DOI: 10.17117/na.2016.05.03.401

<http://ucom.ru/doc/na.2016.05.03.401.pdf>

Поступила (Received): 01.05.2016

Строчков А.И., Арсеньев П.А., Францышин М.С.
Получение гидроксилапатита по реакции нейтрализации

Strochkov A.I., Arsenyev P.A., Frantsyshin M.S.
Obtaining of hydroxyapatite by neutralization

В данной статье рассматривается методика получения ГА по реакции нейтрализации. Были изучены методики, оптимальные условия получения. Также были сняты рентгенограммы и ИК-спектры образцов и приведены их расшифровки
Ключевые слова: гидроксилапатит, синтез, реакция нейтрализации

This article discusses the method of obtaining of hydroxyapatite by neutralization. Techniques were studied, optimal conditions for production. Also, radiographs were taken and IR spectra of the samples and given them transcripts
Key words: hydroxyapatite, synthesis, neutralization

Строчков Артем Игоревич

Московский энергетический институт
г. Москва, ул. Красноказарменная, 14

Strochkov Artem Igorevich

Moscow power engineering institute
Moscow, Krasnokazarmennaya st., 14

Арсеньев Павел Александрович

Профессор
Московский энергетический институт
г. Москва, ул. Красноказарменная, 14

Arsenyev Pavel Aleksandrovich

Professor
Moscow power engineering institute
Moscow, Krasnokazarmennaya st., 14

Францышин Михаил Святославович

Аспирант
Московский энергетический институт
г. Москва, ул. Красноказарменная, 14

Frantsyshin Mikhail Svyatoslavovich

Graduate
Moscow power engineering institute
Moscow, Krasnokazarmennaya st., 14

Методика получения ГА по реакции нейтрализации отличается доступностью, удобством и простотой исполнения. В суспензию, содержащую в 1 л дистиллированной воды и 0,5 молей гидроксида кальция, при интенсивном перемешивании прикапывают в течение одного-двух часов 1 л 0,3 М раствора фосфорной кислоты – до полной нейтрализации. Полученную гелеобразную субстанцию перемешивают в течение 5 часов и выдерживают в течение недели для старения. Осадок фильтруют, высушивают при 80°C и прокаливают 3 часа при 800°C. Образовавшийся продукт имеет отношение $Ca/P=1,67$.

При повышенных требованиях к чистоте получаемого ГА применяют дополнительную очистку исходных веществ и более тщательное соблюдение чистоты химического процесса. Например, исходный реагент гидроксид кальция получают гашением оксида кальция турбулентным потоком воды в инертной атмосфере. Оксид кальция образуется при прокаливании в инертной атмосфере по-

рошка карбоната кальция при 800°-1300°С в течение 0,5-10 часов, и охлаждается до температуры менее 500°С также в инертной атмосфере. Гидроксид кальция взаимодействует с водным раствором фосфорной кислоты в турбулентном потоке. В качестве инертной атмосферы используется азот, неон или аргон.

Рис. 1. Ик-спектр ГА, синтезированного жидкофазным методом

Рис. 2. Рентгенограмма ГА, синтезированного жидкофазным методом

Возможно получение ГА путем быстрой нейтрализации насыщенного раствора гидроксида кальция фосфорной кислотой с таким расчетом, чтобы отношение Ca/P составляло бы от 10/3 до 25/3. Выход ГА 80%. Осадок сушат при температуре 70°С и отжигают при 900°С. До обжига ГА представлял собой карбонатсодержащий апатит, включающий группы HPO_4^{2-} с составом: $Ca_{10-x+z}(PO_4)_6-x-3y(CO_3)_{x+y}(HPO_4)_2y(OH)_{2-x+2z+3y}$, где $0 < x < 2$, $z = x/2$, $y = 0,2x$.

Для выбора условий синтеза ГА нейтрализацией весьма полезными могут оказаться результаты исследований, в которых на основе изучения системы $Ca(OH)_2-H_3PO_4-H_2O$ методом потенциометрического титрования определено влияние условий образования ГА на его состав и свойства. Синтез проводили постепенной подачей фосфорной кислоты в водную суспензию гидроксида кальция. Пробы для анализа отбирали при различных значениях pH, варьируя температуру, концентрацию фосфорной кислоты, продолжительность контакта осадка с маточным раствором. Осадок после фильтрации и сушки при температуре 100-105°С анализировали методами химического анализа на содержание CaO и P_2O_5 , проводили рентгенофазовый анализ и электронно-микроскопические исследования. Среди полученных результатов следует отметить важность влияния концентрации фосфорной кислоты на состав и свойства образуемых осадков и жидкой фазы.

