

## Определение параметров кристаллизации при образовании брушита

А. П. Солоненко, О. А. Голованова

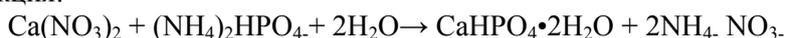
Омский государственный университет, химический факультет  
[golovanoa2000@mail.ru](mailto:golovanoa2000@mail.ru), факс: (3812) 642410 тел.: (3812) 268199

**Ключевые слова:** ортофосфаты кальция, гидроксилapatит, гидрофосфат кальция дигидрат (брушит), кристаллизация, термодинамика осаждения, молярное соотношение Ca/P, кислотность среды.

**Ссылка:** Солоненко, А. П., О. А. Голованова (2011), Определение параметров кристаллизации при образовании брушита, Вестник ОНЗ РАН, 3, NZ6089, doi:10.2205/2011NZ000219.

Участие в процессах формирования и деградации твердых тканей, биосовместимость, биоактивность брушита обуславливают необходимость изучения закономерностей и особенностей его кристаллизации [Баринов, 2010, Вересов, 2004, Данильченко С.Н., 2007]. В настоящей работе представлены результаты теоретического и экспериментального исследования влияния параметров кристаллизационной среды и условий синтеза на возможность и закономерности процесса осаждения двухводного гидрофосфата кальция, его морфологию и дисперсный состав.

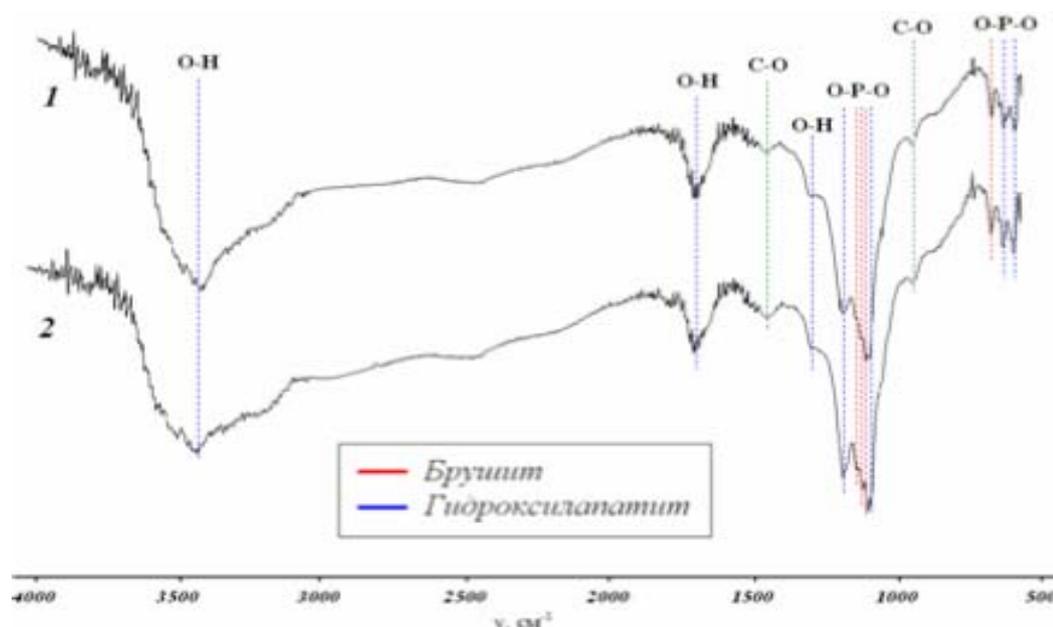
Для установления закономерностей кристаллизации брушита был осуществлен синтез, в основе которого лежит реакция:



