

### Особенности кристаллизации в системе $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ – $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ – $\text{NH}_4\text{OH}$ – $\text{H}_2\text{O}$

М. В. Фильченко, О. А. Голованова, А. П. Солоненко  
Омский государственный университет, химический факультет  
[filchenkomarija@rambler.ru](mailto:filchenkomarija@rambler.ru)

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

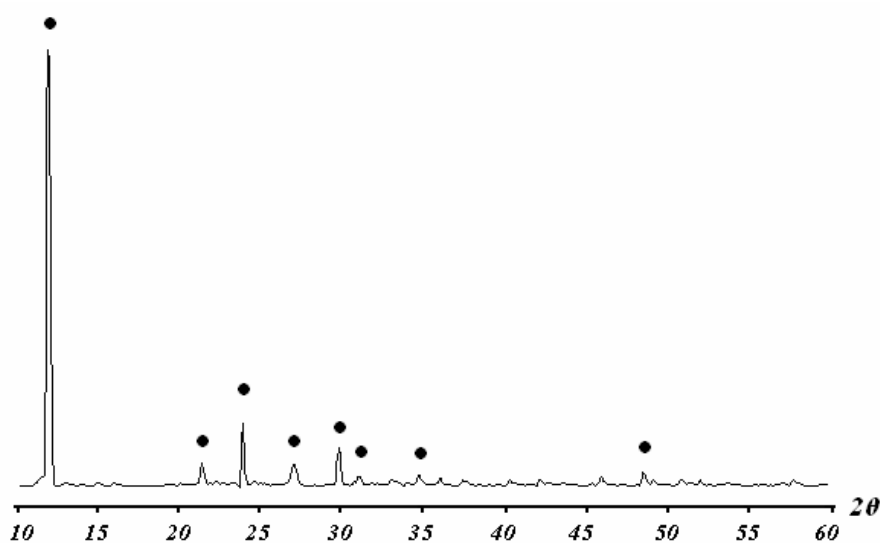
**Ссылка:** Фильченко М. В., О. А. Голованова, А. П. Солоненко (2011), Особенности кристаллизации в системе  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ – $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ – $\text{NH}_4\text{OH}$ – $\text{H}_2\text{O}$ , *Вестник ОНЗ РАН*, 3, NZ6095, doi:10.2205/2011NZ000225.

На сегодняшний день значительный прогресс достигнут при использовании биологически активных материалов на основе веществ, изначально близких по химическому и фазовому составу к костной ткани, – ортофосфатов кальция [Вересов, 2004, Ежова, 2000].

Фосфаты кальция широко распространены в природе. Они встречаются в виде минералов, таких как апатиты, брушит и др., а также являются важными строительными компонентами твердых тканей человека. Синтетические аналоги биогенных минералов обладают свойством биосовместимости, поэтому изучение кристаллизации фосфатов кальция, в частности гидроксилapatита, в различных условиях дает в перспективе возможность разработки материалов и композитов с заданными свойствами для тканевой инженерии и ортопедии [Кибальчиц, Комаров, 2000, Баринов, Комлев, 2005, Данильченко, 2007].

