

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ИСПАРЕНИЯ ГИДРОКСИАПАТИТА ДО ТЕМПЕРАТУРЫ 2200 К

© 2024 г. С. И. Лопатин^{а, *}, А. А. Селютин^б, В. Л. Столярова^{а, б}

^аИнститут химии силикатов им. И. В. Гребенщикова РАН, 199034, Санкт-Петербург, Россия

^бСанкт-Петербургский государственный университет, 199034, Санкт-Петербург, Россия

*e-mail: sergeylopatin2009@yandex.ru

Поступила в редакцию 03.11.2023 г.

После доработки 07.11.2023 г.

Принята к публикации 21.11.2023 г.

Масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена впервые до температуры 2200 К идентифицирован состав газовой фазы и определены парциальные давления молекулярных форм пара при испарении гидроксиапатита. Испарение $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ проводилось из эффузионной камеры Кнудсена, изготовленной из вольфрама. Установлено, что в интервале температур 1200–1300 К наблюдается дегидратация $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ с образованием $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$, который при дальнейшем повышении температуры до 1750–2200 К переходит в пар в виде PO , атомарного кальция и кислорода.

Ключевые слова: высокотемпературная масс-спектрометрия, испарение, гидроксиапатит

DOI: 10.31857/S0044453724090121, EDN: ONLIGL

В настоящее время композиционные биоматериалы на основе фосфатов кальция являются наиболее перспективными для имплантационной медицины благодаря неоспоримым преимуществам: биосовместимости, не отторжению организмом, биоактивности и успешной интегрируемости в живую костную ткань [1–7]. Именно поэтому разработка методов синтеза биоматериалов на основе фосфатов кальция является одним из актуальных направлений современного материаловедения. Основным монофосфатом кальция $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, известный в литературе под названием “гидроксиапатит”, является, как известно, преобладающей неорганической составляющей костной и зубной тканей живого организма.

Среди многообразия подходов для синтеза гидроксиапатита, которые находят применение в настоящее время, наиболее известным и детально проработанным методом его получения является осаждение из водных и неводных растворов [8].

Неводные среды при синтезе $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ используются, как правило, с целью предотвращения возможного гидролиза целевого продукта и внедрения в него растворенного в воде углекислого газа в форме карбонат-ионов. Проведение осаждения из водных растворов для этих целей менее распространено. Для синтеза гидроксиапатита успешно применяется также и гидротермальный синтез.

Помимо растворных методов синтеза для получения гидроксиапатита применяются также

твердофазные подходы, проведение которых выполняется при высоких температурах, что может приводить к дегидратации $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ с образованием фосфатов кальция.

Следует отметить, что керамика, полученная на основе гидроксиапатита, имеет низкие механические свойства [9, 10], значительно ограничивающие ее применение и позволяющие ее использование лишь в ненагруженных областях [11]. Однозначно установлено, например, что в результате отжига гидроксиапатита до температуры 1273 К наблюдается уплотнение материала, сопровождающееся повышением микротвердости керамики на его основе от 52 до 183 единиц HV [12]. При изучении морфологических изменений нанопорошков гидроксиапатита при термическом отжиге было показано [13], что кристаллическая структура нанопорошка гидроксиапатита сохраняется в интервале температур 773–1073 К, а увеличение времени отжига приводит к уменьшению дисперсности исследуемого порошка, сопровождающейся формированием кристаллографической огранки наночастиц. Детальное исследование влияния термообработки на спекание и прочность керамики из нанопорошков гидроксиапатита позволило установить, что на зависимости прочности керамики от температуры обработки наблюдается максимум при температуре 973 К [10]. Появление этого максимума по мнению авторов работы [10] обусловлено

