

## Изучение термоактивируемых процессов экстракции CO<sub>2</sub> из карбонатных апатитов с использованием газовой хроматографии

В.Н. Кузнецов<sup>1,\*</sup>, А.А. Яновская<sup>1,†</sup>, С.В. Новиков<sup>1</sup>, В.В. Стариков<sup>2</sup>, Т.Г. Калининко<sup>1</sup>,  
А.В. Коченко<sup>1</sup>, А.Г. Рябышев<sup>1</sup>, Я.В. Хижня<sup>3</sup>, С.Н. Данильченко<sup>1,‡</sup>

<sup>1</sup> *Институт прикладной физики НАНУ, ул. Петропавловская, 58, 40000 Сумы, Украина*

<sup>2</sup> *НТУ «Харьковский политехнический институт», ул. Фрунзе, 21, 61002 Харьков, Украина*

<sup>3</sup> *Сумский государственный университет, ул. Римского-Корсакова, 2, 40007 Сумы, Украина*

(Получено 19.02.2015; опубликовано online 20.10.2015)

Изучение карбоната в структуре карбонат-содержащих апатитов (КА) является актуальным вопросом, поскольку подобные системы наиболее точно описывают природные апатиты костной ткани млекопитающих. В работе был проведен поиск вариантов синтеза карбонатсодержащих апатитов, при котором осуществляется наилучшее встраивание карбонат-ионов в структуру апатита.

Изучение температурного поведения карбонатной группы в апатитах разного происхождения способствует пониманию их структурной и функциональной роли в тех или иных биологически значимых апатитных материалах. Самостоятельный интерес представляет термическое выделение и накопление CO<sub>2</sub> из биогенных и геологических апатитов для последующего изотопного анализа углерода с применением ускорительной масс-спектрометрии.

Для исследования температурного поведения карбоната в работе применялись рентгеновская дифракция, инфракрасная спектроскопия и электронная микроскопия, а также предложенный нами метод газовой хроматографии с термопрограммируемой экстракцией пробы. Данный метод позволяет определить концентрацию CO<sub>2</sub>, выделившегося из структуры КА во время отжига.

Анализ полученных образцов показал определенные изменения в структуре карбонат-содержащих апатитов, которые варьировались в зависимости от вариантов синтеза.

**Ключевые слова:** Карбонатапатит, Карбонат, Рентгеновская дифрактометрия, Инфракрасная спектроскопия, Газовая хроматография, ТЭХР.

PACS numbers: 87.85.J – , 87.64.Bx, 87.64.km

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Необходимость исследований форм присутствия карбоната как в основной минеральной составляющей тканей скелета («физиологических апатитах»), так и во многих эктопических образованиях («патологических апатитах») обусловлена тем, что все виды биологических апатитов являются карбонатсодержащими [1-6]. Безусловно, за этим стоит важное функциональное назначение этого элемента в апатитах биологических тканей.

Растворимость биогенных и синтетических карбонатсодержащих апатитов пропорциональна концентрации углерода в них, и эта функциональная зависимость очевидна при рассмотрении биологических систем: содержание карбонатов высоко в биоапатите костной ткани (4,8 %), требующей постоянной перестройки и обновления и несколько ниже в апатите эмали зубов (3 %), являющейся наиболее стабильной и химически устойчивой тканью организмов [7, 8].

Однако, присутствие углерода в биоапатитах не ограничено только регулированием растворимости, а по всей очевидности многофункционально и тесно связано с важнейшими биохимическими и физиологическими процессами. Подтверждением этого является разнообразие вариантов позиционирования углеродсодержащих ионов и молекул в биогенных и синтетических апатитах [5, 7, 9], а также способность

их к взаимным миграциям и трансформациям. Процессы миграции карбонатов и переход их в газовую фазу в виде CO<sub>2</sub> при нагревании или отжиге обусловлены как структурными и морфологическими особенностями конкретных карбонатсодержащих апатитов, так и преимущественной локализацией их углеродной составляющей. Поэтому изучение температурного поведения карбонатов в апатитах разного происхождения способствует пониманию их структурной и функциональной роли в тех или иных биологически значимых апатитных материалах.