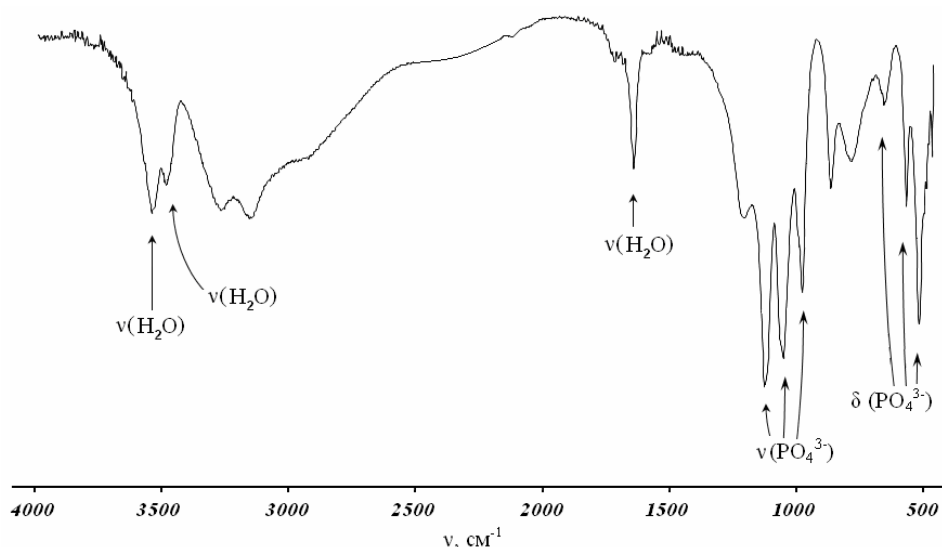
*Цель данной работы* – исследование влияния кислотности среды на фазообразование в системе  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ – $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ – $\text{H}_2\text{O}$ . При этом решались следующие задачи: 1) получить серию образцов гидроксилapatита при варьировании pH реакционной среды и 2) изучить влияние pH на фазовый состав осадков, кристалличность, морфологию, растворимость и некоторые др. характеристики.

В ходе экспериментов осаждение гидроксилapatита проводили путем медленного сливания растворов нитрата кальция и двузамещенного фосфата аммония, взятых в соотношении  $n_{\text{исх}} = \text{Ca}/\text{HPO}_4 = 1.70/1$ . pH полученного раствора корректировали до заданного значения из интервала от 4.00 до 13.00 (растворами  $\text{HNO}_3$  (1:1) или  $\text{NaOH}$  (20 %)). Полученный осадок анализировали методами ИК-спектроскопии, РФА, оптической микроскопии. В надосадочных жидкостях методами химического анализа определяли остаточные концентрации фосфат-ионов и ионов кальция. Величину pH системы определяли потенциометрически.



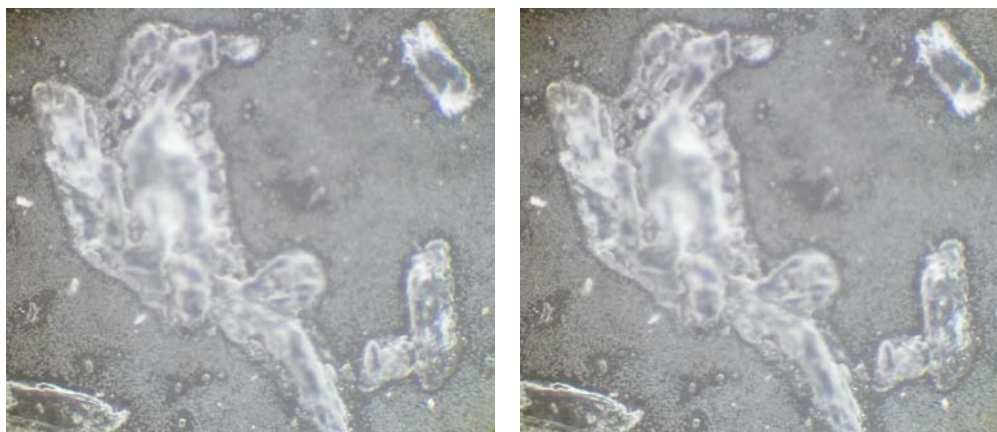
**Рис.1.** Дифрактограмма образца, полученного при pH=5.50

По полученным данным установлено, что образование осадка в изучаемой системе наблюдается при  $\text{pH} \geq 5.50$ . В этих условиях, согласно данным РФА (рис. 1) и ИК-спектроскопии, происходит осаждение брусита  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (рис. 2).



