. ИК-спектры отражения синтетического ГА и его природных аналогов: 1 – синтетический ГА; 2 – апатитовый концентрат АП-1; 3 – хибинский кристаллический апатит АП-2

В ИК-спектрах природных апатитов АП-1 и АП-2 наблюдаются полосы, характерные для стехиометрического ГА: полоса $\nu(\text{OH})$ при 3570 см^{-1} для АП-2; триплеты валентных колебаний PO_4 групп при 1090 , 1053 и 965 см^{-1} для обоих природных апатитов; полосы деформационных колебаний фосфатных групп при 602 , 578 и 474 см^{-1} наблюдали для АП-1 и при 607 , 564 и 468 см^{-1} для образца АП-2. Полоса валентных колебаний OH групп в АП-1 немного сдвинута (3538 см^{-1}) относительно аналогичной полосы ГА (3570 см^{-1}). Этот сдвиг может быть обусловлен наличием связей $\text{OH}\cdots\text{F}$ (рис. 3). В ИК-спектрах природных апатитов присутствуют также достаточно интенсивные полосы колебаний CO_3 групп: 1453 и 1427 см^{-1} для АП-1; 1448 и 1416 см^{-1} для АП-2. Кроме того, в ИК-спектрах природных апатитов присутствует интенсивная линия при 746 см^{-1} , относящаяся к симметричным колебаниям мостиков $\text{P}-\text{O}-\text{P}$ в дифосфатах. Это позволяет утверждать, что в обоих образцах природного апатита в небольших количествах присутствует группа $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$.

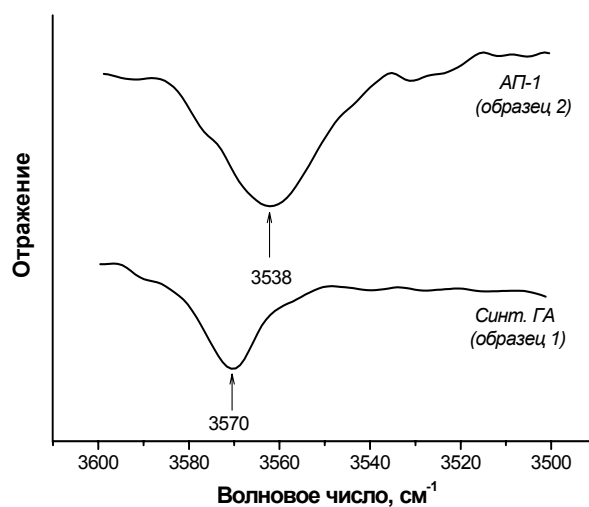


Рис. 3. Смещение полосы валентных колебаний гидроксильных групп OH в ИК-спектрах синтетического ГА (образец 1) и природного (апатитовый концентрат АП-1) (образец 2) апатита

Электронная микроскопия, ЭСХА

В соответствии с данными СЭМ частицы природных апатитов, подвергнутые измельчению для анализа, характеризуются поликристаллами неправильной формы (рис. 4).