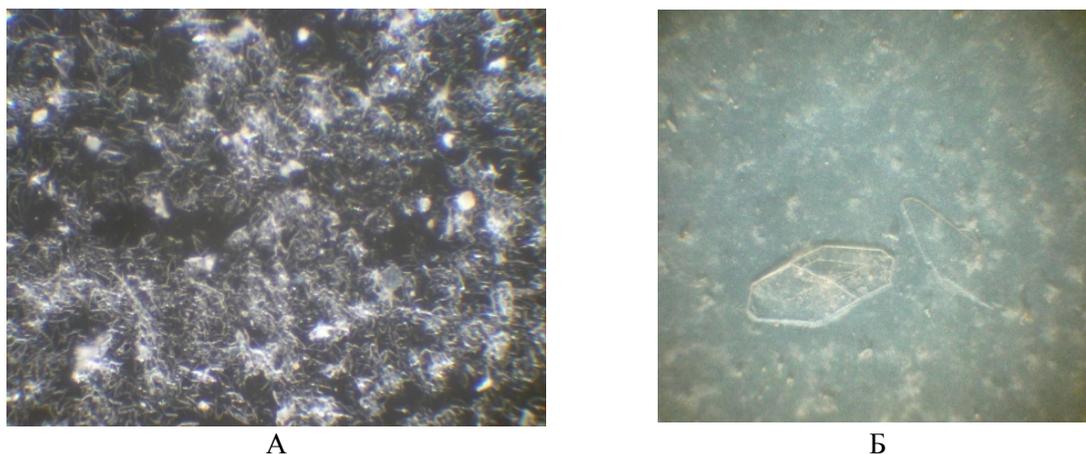
Изучение системы проводится при эквимольных концентрациях растворов  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  при комнатной температуре.

По результатам эксперимента методами ИК-спектроскопии (рис. 1) и оптической микроскопии осадков, полученных при синтезе из растворов с концентрациями 10 и 25 ммоль/л, установлено, что при осаждении в начальный момент времени образуются мелкие кристаллики брушита (рис. 2), которые при созревании осадка преимущественно трансформируются в гидроксилapatит (рис. 2).

В материале, который был отобран из системы после созревания фазы в растворе в течение двух суток, обнаружены немногочисленные удлиненные крупные ромбические кристаллы брушита в матрице мелкокристаллического гидроксилapatита.

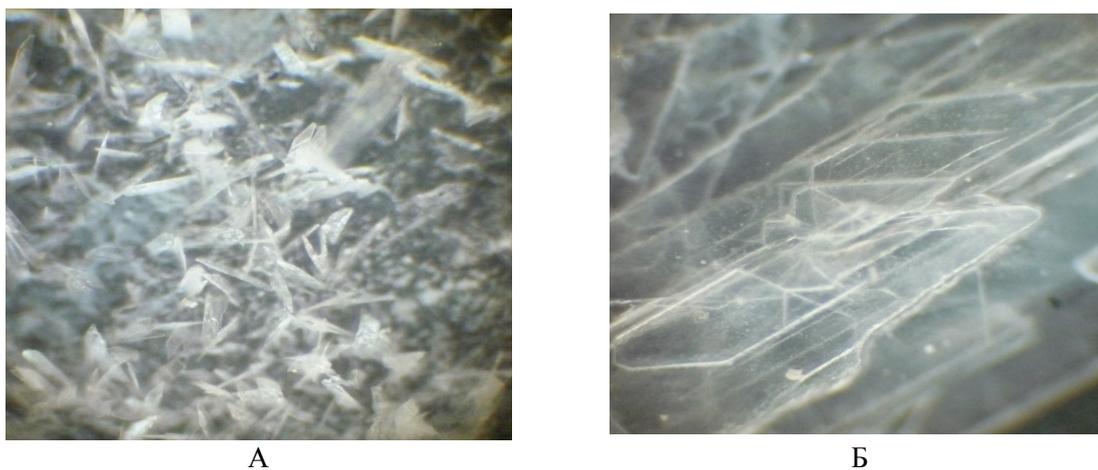


**Рис. 1.** ИК-спектры образцов, полученных осаждением из систем: 1 –  $\text{C}(\text{Ca}^{2+}, \text{HPO}_4^{2-})=25$  ммоль/л; 2 –  $\text{C}(\text{Ca}^{2+}, \text{HPO}_4^{2-})=10$  ммоль/л