**Рис.2.** ИК-спектр образца, полученного при  $\text{pH}=5.50$

Исследование морфологии частиц твердой фазы показало, что после корректировки кислотности среды до значения  $5.50 \pm 0.05$  в капле раствора на предметном стекле кристаллизуются тонкие удлиненные четко несформированные пластинки брусита (рис. 3а). По истечении двух суток созревания вещества в маточном растворе, образуются более четкие ограненные кристаллы двуводного гидрофосфата кальция (рис. 3б), которые сохраняются после высушивания минеральной фазы.



А

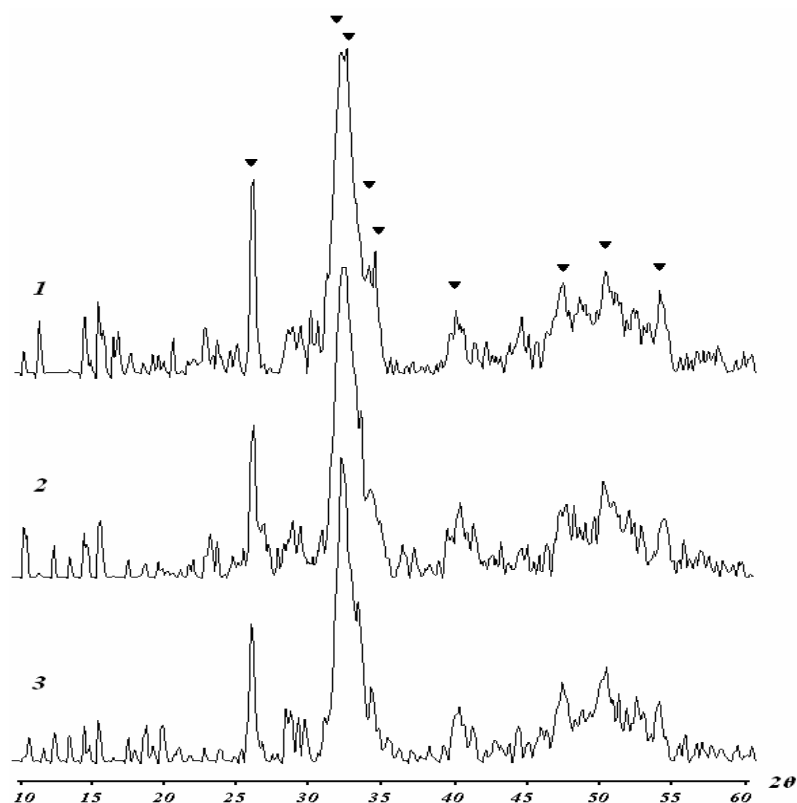
Б

**Рис. 3.** Фотографии образцов из растворов: А -  $\text{pH}=5.50$ , Б -  $\text{pH}=6.00$

При увеличении значения  $\text{pH}$  можно проследить изменение морфологии кристаллов. На первом этапе кристаллизации после сливания реагентов и корректировки  $\text{pH}$  в отобранной из системы капле образуются мелкие ромбовидные прозрачные кристаллики брусита, которые по мере созревания в растворе растут и частично превращаются в менее растворимую фазу – гидроксилapatит. В высушенном осадке также наблюдаем совместное присутствие пластинчатых кристаллов брусита и гидроксилapatита в виде агрегатов мельчайших кристаллитов различной формы.

По результатам РФА твердые фазы, полученные в ходе эксперимента при  $\text{pH} > 7.00$ , представлены только гидроксилapatитом. Причем наблюдается улучшение разрешения пиков в

области 30–35 бреговских углов отражения на дифрактограммах синтетических образцов гидроксилapatита, а соответственно и повышение их степени кристалличности при росте pH синтеза от 7.00 до 13.00 (рис. 4).



**Рис.4.** Дифрактограммы образцов осадка, полученных при различных значениях pH: 1 – pH=6.50, 2 – pH=7.00, 3 – pH=11.00 (фаза – гидроксилapatит)

По данным РФА с помощью формулы Селякова-Шеррера рассчитаны размеры кристаллитов (табл. 1).