Кроме того, самостоятельный интерес представляет термическое выделение и накопление (аккумуляция) CO<sub>2</sub> из биогенных и природных (геологических) апатитов для последующего изотопного анализа углерода с применением ускорительной масс-спектрометрии (УМС). Результаты таких исследований дают информацию о возрасте природного объекта и его происхождении. Ключевым вопросом при этом является возможная принадлежность карбонатной составляющей, выделенной для анализа в виде CO<sub>2</sub>, к структуре исходного минерала. Задача усложняется многовариантностью локализации углерода в апатитах.

Как показано многими работами [5, 7-9], ион CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> может являться как составной частью кристаллической структуры, замещая PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> и / или OH<sup>-</sup>, что приводит к образованию карбонатапатита В- или

\* vkuznetsov.ua@gmail.com

† biophy@yandex.ua

‡ danilsergej@yandex.ua

А-типа соответственно [10], так и присутствовать на поверхности и в приповерхностных слоях кристаллов (в «неапатитном окружении» [5]).

Из общих соображений понятно, что ионы  $\text{CO}_3^{2-}$ , находящиеся непосредственно в структуре кристаллов апатита, более пригодны для определения радиоуглеродного возраста, нежели адсорбированные карбонаты поверхностной локализации, хотя это предположение нуждается в строгом обосновании. Несомненно, что подбор правильных режимов термической экстракции  $\text{CO}_2$  из апатитов является одним из решающих факторов надежного определения радиоуглеродного возраста минерала. Более того, среди узкого круга специалистов, связанных с развитием методов подготовки углеродной пробы апатитного происхождения для УМС анализа, сложилось твердое убеждение в необходимости предварительных исследований характера температурной деградации пробы с выделением газообразного  $\text{CO}_2$ .

Цель настоящей работы состояла в разработке новых методов исследования термоактивируемых процессов выделения газообразного  $\text{CO}_2$  из карбонатных апатитов разного происхождения. Обзор современного состояния вопроса выполнен как на основе анализа доступных литературных данных, так и собственного опыта предыдущих исследований. Ввиду труднодоступности и отчасти недостаточной пригодности стандартного коммерческого оборудования для термического анализа к решению поставленных задач, авторам пришлось прибегнуть к разработке и изготовлению необходимой аппаратной части, которая должна стать прототипом установок следующего поколения.

Во многих работах [9, 11-13] для изучения термоактивируемых процессов в карбонатных апатитах с выделением газообразных продуктов использовался классический термоанализ, сопряженный с масс-спектрометрией, инфракрасной спектроскопией, газовой хроматографией. Для контроля изменений структурного состояния апатитов вследствие нагрева, как правило, применяют такие инструментальные методы как рентгеновская дифрактометрия, электронная микроскопия, электронный парамагнитный резонанс. Все перечисленные методы, применялись разными группами исследователей в различных комбинациях, определяемых, прежде всего, доступностью той или иной методики и ее приборного обеспечения.

До настоящего времени не определен оптимальный набор инструментов и методов, позволяющий с минимальными затратами получить надежную и достаточно полную информацию о температурных превращениях карбонатных апатитов. Достоинством масс-спектрометрического анализа выделяющихся газов (evolved gas mass spectrometry) [14] является многоканальная регистрация, позволяющая в ходе одного процесса одновременно регистрировать температурные зависимости нескольких летучих компонент (например,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2\text{O}$ ). Это дает исследователю более полную картину термических трансформаций образца. Однако, учитывая характерные для масс-спектрометрии явления дискриминации, полученную информацию нельзя считать количественной. С другой стороны, надежное количественное определение экстрагированного  $\text{CO}_2$  может быть реализовано методом газовой хроматографии (при кор-

ректном выполнении процедур калибровки), хотя в этом случае обнаружение других газовых компонентов вызывает серьезные методические и инструментальные затруднения.

В данной работе была предложена и практически реализована схема прямого анализа процессов удаления  $\text{CO}_2$  из карбонатных апатитов путем применения газовой хроматографии с термопрограммируемой экстракцией пробы. Для детальной характеристики синтезированных в работе образцов карбонатных апатитов были использованы методы растровой электронной микроскопии с рентгеновским микроанализом, рентгеновской дифрактометрии и инфракрасной спектроскопии.