**Рис. 2.** Фотографии частиц брушита, полученных из раствора с  $C_{\text{исх}}=10$  ммоль/л: А – в момент сливания, Б – после 2 суток созревания

В случае более высоких исходных концентраций ионов кальция и фосфат-ионов ( $C \geq 50$  ммоль/л) образующиеся осадки представлены брушитом, что подтверждено методами ИК-спектроскопии и рентгенофазного анализа. Созревание осажденной твердой фазы сводилось к росту первоначально образовавшихся зародышевых кристаллов двуводного гидрофосфата кальция (рис. 3). Образующиеся частицы имеют форму крупных удлиненных пластинок с некоторыми изъятиями на поверхности в виде бороздок и сколов на ребрах (рис. 3)



**Рис. 3.** Фотографии частиц брушита, полученных из раствора с  $C_{\text{исх}}=50$  ммоль/л: А – в момент сливания; Б – после 2 суток созревания

Методами химического анализа жидких фаз установлено, что остаточное содержание  $\text{Ca}^{2+}$  в растворе изменяется в пределах от 2.6 до 6.7 ммоль/л, а концентрация ионов  $\text{HPO}_4^{2-}$ , составляет 4.5–7.3 ммоль/л. Содержание Са и Р в осадке линейно увеличивается в зависимости от исходных концентраций. Зависимость массы осадка от исходной концентрации реагентов линейна в исследуемом диапазоне, что свидетельствует об отсутствии фазовых переходов в изучаемых условиях. Также выяснено, что при увеличении исходных концентраций степени превращения  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{HPO}_4^{2-}$  стремятся к единице. Установлено, что соотношение Са/Р в полученных образцах изменяется от 1.36 до 1.00 в зависимости от взятых начальных концентраций. Соотношение, равное 1.00, подтверждает, что твердой фазой является двуводный гидрофосфат кальция.

Анализ методом ИК-спектроскопии осадков, полученных в результате изменения времени кристаллизации в интервале показал, что образцы являются монофазными и представлены брушитом (рис. 4).

Исследование методом оптической микроскопии данных образцов, позволил установить что в результате выдерживания осадка под маточным раствором в течении одних суток частицы представляют собой мелкие пластинчатые кристаллы брушита, которые при увеличении времени созревания растут, причем наибольший рост происходит в направлении одной из осей таким образом, что соотношение длины кристалла к его ширине составляет примерно 10:1.

При анализе зависимости массы осадка от времени кристаллизации, можно сказать о том, что выход брушита в данных условиях не изменяется при выдерживании осадка под маточным раствором более двух суток. Проведенный химический анализ надосадочных жидкостей показал, что остаточное содержание ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{HPO}_4^{2-}$  в растворе очень незначительно уменьшается с течением времени.

Почти не изменяющиеся после двух суток кристаллизации остаточные концентрации  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{HPO}_4^{2-}$  и рассчитанные степени превращения позволяют сделать вывод о том, что время выдерживания, превышающее двое суток, незначительно влияет на процесс кристаллизации, т.е. равновесие между жидкой фазой и осадком устанавливается за это время. Рассчитанные соотношения  $\text{Ca/P}$ , изменяющиеся от 1.08 до 106, подтверждают, что твердой фазой является брушит.