**Таблица 1.** Зависимость размеров кристаллитов гидроксилapatита от значения pH синтеза

pH	6.50	7.00	8.00	9.00	10.00	11.00	12.00	13.00
D, Å	226.8	226.8	226.8	181.4	181.4	181.4	151.2	151.2

По полученным данным, установлено, что с ростом pH синтеза размер кристаллитов уменьшается. Это, вероятно, связано с ростом пересыщения системы относительно гидроксилapatита при увеличении pH и образования на начальном этапе кристаллизации большого числа мелких зародышей.

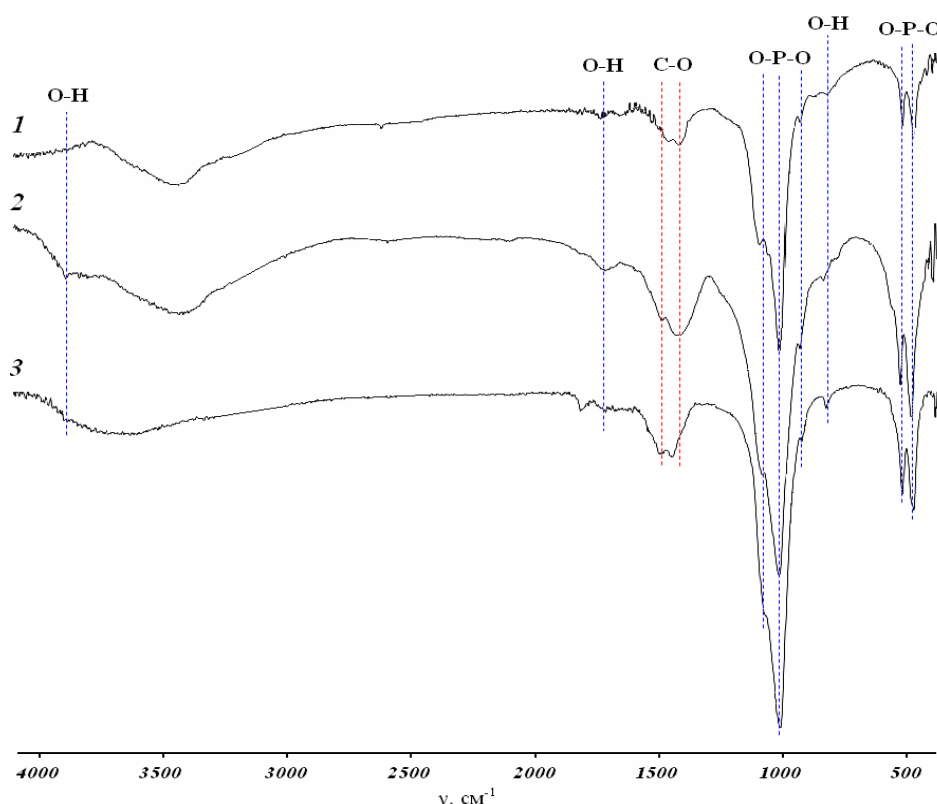
Результаты ИК-спектроскопии находятся в согласии с данными РФА. На спектрах образцов проявляются полосы поглощения только гидроксилapatита, фосфатные группы в структуре которого частично замещены карбонат-ионами, о чем свидетельствует присутствие на спектрах полос с минимумами в области 1400–1450  $\text{cm}^{-1}$  (рис. 5).

Таким образом, все образцы, полученные при  $\text{pH} \geq 7.00$ , представлены карбонатзамещенным гидроксилapatитом В-типа, частицы которого в осадке имеют вид агрегатов различного размера и состоят из мельчайших кристаллитов.

Для получения данных о соотношении Ca/P в полученных образцах, проводили количественное определение состава надосадочной жидкости.