## 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

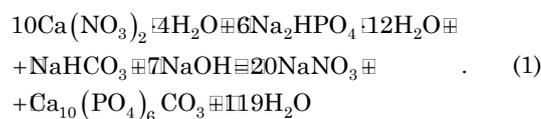
### 2.1 Синтез

Нестехиометрические апатиты могут быть получены различными методами осаждения в широком диапазоне pH, температур и концентраций. Их кристаллические характеристики и состав сложно контролировать из-за наличия различных замещений в узлах кристаллической решетки.

В наиболее распространенных синтезах в качестве источника кальция используют  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  или  $\text{CaCl}_2$ , а в качестве источника фосфат-ионов  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  или  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ . Карбонат-ионы вводят при добавлении  $\text{NaHCO}_3$  или  $(\text{NH}_4)\text{HCO}_3$ , в зависимости от выбранного пути синтеза. При этом натрий может встраиваться в кристаллическую решетку при образовании карбонатапатитов В-типа или АВ-типа [15].

В нашей работе синтетические карбонатные апатиты получали методом химического осаждения с добавлением в один из исходных растворов гидрокарбоната натрия, как источника карбонат-ионов. Образцы, далее обозначенные как 1-6, были синтезированы при похожих условиях, однако порядок введения реактивов в химический синтез существенно отличался (Рис. 1).

Карбонатный апатит синтезирован согласно следующим уравнениям реакций:



В *синтезе 1* к раствору  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (0,1 моль/л) при нагревании был добавлен 10 % раствор  $\text{NaOH}$  до получения  $\text{pH} = 12,5$ . При этом образовался осадок  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  к которому в виде порошка добавляли 0,84 г  $\text{NaHCO}_3$ , а затем при постоянном перемешивании по каплям добавляли раствор  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  (0,06 моль/л).  $\text{pH}$  исходного раствора при этом понижался до 7,15.

В *синтезе 2* к раствору  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (0,1 моль/л) при нагревании был добавлен 10 % раствор  $\text{NaOH}$  и в виде раствора – 0,84 г  $\text{NaHCO}_3$  к полученному осадку, при этом  $\text{pH} = 11,9$ . Затем при постоянном перемешивании по каплям добавляли раствор  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  (0,06 моль/л).  $\text{pH}$  исходного раствора при этом понижался до 7,04.

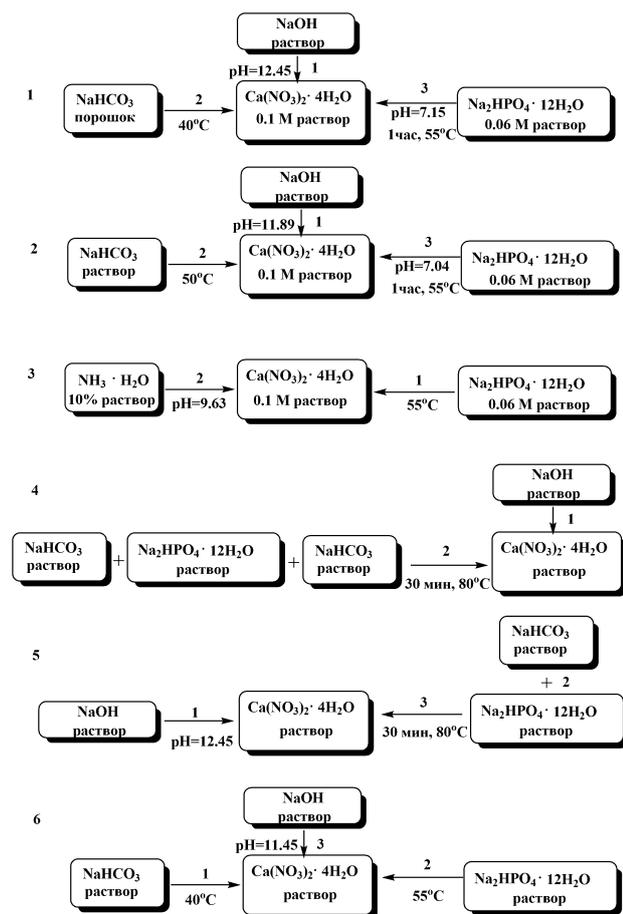
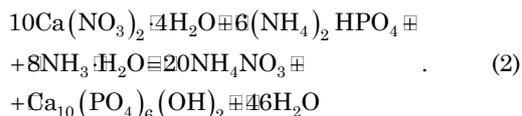