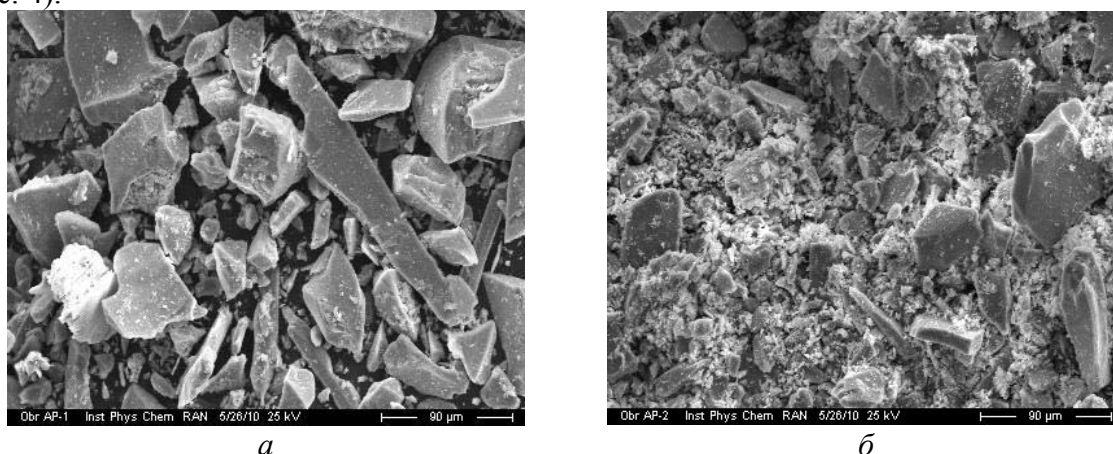


Рис. 4. Сканирующие электронные микрофотографии образцов АП-1 (а) и АП-2 (б)

ЭСХА природных апатитов свидетельствует о наличии в них примесей алюминия, титана, железа, стронция и ряда других элементов (табл. 2).

Таблица 2. Содержание примесных элементов в природных апатитах по данным ЭСХА: АП-1 - апатитовый концентрат; АП-2 – Хибинский кристаллический апатит

Образец	Элемент	% атомн.	Соединение	% вес.	Довер. интервал (\pm % атомн.)
АП-1 (Ca/P = 1,78)	Al	0.51	Al ₂ O ₃	1.01	0.08
	P	15.77	P ₂ O ₃	33.43	0.29
	K	0.08	K ₂ O	0.15	0.09
	Ca	28.08	CaO	60.72	0.51
	Ti	0.22	TiO ₂	0.69	0.14
	Fe	0.34	Fe ₂ O ₃	1.06	0.20
	Sr	0.74	SrO	2.94	1.82
АП-2 (Ca/P = 1,78)	Na	0.39	Na ₂ O	0.47	0.03
	Al	0.44	Al ₂ O ₃	0.87	0.05
	P	15.94	P ₂ O ₃	33.91	0.18
	K	0.09	K ₂ O	0.16	0.05
	Ca	28.41	CaO	61.66	0.32
	Fe	0.07	Fe ₂ O ₃	0.22	0.11
	Sr	0.68	SrO	2.71	1.01

Результаты химического анализа свидетельствуют о том, что соотношение Ca / P для обоих природных апатитов выше (1,78), чем для стехиометрического ГА (1,67), т.е. имеет место дефицит фосфора (групп PO₄³⁻). Компенсация дефицита PO₄³⁻ групп происходит в структуре природных апатитов за счет ионов CO₃²⁻ и O²⁻.