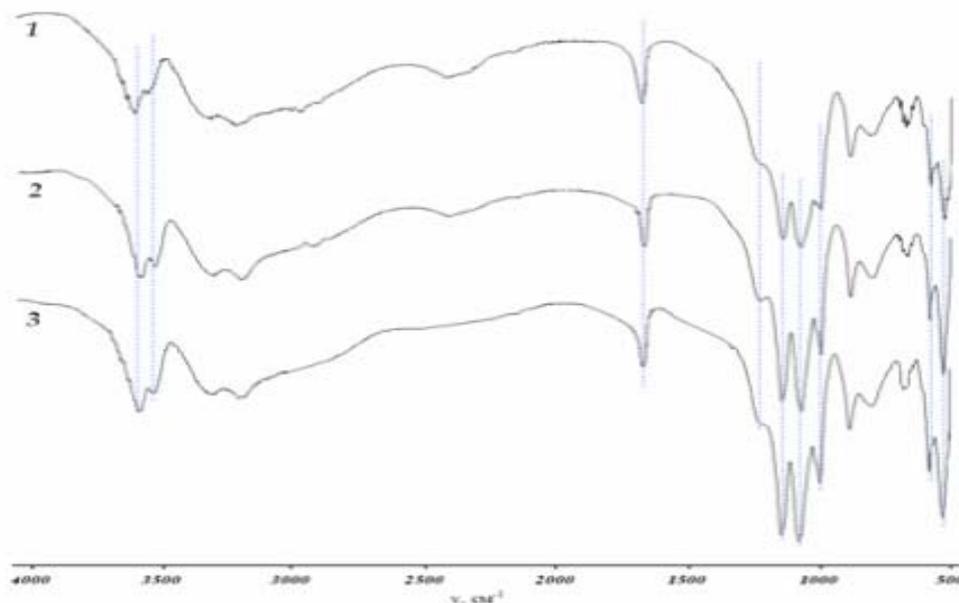


Рис. 4. ИК-спектры образцов брушита, полученных через: 1 – 1 сутки; 2 – 3 суток; 3 – 9 суток

На следующем этапе работы проведены исследования влияния рН среды на фазовый состав осадков.

Согласно данным ИК-спектроскопии (рис. 5), осаждение брушита происходит достаточно в узком интервале, а именно от рН от 5.00 до 6.00. При сдвиге рН в более щелочную область происходит совместное выпадение двуводного гидрофосфата кальция и гидроксилапатита  $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2]$  вплоть до рН=7.00. При дальнейшем увеличении рН<sub>исх</sub> кристаллизуется монофазный гидроксилапатит.

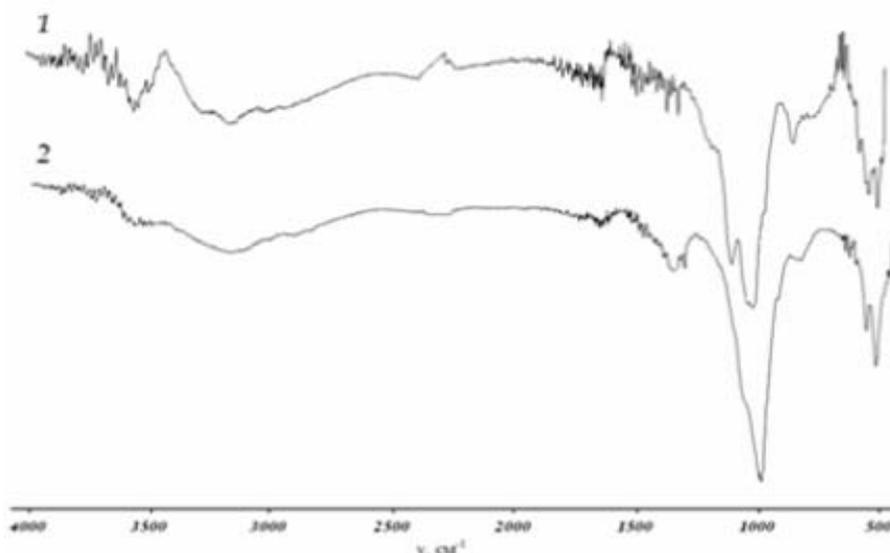
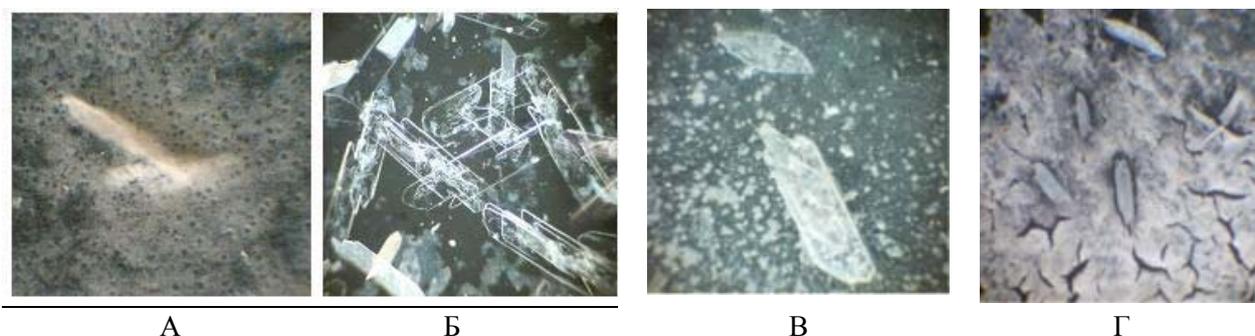