Таблица 1. Изменение состава и свойств фосфатов при старении системы осадок-маточный раствор

Время контакта, ч	CaO/ P ₂ O ₅ мол. в осадке	Состав жидкой фазы, мг/л	
		CaO	P ₂ O ₅
–	3,617	43,7	следы
4	3,615	43,2	следы
24	3,614	45,7	2,4
48	3,612	47,2	3,2
120	3,610	53,5	3,6
384	3,596	56,0	3,9

Таблица 2. Влияние концентрации фосфорной кислоты на состав и свойства образуемых осадков

Конц. Н ₃ РО ₄	рН Суспензии	Состав жидкой фазы, мг/л		CaO/ P ₂ O ₅ мол. тв. фазы
		CaO	P ₂ O ₅	
22,0	11,85	59,60	1,00	3,74
	11,50	52,60	1,20	3,64
	11,06	29,80	1,60	3,51
	10,55	14,90	3,80	3,46
	10,25	7,400	6,00	3,41
	10,03	7,400	6,00	3,36
	8,900	7,400	7,00	3,26
	8,000	9,900	8,40	3,23
	6,800	12,40	11,4	3,21
	6,200	14,90	86,3	3,16
	5,500	120,0	149,0	3,12
	4,600	310,0	965,0	3,00
68,0				
	12,00	67,9	1,6	3,79
	11,0	34,9	2,6	3,54
	10,50	17,4	5,4	3,46
	9,75	7,4	8,5	3,36
68,0	8,25	7,4	9,7	3,23
	7,80	7,4	13,5	3,23
	7,5	8,7	14,7	3,22
	6,40	15,2	87,7	3,20
	5,25	170,0	178,0	3,13
	4,50	340,0	997,0	3,05
87,5	11,75	75,0	1,7	3,85
	11,25	72,4	1,8	3,69
	11,10	47,3	3,2	3,61
	10,80	27,0	3,4	3,54
	10,25	19,1	6,8	3,46
	9,70	7,6	7,4	3,44
	8,6	7,7	8,9	3,39
	7,30	7,6	16,4	3,36
	6,00	41,9	93,0	3,29
	5,20	224,9	638,5	3,25
	4,50	594,6	1556,3	3,06

В табл. 1 собраны зависимости изменения состава жидкой фазы и твердого осадка от времени старения системы. Результаты, приведенные в табл. 2, показывают изменение составов жидкой и твердой фаз при различных значениях pH суспензии в зависимости от используемой концентрации кислоты.

Эти сведения позволяют выбрать соответствующий режим и концентрацию кислоты для получения ГА с нужным отношением Са/Р. Отмечено, что чем выше пересыщение в растворе, тем выше пористость образующегося осадка.

Гидроксид кальция, используемый в этом методе в качестве исходного реагента, может быть заманен солями кальция или их смесью, а фосфорная кислота фосфатами или их смесью. Иногда рекомендуют использовать суспензию, содержащую гидроксид кальция и одну или несколько солей кальция (хлорид, нитрат) и суспензию, содержащую фосфорную кислоту и один или несколько фосфатов (например, однозамещенный кислый фосфат аммония или кальция) и соединить их после раздельного приготовления. Полученный таким образом ГА обладает высокой кристалличностью, чистотой, большой удельной поверхностью, исключительной адсорбционной способностью.

Высокоочищенный продукт получали смешиванием фосфорной кислоты с водной суспензией карбоната кальция при температуре 20-80°C, пока мольное отношение Са/Р не станет равным 1,5. Затем смесь выдерживали при 40-80°C в течение 1,5 часов и добавляли гидроксид кальция до доведения величины отношения Са/Р=1,67. После этого смесь выдерживали при 60-100°C еще 1,5 часа до разделения фаз. Вместе с тем отмечено, что при концентрации суспензии менее 15% продукт образуется неоднородный. Длительная выдержка необходима для взаимодействия, образующегося трикальцийфосфата с гидроксидом кальция, который медленно переходит в ГА [1].

Основным загрязняющим ГА веществом является карбонат кальция, который может присутствовать в виде примеси как в исходном гидроксиде кальция, так и образовываться в ходе реакции путем поглощения диоксида углерода из воздуха. Избежать этого можно, например, следующим способом. В дистиллированной воде растворяли соли фосфорной кислоты. Полученный раствор деаэрировали продувкой азотом, затем вводили в реактор, содержащий слой сильно-основной ионообменной смолы. Одновременно и раздельно в этот же закрытый реактор вводили водный раствор соединения кальция. Чистый ГА получали при достижении общей концентрации углекислоты в растворе 20 мг/л. Добавлением щелочи регулируют pH на уровне 8-9.

Особенность синтеза ГА по реакции обмена состоит в том, что реакция в зависимости от условий, может легко изменять направление в сторону образования трикальцийфосфата, который в свою очередь, также в зависимости от условий, может переходить в ГА. Поэтому чтобы довести процесс до конца и получить однофазный продукт, необходимо выдержать факторы, способствующие образованию ГА и переходу трикальцийфосфата. К таким факторам относятся: ведение процесса при избытке ионов кальция, поддержание щелочной среды реакции, интенсивное перемешивание, выдержка осадка в контакте с маточным раствором, нагревание реакционной смеси [2].

Список используемых источников:

1. Арсеньев П.А., Пташко А.В., Комиссаренко Н.В. Медицинские и биоматериалы. 2003. С.17-21.
2. Баринев С.М., Комлев В.С. Биокерамика на основе фосфатов кальция. 2005.

© 2016, Строчков А.И., Арсеньев П.А.,
Францышин М.С.
Получение гидроксиапатита по реакции
нейтрализации

© 2016, Storchkov A.I., Arsenyev P.A.,
Frantsyshin M.S.
Obtaining of hydroxyapatite by
neutralization