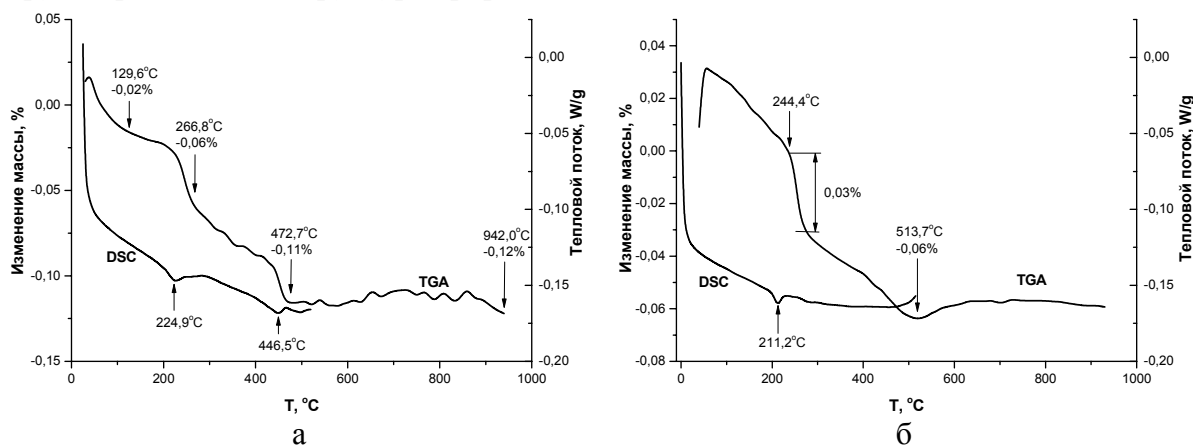


Рис. 5. Кривые ДТА и ДТГ природных апатитов: АП-1 – апатитовый концентрат (а); АП-2 – Хибинский кристаллический апатит (б)

Термические характеристики

В соответствии с данными термического анализа (рис. 5) для природных апатитов АП-1 и АП-2 характерны начальный процесс потери массы в области 70–250°C и типичный эндоэффект при 225 и 211°C (для АП-1 и АП-2, соответственно), что связано с дегидратацией образцов. В области 300–500°C происходит второй этап процесса потери массы, который практически полностью прекращается при $T \geq 600^\circ\text{C}$. Экспериментально установленная потеря массы образцов природных апатитов невелика и составляет 0,12 и 0,06% (для АП-1 и АП-2, соответственно), что

свидетельствует о незначительном содержании сорбированной воды в этих образцах. В то же время, потеря массы для синтетического ГА после его прокаливании на воздухе при 1000°C в течение 1 ч составляет 6,72%, что позволяет описать его состав формулой $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Заключение

Результаты физико-химического анализа синтетического стехиометрического ГА и природных апатитов (АП-1 – апатитового концентрата Кольского месторождения (г. Апатиты) и АП-2 – кристаллического апатита Хибинского месторождения) позволяют сделать следующие основные выводы.

1. Несмотря на существенную разницу в условиях образования синтетического и природного апатитов, кристаллическая структура, как свидетельствуют экспериментальные данные рентгеновского анализа, у них существенным образом не отличается. Все исследованные апатиты индицируются в гексагональной сингонии, что, по-видимому, в значительной степени обусловлено входением в кристаллическую решетку исследованных объектов карбонатных ионов CO_3^{2-} . Можно отметить, что это имеет место как для синтетического нанокристаллического стехиометрического ГА, так и для природных апатитов, содержащих также фтор и примеси различных металлов.

2. Наличие примесных элементов (фтор, металлы) в природных апатитах ощутимо не сказывается на значениях параметров элементарной ячейки гексагональных апатитов. Это обстоятельство может учитываться при прогнозировании характеристик новых материалов на основе соединений со структурой апатита.

3. В условиях синтеза ГА из водных растворов, использованных в описанных экспериментах, возможно получение нанокристаллического ГА с кристаллами удлиненной формы, аналогичного по кристаллографическим и геометрическим характеристикам кристалла апатита неорганической компоненты костной ткани.

4. Колебательная спектроскопия оказывается чувствительным методом исследования особенностей состава и строения соединений со структурой апатита. Данные ИК спектроскопии позволяют, в частности, констатировать присутствие карбонатных групп CO_3^{2-} , дифосфатных групп $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$, кислорода O^{2-} и сорбированной воды в объектах со структурой апатита. Причем результатом исследований на основе подходов ИК спектроскопии может быть не только констатация эффекта присутствия структурных образований определенного типа, но и, при более тщательном подходе, оценка содержания их в исследуемых образцах.

5. Главной и основной отличительной особенностью природных апатитов можно, по-видимому, считать присутствие в них значительного количества разнообразных примесных элементов (Al, K, Na, Ti, Fe, Sr, F и др.), входящих в них в условиях рудообразования. Кроме того, в отличие от стехиометрического ГА с соотношением $\text{Ca} / \text{P} = 1,67$, для природных апатитов характерны в обоих исследованных случаях (АП-1, АП-2) значения соотношения $\text{Ca} / \text{P} = 1,78$. Это свидетельствует об устойчивости структуры апатита к вариации содержания составляющих ее компонентов. Факт подобной устойчивости структурного типа может быть использован при поиске новых материалов на основе апатитов с регулируемыми структурными характеристиками и свойствами.