Рис. 5. ИК-спектры образцов, полученных осаждением из систем с  $\text{C}(\text{Ca}^{2+}, \text{HPO}_4^{2-})_{\text{исх}}=50$  мМ при: 1 – рН = 6.50, 2 – рН = 8.00

Исследование методом оптической микроскопии образцов, отобранных в момент сливания реагентов и по истечении двух суток кристаллизации при  $pH_{исх}=5.0$  и  $6.0$  показало, что в начальный момент времени образуются мелкие кристаллики брушита, которые при созревании осадка росли и превращались в тонкие удлиненные пластины (рис. 6).

В диапазоне  $pH$  от  $6.50$  до  $7.00$  после созревания фаза представлена кристаллами брушита в матрице мелкокристаллического гидроксилапатита (рис. 6). В случае более высоких исходных значений  $pH$  ( $\geq 8.0$ ) ГА кристаллизуется в виде сплошной непрозрачной пленки с белесым оттенком, растрескивающейся при высыхании.



**Рис. 6.** Фотографии частиц  $pH_{исх}=6.0$ : А – в момент сливания; Б – после 2 суток созревания  $pH_{исх}=7.0$ : В – в момент сливания; Г – после 2 суток созревания

Об изменениях фазового состава осадков свидетельствуют и данные химического анализа надосадочной жидкости. Анализируя данные, можно сказать о том, что наиболее резкое изменение остаточных концентраций Са и Р в растворе происходит в интервале  $5.50 > pH > 7.00$ . Вероятной причиной повышения содержаний Са и Р в осадке является процесс кристаллизации монофазного брушита в диапазоне от  $5.50$  до  $6.00$ , после чего наблюдается совместное образование двуводного фосфата кальция и гидроксилапатита. С увеличением  $pH$  система становится более пересыщена ГА, и следовательно, при  $pH > 7.0$  значительных изменений остаточных концентраций не происходит.

Диаграмма зависимости массы полученного осадка от исходного значения кислотности среды показывает, что твердая фаза брушита образуется при  $pH \geq 5.00$ . Уменьшение продуктов кристаллизации в диапазоне  $pH$  от  $6$  до  $7$  говорит о совместном присутствии в твердой фазе брушита и ГА. Дальнейшее увеличение массы осадка обусловлено тем, что система пересыщена по отношению к гидроксилапатиту, следовательно, происходит кристаллизация монофазного ГА. Резкое увеличение соотношения Са/Р при  $pH > 6$  говорит о том, что твердая фаза в данном интервале не является брушитом.