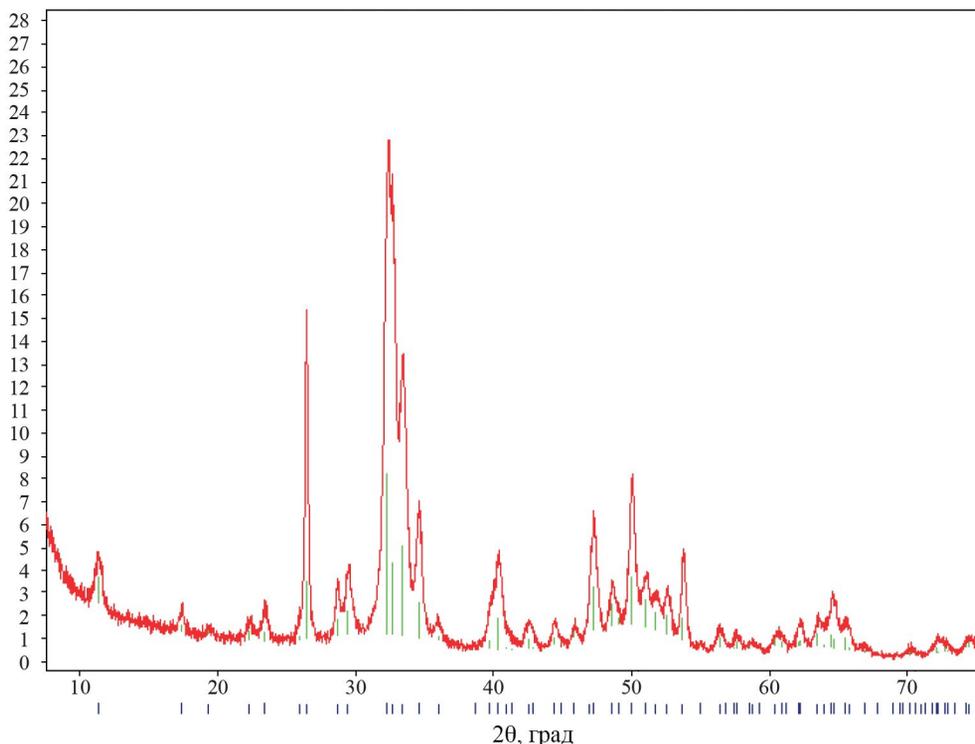


Рис. 1. Дифрактограмма синтезированного $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$.

конкурирующим влиянием на прочность остаточной пористости и размера зерна.

Для повышения прочности гидроксиапатита в настоящее время проводят также его армирование дисперсными частицами неорганических соединений [14], что предъявляет дополнительные требования к пониманию физико-химических процессов, протекающих в гидроксиапатите при высоких температурах, включая испарение его компонентов.

В результате термического анализа гидроксиапатита, выполненного в работе [12], были подтверждены ранее полученные данные [15], свидетельствующие о том, что начиная с температуры 1073 К наблюдается частичное разложение образца с образованием β -трикальцийфосфата, а при температуре 1273 К протекает дальнейшее разложение с образованием α -трикальцийфосфата, которое завершается, согласно [15], при температуре 1393 К. Необходимо подчеркнуть, что указанные превращения наблюдались также в работе [12], и сопровождалась эндозффектами на кривой ДТА.

Принимая во внимание повышенный интерес к улучшению механических свойств гидроксиапатита с привлечением для этого процессов термобработки, протекающих при высоких температурах, в настоящей работе впервые поставлена задача высокотемпературного масс-спектрометрического исследования гидроксиапатита до температуры

2200 К, позволившая однозначно изучить изменение состава и парциальных давлений молекулярных форм пара над гидроксиапатитом при повышении температуры.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез исследуемого гидроксиапатита выполнен методом соосаждения из водных растворов нитрата кальция и дигидрофосфата аммония. Исходные вещества были растворены в воде и при перемешивании с помощью магнитной мешалки, а при температуре раствора 323 К в раствор был добавлен по каплям концентрированный раствор аммиака. При этом наблюдалось формирование осадка на протяжении 2 ч. В течение этого времени поддерживалось постоянное значение рН, равное 10, при добавлении раствора аммиака. После прекращения изменения рН раствор выдерживался при интенсивном перемешивании при той же температуре еще два часа. После окончания синтеза осадок был отфильтрован и просушен сначала в токе воздуха, а затем в сушильном шкафу при температуре не выше 323 К.