Установлено, что при увеличении pH остаточные концентрации Ca и фосфат ионов в надосадочной жидкости снижаются. Наиболее сильное изменение концентраций наблюдается в

интервале pH от 5.50 до 8.00, т.к. в этих условиях происходит фазовый переход брушита в гидроксилapatит. При дальнейшем повышении pH синтеза наблюдается незначительное уменьшение остаточных концентраций осадкообразующих ионов, что связано с ростом степени осаждения апатита и увлечением осадкообразующих ионов в твердую фазу, масса которой нарастает при увеличении щелочности среды.



**Рис.5.** ИК-спектры образцов, полученных осаждением: 1 – при pH=6.50, 2 – при pH=9.00, 3 – при pH=13.00 (фаза - гидроксилapatит)

Наблюдаемые закономерности обусловлены повышением пересыщения системы по основному фосфату кальция при возрастании pH раствора.

На основании данных анализа жидкой фазы, установлено, что при pH = 5.50 образуется фаза с соотношением  $\text{Ca}/\text{P} \approx 1.00$ , что соответствует стехиометрии брушита. При значениях pH = 6.00÷11.00 кристаллизуется кальций-дефицитный гидроксилapatит с соотношением  $\text{Ca}/\text{P} < 1.67$ . При pH = 12.00 образуется стехиометрический гидроксилapatит с соотношением  $\text{Ca}/\text{P} = 1.67$ , а увеличение pH до 13.00, вероятно, приводит к образованию кальций-избыточного гидроксилapatита, соотношение  $\text{Ca}/\text{P}$  в котором равно 1.70. Следовательно, наиболее благоприятные условия получения гидроксилapatита соответствуют диапазону pH = 12.00÷13.00.

Важной характеристикой фосфатов кальция является их способность к растворению в растворах различной кислотности. Для изучения растворимости образцов гидроксилapatита, полученных при различных pH среды, проводили их растворение в растворе 0.01 моль/л HCl в течение 60 минут.

Установлено, что все образцы, полученные в экспериментах, имеют схожие кривые растворения, различающиеся значениями максимального pH, которое достигается в процессе растворения. Это свидетельствует об отличиях в структуре синтезированных образцов. Так, на зависимости конечного значения pH системы от pH синтеза гидроксилapatита можно выделить 3 области (рис. 6):

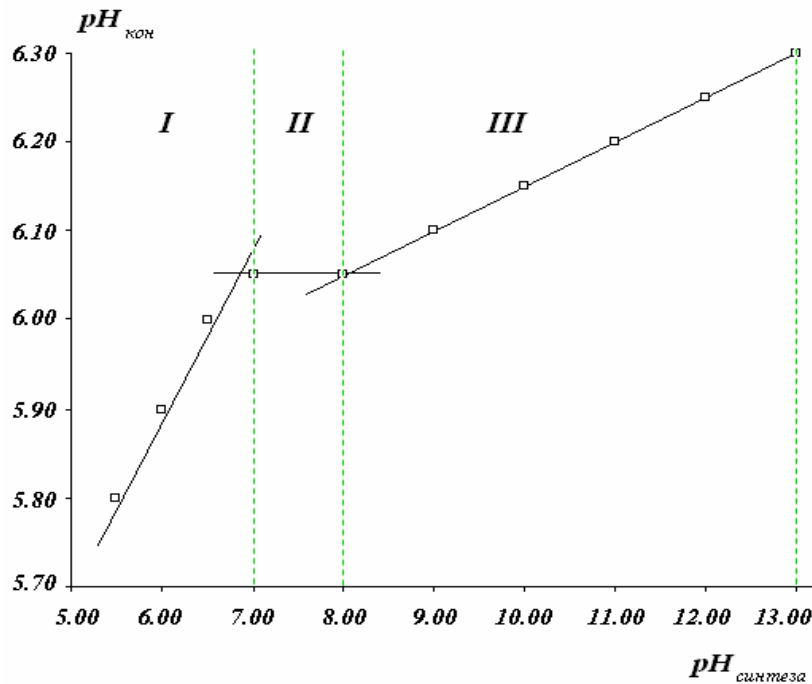


Рис. 6. Диаграмма зависимости  $\text{pH}_{\text{кон}}$  от  $\text{pH}$  синтеза ( $t=60$  минут)