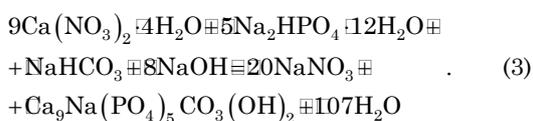
Рис. 1 – Схемы синтеза материала на основе карбонатапатита (1, 2, 4, 5, 6) и гидроксипатита (синтез 3)

**Синтез 3** был проведен без введения NaHCO<sub>3</sub> для получения стехиометрического апатита (СГА) и сравнения его кристаллической структуры с карбонатными апатитами (КГА).



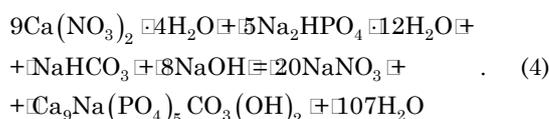
К раствору Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (0,1 моль/л) при нагревании добавляли по каплям раствор (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> (0,06 моль/л) при постоянном перемешивании. После этого добавляли 25 % раствор NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O до получения pH = 9,5.

В **синтезе 4** был изменен порядок введения реактивов. 0,84 г гидрокарбоната натрия (в виде раствора) вводили в раствор Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>·12H<sub>2</sub>O (0,06 моль/л) и при постоянном перемешивании и нагревании добавляли в раствор, содержащий Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (0,1 моль/л) и NaOH как и в предыдущем синтезе.



В **синтезе 5** использовали другой порядок введения реактивов. К раствору Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (0,1 моль/л) при нагревании был добавлен 10 % раствор NaOH. Затем при постоянном перемешивании по каплям добавляли раствор Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>·12H<sub>2</sub>O (0,06 моль/л) в верхней части которого находился раствор NaHCO<sub>3</sub> (0,84 г). Полученный осадок был более спрессованным, по сравнению с осадками, полученными в ходе вышеописанных синтезов.

В **синтезе 6** к раствору Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (0,1 моль/л) при нагревании и постоянном перемешивании был добавлен раствор NaHCO<sub>3</sub> (0,84 г растворили в 20 мл воды). Затем по каплям добавляли раствор Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>·12H<sub>2</sub>O (0,06 моль/л), pH полученного раствора доводили до 11,75 добавлением по каплям 10 % раствора NaOH. Синтез проводили согласно следующего уравнения реакции.



Полученные осадки состаривали в течении 2-х и 7-ми суток для установления влияния длительности кристаллизации на их кристаллическую структуру.

Полученные образцы далее по тексту называются в соответствии с порядковым номером варианта синтеза. Образцы 1, 4 и 2, 5 образуют пары, отличающиеся уравнениями реакций, по которым осуществлялся синтез. Так, образцам 1 и 4 соответствует уравнение (1), а образцам 2 и 5 – уравнение (3).

## 2.2 Термопрограммируемая экстракция газовой пробы с хроматографической регистрацией (ТЭХР)

Экспериментальная установка предназначена для удаления газов из твердых образцов методом термоэкстракции, и определения их количественного содержания. Структурная схема установки приведена на рис. 2.

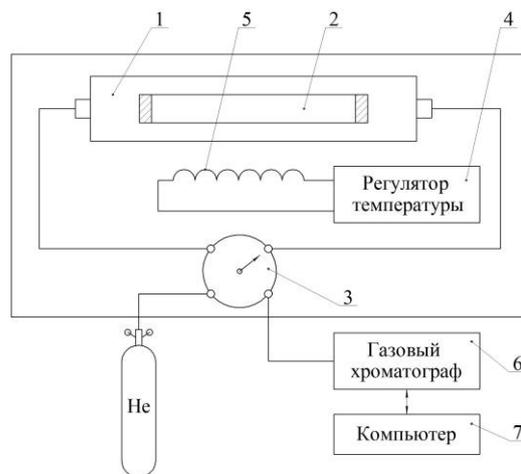


Рис. 2 – Структурная схема экспериментальной установки

Установка состоит из печи термоэкстракции и газового хроматографа. Печь термоэкстракции состоит герметичного вакуумируемого реактора (1), прогре-

ваемого нагревателем (5), коммутатора газовых потоков (3) и регулятора температуры (4) с термпарным контролем, персонального компьютера (7). В качестве газового питания в установке используется гелий в баллоне с концентрацией гелия 99,999 %. Реактор предназначен для загрузки кюветы с твердым измельченным образцом, его герметизации и выделения газов, сорбированных в пробе. Газовыделение из образца производится в замкнутом объеме реактора в среде гелия под воздействием высокой температуры.