Идентификация полученного образца гидроксиапатита была выполнена методом рентгенофазового анализа на рентгеновском дифрактометре Rigaku “MiniFlex II” с $\text{CuK}\alpha$ -излучением.

Таблица 1. Зависимость величин интенсивностей ионных токов PO^+ и Ca^+ в масс-спектре пара и парциальных давлений молекулярных форм пара над гидроксиапатитом от температуры и времени испарения

τ , мин	T , К	I_i^+ , отн. ед.		p_i , Па	
		PO^+	Ca^+	PO	Ca
0	1800	51	0.6	0.57	0.002
2	1820	84	0.6	0.95	0.002
5	1844	96	0.7	1.10	0.002
10	1838	99	0.6	1.13	0.002
15	1839	96	0.6	1.10	0.002
20	1839	96	0.6	1.10	0.002
30	1839	93	0.7	1.06	0.002
50	1832	69	0.6	0.78	0.002
60	1839	63	0.6	0.72	0.002
70	1841	60	0.6	0.68	0.002
75	1854	27	3.3	0.31	0.013
80	1850	42	2.4	0.48	0.010
90	1841	48	1.8	0.55	0.007
100	1838	42	2.1	0.48	0.008
110	1842	39	2	0.44	0.008
120	1850	30	3	0.34	0.012
122	1913	150	11	1.78	0.045
125	1922	110	14	1.31	0.058
130	1931	111	26	1.33	0.109
140	1933	111	45	1.33	0.189
150	1933	90	36	1.08	0.151
160	1953	108	39	1.31	0.160
170	1948	105	36	1.27	0.157
180	1953	105	36	1.27	0.153
185	2081	510	330	6.61	1.493
190	2071	102	111	1.31	0.500
200	2076	2.7	75	—	0.338
201	2198	—	840	—	4.014
205	2195	—	450	—	2.14
210	2190	—	480	—	2.28
220	2190	—	220	—	1.04
225	2190	—	140	—	0.66
230	2190	—	120	—	0.57
230	2356	—	400	—	2.04
240	2356	—	0	—	0

Обозначения: τ — время испарения, I_i^+ — величина интенсивности ионного тока, p_i — парциальное давление молекулярной формы пара.

Сравнение полученной дифрактограммы исследуемого образца с имеющимися данными для гидроксиапатита показало присутствие только рефлексов структуры гидроксиапатита (01-072-1243 ICDD (PDF-2/Release 2011 RDB) и отсутствие рефлексов каких-либо других фаз. На рис. 1 приведена полученная дифрактограмма и проведенное отнесение рефлексов фазы гидроксиапатита обозначено штрих-диаграммой.

Процессы перехода в газовую фазу гидроксиапатита изучены методом высокотемпературной масс-спектрометрии на масс-спектрометре МС-1301, предназначенном для изучения физико-химических процессов, протекающих при испарении труднолетучих веществ. Ионизация молекулярных форм пара производилась медленными электронами с энергией 30 эВ. Испарение образца проводилось из одиночной эффузионной камеры Кнудсена, изготовленной из вольфрама. Нагрев камеры с образцом поводился электронной бомбардировкой, температуру измеряли оптическим пирометром ЭОП-66 с точностью ± 10 К. Методика измерений подробно изложена в [16, 17].

В масс-спектре пара над гидроксиапатитом в температурном интервале 1200–1300 К наблюдался ион H_2O^+ , частично перекрывающийся заслонкой масс-спектрометра, отделяющей полезный сигнал от фонового.