I. В интервале  $\text{pH}_{\text{синтеза}} = 5.50 \div 6.50$  наблюдается возрастание конечного значения  $\text{pH}$  системы. Оно может быть связано с изменением структуры растворяемого вещества: брушит (кислый фосфат) переходит в кальций-дефицитный гидроксилapatит; в его структуре, помимо фосфат- и гидрофосфат-ионов, присутствуют  $\text{OH}^-$ , которые переходят в раствор при растворении и вызывают повышение  $\text{pH}$ ;

II. В диапазоне  $\text{pH}_{\text{синтеза}} = 7.00 \div 8.00$  изменения конечного  $\text{pH}$  системы не отмечается, что, по нашему мнению, свидетельствует об отсутствии изменений в структуре апатита;

III. Возрастание конечного  $\text{pH}$  системы при растворении образцов, полученных при  $\text{pH}_{\text{синтеза}} = 8.00 \div 13.00$ , вероятно обусловлено переходом кальций-дефицитного гидроксилapatита в стехиометрический, в составе которого присутствуют только ионы кальция, фосфат-ионы и ионы  $\text{OH}^-$ .

Таким образом, по мере увеличения  $\text{pH}$  синтеза состав твердой фазы изменяется следующим образом: брушит > кальций-дефицитный гидроксилapatит > стехиометрический гидроксилapatит. В этой же последовательности изменяется растворимость образцов.

#### Выводы:

- Получена серия гидроксилapatитов при варьировании  $\text{pH}$  реакционной среды в интервале  $4.00 \div 13.00$ .
- Установлено, что фазовый состав осадков, полученных при различных значениях  $\text{pH}$  изменяется: при  $\text{pH} = 5.50$  кристаллизуется брушит; при  $\text{pH} = 6.00 \div 6.50$  – смесь брушита и гидроксилapatита; при  $\text{pH} = 7.00 \div 11.00$  – кальций дефицитный гидроксилapatит; при  $\text{pH} > 12.00$  – стехиометрический гидроксилapatит.
- Показано, что при увеличении  $\text{pH}$  реакционной среды увеличивается масса осадка, содержание  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{PO}_4^{3-}$ , а также соотношение  $\text{Ca/P}$  в нем.
- Обнаружено, что по мере увеличения  $\text{pH}$  синтеза состав твердой фазы изменяется следующим образом: брушит > кальций-дефицитный гидроксилapatит > стехиометрический гидроксилapatит. В этой же последовательности изменяется растворимость образцов.

#### Литература

- Вересов, А. Г., В. И. Путляев, Ю. Д. Третьяков (2004), Химия неорганических биоматериалов на основе фосфатов кальция, *Российский журнал*, Том 48, №4, С. 52–64.
- Ежова, Ж. А., В. П. Орловский, Е. М. Коваль (2000), Изучение условий совместного осаждения гидроксилapatита кальция, гидроксида титана и коллагена аммиаком из водных растворов, *Неорганическая химия*, Том 45, №4, С. 727–731.

ФИЛЬЧЕНКО И ДР.: КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ В СИСТЕМЕ  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\text{--}(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4\text{--NH}_4\text{OH--H}_2\text{O}$

Кибальчиц, В. Л., В. Ф. Комаров (2000), Экспресс-синтез кристаллов гидроксилapatита кальция, *Неорганическая химия*, Том.45, №4, С. 727–731.

Баринов, С. М., В. С. Комлев (2005), Костные ткани «ремонтирует» керамика, *Наука в России*, №1, С. 27–30.

Данильченко, С. Н. (2007) Структура и свойства апатитов кальция с точки зрения биоминералогии и биоматериаловедения, *Вестник СумДУ, Серия физика, математика, механика*, №2, с. 45.