6. Апатитовый концентрат АП-1 содержит определенное количество фтора и может рассматриваться как изоструктурный ГА фторапатит состава $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$.

$^{x}F_x$. Присутствие фтора в апатите АП-1 индицируется, в частности, смещением полосы валентных колебаний гидроксильных групп ОН⁻ в область меньших, по сравнению со стехиометрическим ГА, волновых чисел в ИК-спектрах АП-1.

7. И наконец, полученные результаты могут явиться составляющим элементом аналитического подхода к изучению влияния условий получения и состава на физико-химические характеристики материалов, включая биосовместимые, со структурой апатита.

Авторы благодарны чл.-корр. РАН А.И. Николаеву и профессору П.Б. Громову за любезно предоставленные для исследований образцы природных апатитов.

Авторы выражают признательность Фондам Президиума РАН (Фундаментальные науки – медицине), ОХНМ РАН («Разработка методов получения химических веществ и создание новых материалов», «Создание новых металлических, керамических, стекло-, полимерных и композиционных материалов») и РФФИ (№ 08-08-00338-а) за финансовую поддержку исследований.

Список литературы

1. Дорожкин С.В., Агатопоулус С. Биоматериалы: обзор рынка // Химия и жизнь. 2002. № 2. С. 8.
2. Budz J.A., Lore M., Nancollas G.H. Hydroxyapatite and carbonated apatite as models for the dissolution behavior of human dental enamel // Adv Dent Res. 1987. V. 1 (2). P. 314.
3. Zhang L., Webster T.J. Nanotechnology and nanomaterials: promises for improved tissue regeneration // Nano today. 2009. V. 4. P. 66.
4. Вейдерма М.А., Кнубовец Р.Г. Природные фосфаты и фосфатное сырье // Неорг. материалы. 1984. Т. 20. № 6. С. 991.
5. Вейдерма М.А. и др. Структурные превращения апатита при кислотнотермической обработке // Неорг. материалы. 1987. Т. 23. № 1. С. 123.
6. Родичева Г.В. и др. Физико-химическое исследование хибинского апатита и сравнение его с гидроксиапатитом // Ж-л неорг. хим. 1996. Т. 41. № 5. С. 754.
7. Powder Diffraction File (inorganic phases). Swarthmore: Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) File # 9-432.

Захаров Николай Алексеевич - зав. сектором биосовместимых материалов; д.ф.-м.н.; с.н.с.; ИОНХ РАН; Москва; тел. (495)-955-4884

Сенцов Максим Юрьевич – аспирант; ИОНХ РАН; Москва

Дёмина Людмила Ивановна - к.х.н.; с.н.с.; ИОНХ РАН; Москва

Захарова Татьяна Владимировна - к.ф.-м.н.; доцент; ИОНХ РАН; Москва

Калинников Владимир Трофимович - зав. лаборатории химии фосфатов; академик; проф.; ИОНХ РАН; Москва

Zakharov Nikolay A. - head of the biocompatible materials sector; Doctor of Physical and Mathematical Sciences; senior research scientist; IGIC RAS; Moscow; e-mail: zakharov@igic.ras.ru

Sentsov Maxim Ju. - PhD student; IGIC RAS; Moscow; e-mail: sentsov.maxim@gmail.com

Demina Ljudmila I. - Cand. Sc. (Chemistry); senior research scientist; IGIC RAS; Moscow

Zakharova Tat'yana V. - Cand. Sc. (Physics and Mathematics); associate professor; IGIC RAS; Moscow

Kalinnikov Vladimir T. - head of the phosphate chemistry laboratory; academician; professor; IGIC RAS; Moscow