Начиная с температуры 1750 К в масс-спектре пара над гидроксиапатитом был идентифицирован ион PO^+ с энергией появления, равной 9.1 эВ. При более высокой температуре, 1800 К, в масс-спектре пара над исследуемым образцом были также найдены ионы Ca^+ с энергией появления, равной 6.2 эВ. При изотермической выдержке изучаемого образца при температуре 1840 К интенсивность ионного тока PO^+ в масс-спектре пара над гидроксиапатитом постепенно снижалась, а величина ионного тока Ca^+ оставалась постоянной в пределах погрешности измерений. При ступенчатом повышении температуры до 1930, 2080 и 2200 К в масс-спектре пара над $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ наблюдалось устойчивое уменьшение интенсивности ионного тока PO^+ и увеличение интенсивности ионного тока Ca^+ . В тех случаях, когда интенсивность ионного тока Ca^+ была достаточно высокой, в масс-спектре пара над исследуемым образцом наблюдался также ион CaO^+ , интенсивность которого не превышала 1% от величины интенсивности ионного тока Ca^+ . Полученные зависимости величин ионных токов PO^+ и Ca^+ в масс-спектре пара над исходным образцом гидроксиапатита от температуры и времени испарения приведены в таблице 1.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Анализ масс-спектров пара над гидроксиапатитом, а также измеренные энергии появления ионов

в масс-спектрах пара над исследуемым образцом свидетельствуют о том, что в температурном интервале 1750–2200 К в паре над $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ присутствуют следующие молекулярные формы: PO, атомарный кальций и кислород. Показано, что определенные в настоящей работе энергии появления ионов PO^+ и Ca^+ в масс-спектре пара над $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ в пределах погрешности измерений, равной (± 0.2) эВ, совпадают с величинами энергий ионизации PO и атомарного кальция [18].

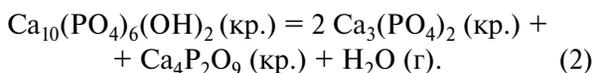
Определение парциальных давлений молекулярных форм пара над исследуемым образцом проводилось методом сравнения ионных токов согласно уравнению:

$$p_i = p_s \frac{I_i^+ T_i \sigma_s \gamma_s}{I_s^+ T_s \sigma_i \gamma_i}, \quad (1)$$

где p_i , I_i^+ , T_i , σ_i и γ_i – парциальное давление i -молекулярной формы пара (Па); величина интенсивности ионного тока I_i^+ в масс-спектре пара над исследуемым веществом (отн. ед.); температура (К); поперечное сечение ионизации i -й молекулярной формы пара и коэффициент вторично-электронного умножителя для иона i соответственно. В качестве стандарта парциального давления (p_s) было выбрано давление пара над золотом, как стандарта, рекомендованного ИЮПАК [19].

Сечения ионизации золота, фосфора и кальция были выбраны согласно данным, приведенным в работе [20]. Сечение ионизации PO было принято в соответствии с рекомендациями работы [21] и составило величину, равную $0.65\sigma(\text{Ca})$. Полученные значения парциальных давлений молекулярных форм пара над гидроксиапатитом в зависимости от времени испарения при повышении температуры приведены в таблице и на рис. 2.

Найденные в результате проведения полного испарения навески гидроксиапатита экспериментальные данные позволяют утверждать, что при нагревании образца до 1200–1300 К удаляется вода, а гидроксиапатит превращается в монофосфат кальция $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ согласно уравнению реакции [22]:



Монофосфат кальция, в свою очередь, начиная с температуры 1750К, переходит в пар согласно следующим схемам реакций:

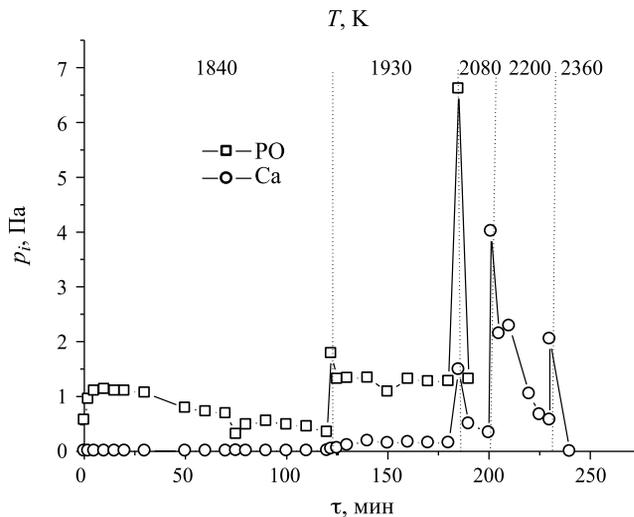
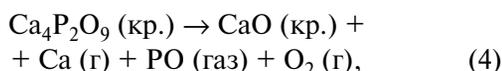
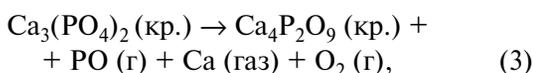
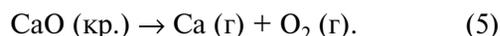


Рис 2. Зависимости парциальных давлений молекулярных форм пара над гидроксиапатитом от температуры и времени испарения.



Следует отметить, что полученные качественные и количественные характеристики процессов испарения гидроксиапатита при температуре 1800 К и выше полностью совпадают с известными процессами перехода в газовую фазу монофосфата кальция, которые были подробно изучены ранее [23, 24]. Необходимо также подчеркнуть, что впервые проведенное в настоящей работе масс-спектрометрическое высокотемпературное исследование процессов испарения гидроксиапатита до температуры 2200 К не противоречит ранее полученным результатам, найденным методом ДТА до температуры 1473 К в работах [12, 15].

Работа выполнена при поддержке федерального бюджета по теме государственного задания Института химии силикатов имени И. В. Гребенщикова Российской академии наук № 0008-2022-0009, № госрегистрации 1021050501073-7-1.4.3.

Авторы работы глубоко признательны академику РАН В. М. Иевлеву за постановку настоящего исследования и обсуждение полученных результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Баринов С.М., Комлев В.С.* Биокерамика на основе фосфатов кальция. М.: Наука, 2006. 204 с.
2. *Вихров С.П., Холмина Т.А., Бегун П.И.* Биомедицинское материаловедение. М.: Горячая линия – Телеком, 2006. 383с. (Vikhrov S.P., Kholmina T.A. Biomedical materials science. M.: Hotline – Telecom, 2006. 383 p.)
3. *Манабу С.* Полимеры медицинского назначения. М.: Медицина, 1981. 248 с. (Manabu S. Poly-