Для регистрации газов, выделившихся в процессе термоэкстракции, и определения их концентрации в состав установки входит газовый хроматограф, оснащенный детектором по теплопроводности. Процесс нагрева образца, стабилизация температуры в точках нагрева, регистрация количественного содержания газа производится под управлением персонального компьютера по специализированной программе.

Основной задачей проведения исследования является измерение количества углекислого газа, образующегося при выходе карбоната из структуры гидроксипатита, выполняемое по следующей методике.

1. Кювета с образцом помещается в реактор, который герметически уплотняется и откачивается форвакуумным насосом до  $\sim 10$  Па в течение 10 минут.

2. Извлечение углекислого газа из структуры гидроксипатита для последующего анализа производится путем прогрева образца в течение 10 минут в каждой точке температурного диапазона от  $600$  °С до  $1000$  °С с шагом  $40$  °С.

3. Выделившийся на каждом этапе газ подается в разделительную колонку газового хроматографа, где происходит прогрев при  $50$  °С в течение 3 минут с последующим линейным нагревом до  $150$  °С со скоростью  $15$  °/мин. При этом производится регистрация площади пика углекислого газа на компьютере.

4. Расчет концентрации выделившегося газа производится путем пересчета площади пика  $\text{CO}_2$  в его объем. Далее объем извлеченного углекислого газа проводится к весу исследуемого образца в 1 грамм по следующей формуле:  $V_{x_{\text{гр}}} = V_x / M_x$ , где  $V_x$  – объем газа измеренный в точке нагрева;  $M_x$  – масса образца.

### 2.3 Энергодисперсионный элементный микроанализ (ЭДА)

Энергодисперсионный элементный микроанализ использовался для определения элементного состава образца на определенном участке его поверхности с применением энергодисперсионного спектрометра, входящего в состав растрового электронного микроскопа РЭММА-102 (Selmi).

Образцы в порошковой форме с помощью ручного пресса прессовались в алюминиевые оправки, которые затем наклеивались на металлическую пластину с помощью углеродного скотча. Для предотвращения влияния электростатического заряда на образцы напылялось покрытие из золота с помощью вакуумной установки ВУП-5М (Selmi).

ЭДА проводился сканированием по площади образца при увеличении  $1000\times$ , с ускоряющим напря-

жением  $20$  кВ, и током зонда  $3$  нА. Угол отбора характеристического рентгеновского излучения –  $40^\circ$ , время экспозиции –  $200$  с.

### 2.4 Рентгеновская дифрактометрия (РД)

Рентгендифракционные исследования структуры образцов были выполнены на автоматизированном дифрактометре ДРОН-4-07 (НПП «Буревестник», [www.bourestnik.ru](http://www.bourestnik.ru)). Система автоматизации ДРОН-4 основана на микропроцессорном контроллере, который обеспечивает управление гониометром ГУР-9 и передачу данных в цифровом виде на ПК.

При съемке использовалось излучение  $\text{CuK}\alpha$  (длина волны  $0,154$  нм), фокусировка по Брэггу-Брентано  $\theta$ - $2\theta$  ( $2\theta$  – брэгговский угол). Значения силы тока и напряжения на рентгеновской трубке составляли  $20$  мА и  $40$  кВ. Съемка образцов проводилась в режиме непрерывной регистрации (скорость  $1$  °/мин), диапазон углов  $2\theta$  от  $10^\circ$  до  $60^\circ$ .

Экспериментальные результаты передавались непосредственно в программный пакет поддержки эксперимента DifWin-1 (ООО «Эталон-ТЦ», [www.specord.ru](http://www.specord.ru)) для предварительной обработки. Идентификация кристаллических фаз проводилась с помощью картотеки JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

### 2.5 ИК-спектроскопия (ИКС)

Одним из наиболее простых, эффективных и широко используемых методов анализа карбонат-замещенных апатитов является ИК-спектроскопия. Анализируя ИК-спектры можно установить какого рода замещения произошли в структуре апатита.