Далее было изучено влияние порядка сливания растворов.

Установлено, что, что осадки, полученные путем приливания раствора  $Ca(NO_3)_2$  к раствору  $(NH_4)_2HPO_4$  представлены брушитом, тогда как при обратном порядке сливания реагентов, в составе кристаллизующихся в изучаемых условиях твердых фаз совместно присутствуют брушит и гидроксилапатит.

Метод оптической микроскопии позволил установить, что кристаллы брушита в обоих случаях имеют форму тонких удлиненных пластинок, с некоторыми дефектами на поверхности в виде борозд и сколов на ребрах. Однако в составе образцов, образование которых происходило при приливании раствора гидрофосфата аммония к раствору нитрата кальция, помимо пластинчатых кристаллов брушита присутствуют различной формы агрегаты гидроксилапатита.

Расчетные величины степени протекания по кальцию и гидрофосфат-ионам реакции осаждения в случаях разного порядка сливания реагентов имеют близкие значения. Вероятно, неполное протекание процесса фазообразования обусловлено растворимостью твердой фазы. Соотношение Са/Р в полученных образцах близко к  $1.00$ , что соответствует стехиометрии брушита. Также изучено влияние скорости сливания реагентов на характеристики кристаллизующегося вещества процесса осаждения. Анализ, проведенный методом ИК-спектроскопии, показал, что образцы, полученные как путем быстрого приливания раствора  $Ca(NO_3)_2$  к раствору  $(NH_4)_2HPO_4$ , так и медленном сливании реагентов (по каплям), образованы брушитом.

Исследование образцов методом оптической микроскопии позволило установить, что, по сравнению с осажденными при быстром сливании реагентов, кристаллики, полученные путем приливания растворов по каплям, имеют меньшие размеры. Частицы брушита в виде тонких

## СОЛОНЕНКО И ГОЛОВАНОВА: ОБРАЗОВАНИЕ БРУШИТА

иголочек и пластинок образуют агрегаты различного размера. Вероятно, это связано с высоким пересыщением в системе, и как следствие, образованием множества зародышевых скелетных кристаллов брушита, которые, соединяясь в крупные агрегаты, выпадают в осадок.

По полученным результатам можно сделать вывод о том, что при получении брушита путем приливания реагентов по каплям степень протекания реакции больше, чем в образцах, синтезированных путем сливания растворов, и полученное соотношение Ca/P в осадке составляет 1,02, что более близко к теоретической стехиометрии для брушита 1.00.

### Выводы

1. Экспериментально определены возможности кристаллизации брушита  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  из системы  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ , содержащей эквивалентные количества ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{HPO}_4^{2-}$ .

2. Исследованы влияние на фазовый состав осадка и характеристики процесса осаждения условий эксперимента (*концентрации исходных компонентов; время кристаллизации; pH кристаллизационной среды; порядок сливания растворов; скорость сливания реагентов*).

3. Подобраны оптимальные условия для получения кристаллов брушита: время кристаллизации – 2 суток; концентрации исходных реагентов  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  – 50 ммоль/л; порядок сливания исходных растворов:  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  к раствору  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ; pH = 5.0–6.0.

### Литература

Баринов, С. М. (2010), Керамические и композиционные материалы на основе фосфатов кальция для медицины, *Успехи химии*, т. 79, № 1. сс.15–32.

Вересов, А. Г., В. И. Путляев, Ю. Д. Третьяков (2004) Химия неорганических биоматериалов на основе фосфата кальция, *Российский химический журнал*, т. 48, № 4, сс.52–64.

Данильченко, С. Н. (2007) Структура и свойства апатитов кальция с точки зрения биоминералогии и биоматериаловедения (обзор), *Вестник СумДУ. Серия Физика, математика, механика*, № 2, сс. 33–59.