- mers for medical purposes. M.: Medicine, 1981. 248 p.)
4. *Simske S.J., Ayers R.A., Simske S.J., Bateman T.A.* Porous materials for bone engineering. // *Mater. Sci. Forum.* 1997. V. 250. P. 151.
doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.250.151
 5. *Dorozhkin S.V.* // *Ceram. Intern.* 2015. V. 41. № 10. P. 13913.
doi: 10.1016/j.ceramint.2015.08.004
 6. *Rahaman M.N., Yao A., Bal B.S., et al.* // *J. Amer. Ceram. Soc.* 2007. V. 7. № 90. P. 1965.
doi: 10.1111/j.1551-2916.2007.01725.x
 7. *Scholz M., Blanchfield J.P., Bloom D.L., et al.* // *Sci. Techn.* 2011. № 71. P. 1791.
doi: 10.1016/j.compscitech.2011.08.017
 8. *Лыткина Д.Н.* Получение и физико-химические свойства пористых биосовместимых композиционных материалов на основе гидроксиапатита и сополимера лактида и гликолида. Дис... канд. техн. наук. Томск, 2020. 159с. (*Lytkina D.N.* Preparation and physicochemical properties of porous biocompatible composite materials based on hydroxyapatite and a copolymer of lactide and glycolide. // PhD Thesis. Tomsk, 2020. 159 p.)
 9. *Liu H., Webster T.J.* // *Biomaterials.* 2007. V. 28. № 2. P. 354.
doi: 10.1016/j.biomaterials.2006.08.049
 10. *Бакунова Н.В., Баринов С.М., Иевлев В.М., и др.* // *Материаловедение.* 2010. № 12. С. 11. (*Bakunova N.V., Barinov S.M., Ievlev V.M., Komlev V.S., Titiv D.D.* // *Mater. Sci.* 2010. № 12. P. 11.)
 11. *Kim H.W., Noh Y.J., Koh Y.H., et al.* // *Biomaterials.* 2002. V. 23. P. 4113.
doi:10.1016/S0142-9612(02)00150-3
 12. *Богданова Е.А., Скачков В.М., Скачкова О.В., Сабирзянов Н.А.* // *Неорганические материалы.* 2020. Т. 56. № 2. С. 181. (*Bogdanova E.A., Skachkov V.M., Skachkova O.V., Sabirzyanov N.A.* // *Inorg. Mater.* 2020. V. 56. N2. P. 181.)
doi: 10.31857/S0002337X20020037
 13. *Баринов С.М., Иевлев В.М., Комлев В.С., и др.* // *Конденсированные среды и межфазные границы.* 2010. Т. 12. № 1. С. 22. (*Barinov S.M., Ievlev V.M., Komlev V.S., et al.* // *Condensed Matter and Interphase Boundaries.* 2010. V. 12. № 1. P. 22.)
 14. *Guidara A., Chaari K., Fakhfakh S., Bouaziz J.* // *Mater. Chem. Phys.* 2017. V. 202. December. P. 358.
doi: 10.1016/j.matchemphys.2017.09.039
 15. *Богданова Е.А., Сабирзянов Н.А.* // *Материаловедение.* 2014. № 10. С. 53. (*Bogdanova E.A., Sabirzyanov N.A.* // *Mater. Sci.* 2014. № 10. P. 53.)
 16. *Лопатин С.И., Шугуров С.М., Тюрнина З.Г., Тюрнина Н.Г.* // *Физика и химия стекла.* 2021. Т. 47. № 1. С. 50. (*Lopatin S.I., Shugurov S.M., Tyurnina Z.G., Tyurnina N.G.* // *Glass Phys. Chem.* 2021. V. 47. № 1. P. 38.)
doi: 10.1134/S1087659621010077
 17. *Лопатин С.И.* // *Физика и химия стекла.* 2022. Т. 48. № 2. С. 163. Lopatin S.I. // *Glass Phys. Chem.* 2022. V. 48. № 2. P. 117.
doi: 10.1134/S1087659622020055
 18. *Lias S.G., Bartmess J.E., Liebman J.F., et al.* // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 1988. P. 1.
 19. *Paule R.C., Mandel J.* // *Pure Appl. Chem.* 1972. V. 31. N3. P. 371.
doi: 10.1351/pac197231030371
 20. *Mann J.B.* // *J. Chem. Phys.* 1967. V. 46. № 5. P. 1646.
 21. *Drowart J., Chatillon C., Hastie J., Bonnell D.* // *Pure Appl. Chem.* 2005. V. 77. № 4. P. 683.
 22. *Locardi B., Pazzaglia U.E., Gabbi C., Profico B.* // *Biomaterials.* 1993. V. 14. № 6. P. 437.
doi: 10.1016/0142-9612(93)90146-s.
 23. *Лопатин С.И., Семенов Г.А., Гребенникова И.А.* Масс-спектрометрическое исследование процессов термической диссоциации фосфатов кальция. // *Деп. ВИНТИ.* 15.05.1985. № 3294-85.
 24. *Лопатин С.И.* // *ЖОХ.* 1997. Т. 67. Вып. 2. С. 208. (*Lopatin S.I.* // *Rus. J. Gen. Chem.* 1997. V. 67. № 2. P. 208.)