Так, о наличии  $\text{CO}_3^{2-}$  замещений по А-типу свидетельствует наличие максимума при  $878$ - $880$   $\text{cm}^{-1}$ . Типичными полосами поглощения для карбонатапатита В-типа являются  $1410$ ,  $1450$  и  $873$   $\text{cm}^{-1}$  [16].

Увеличение содержания карбоната приводит к росту интенсивности максимума при  $872$   $\text{cm}^{-1}$ . По интенсивности соответствующих максимумов при  $880$  и  $873$   $\text{cm}^{-1}$  можно определить отношение А/В карбоната [17]. Полоса поглощения  $2344$ - $2339$   $\text{cm}^{-1}$  соответствует асимметрическим валентным колебаниям  $\text{CO}_2$ .

В нашей работе ИКС проводилась в диапазоне  $4000$ - $400$   $\text{cm}^{-1}$  с использованием ИК спектрометра Spectrum One (PerkinElmer, [www.perkinelmer.com](http://www.perkinelmer.com)). Перед измерением измельченные образцы перемешивались с порошком КВг в соотношении  $2,5$ - $3$  мг образца на  $300$  мг КВг, и прессовались в таблетки.

## 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### 3.1 Рентгеновская дифрактометрия

#### 3.1.1 Общее описание

С помощью рентгеновской дифрактометрии помимо исходных исследовались образцы, термически обработанные при  $600$  и  $900$  °С в течении 1 часа. Данные температуры были выбраны по ряду причин. При  $600$  °С происходит удаление адсорбированной воды и остаточных продуктов синтеза, начинается процесс рекристаллизации, происходит выход

карбоната, локализованного в поверхностном слое образца [18]. Отжиг при 900 °С приводит к рекристаллизации, и прежде всего применяется для оценки стехиометричности исходного апатита.

Качественный рентгенодифракционный анализ показал, что во всех образцах основной фазой является гидроксиапатит (Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>OH, JCPDS 9-432). После температурной обработки в некоторых из них (1, 4, 6 и, возможно, 5) идентифицируется еще одна фаза – ренанит (NaCaPO<sub>4</sub>, JCPDS 29-1193), что представляется возможным учитывая особенности её образования [19].

Дифрактограммы исследованных образцов приведены на рис. 3-5. Основные пики гидроксиапатита обозначены индексами Миллера, также на каждом рисунке присутствует штрихдифрактограмма ГА JCPDS 9-432. Символом • обозначен один из основных пиков ренанита, соответствующий кристаллографической плоскости (0 3 1).

Количественный фазовый анализ выполнялся по методу корундовых чисел [20]. Расчет средних размеров кристаллитов в различных плоскостях проводился по формуле Шеррера (плоскость (0 3 1) относится к ренаниту, остальные – к ГА) [21]. Поскольку даже в исходных образцах хорошо разрешаются линии ГА (0 0 2) и (0 0 4), было выполнено разделение вкладов малого размера кристаллитов и величины микродеформаций в уширение пиков по методу аппроксимаций [22].

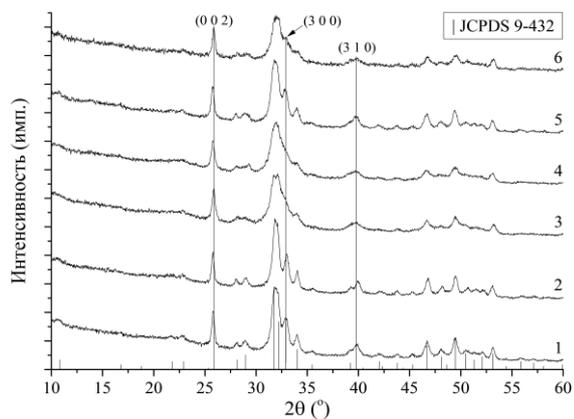


Рис. 3 – Дифрактограммы исходных образцов

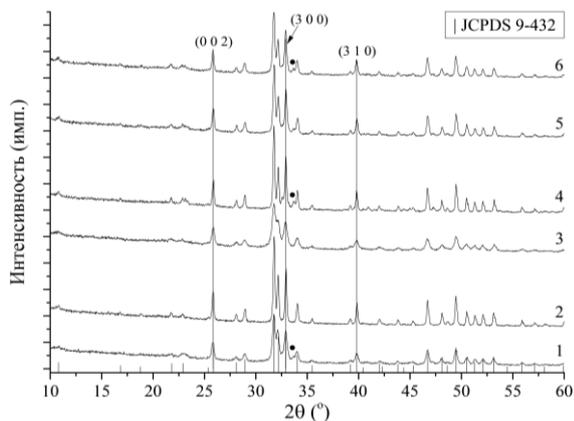


Рис. 4 – Дифрактограммы образцов, отожжённых при 600 °С

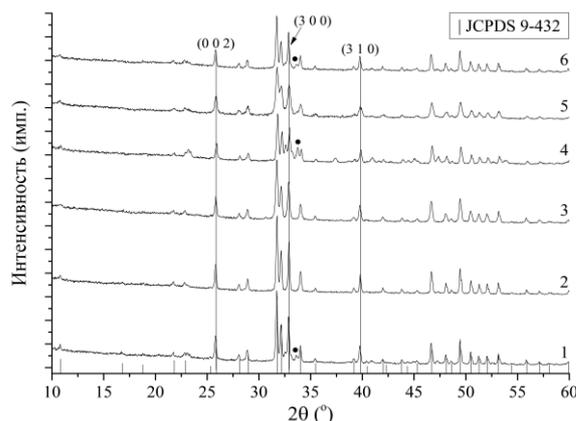


Рис. 5 – Дифрактограммы образцов, отожжённых при 900 °С

Для всех образцов рассчитывались параметры элементарной ячейки апатита, поскольку их отклонения от эталонных значений указывают на дефектность его структуры, вызванную в том числе и карбонатными замещениями [23]. В случае исходных образцов расчет проводился по плоскостям (2 1 0) и (0 0 4). Для термически обработанных образцов из-за лучшего разделения пиков были выбраны плоскости (4 1 0) и (0 0 4), поскольку с увеличением угла дифракции систематические ошибки, включая определение межплоскостного расстояния, уменьшаются.

Структурные и субструктурные параметры образцов, а также количественная оценка их фазового состава приведены в табл. 1-3.

### 3.1.2 Исходные образцы

Для образцов 2 и 5 наблюдается наибольшее смещение пиков (0 0 2), (3 0 0) и (3 1 0) по сравнению со стехиометрическим ГА (образец 3), что указывает на повышенную дефектность их структуры, вызванную, возможно, наличием определенных замещений.

В исходных образцах 1 и 2 наблюдается более совершенная кристаллическая структура, чем в СГА, что подтверждается не только лучшей картиной дифракции (см. рис. 3), но и более высокими средними размерами кристаллитов, а также меньшей величиной микродеформаций в направлении [0 0 с] (см. табл. 1). Однако следует отметить, что данный факт обусловлен иными причинами, возможно, особенностями синтеза, чем наличие карбонат-ионов в структуре ГА, поскольку любые замещения в кристаллической решетке могут привести только к ухудшению кристалличности.

Кристалличность образца 5 лучше СГА, но в направлении [0 0 с] наблюдается её ухудшение, обусловленное уменьшением среднего размера кристаллитов и увеличением микродеформаций.

Образцы 4 и 6 показывают схожую со стехиометрическим картину дифракции, однако для образца 4 наблюдается более высокая дефектность, чем в образце 3. В случае образца 6 величина микродеформаций соответствует СГА при более высоких размерах кристаллитов.

Таблица 1 – Структурные и субструктурные параметры исходных образцов

Обра- зец	Фазовый состав		Размеры кристаллитов по Шерреру, нм					Размеры кристал- литов и величина микродеформаций		Параметры ячейки ГА	
	ГА, %	Р-т, %	(0 0 2)	(2 1 0)	(3 0 0)	(0 3 1)	(0 0 4)	L, нм	$\varepsilon, \cdot 10^3$	$a^1$ , нм	$c^2$ , нм
1	100	–	30,4	17	17	–	31,3	29,4	0,177	0,943	0,689
2	100	–	30,2	19,3	20,5	–	28,1	32,6	0,426	0,94	0,69
3	100	–	24,4	13	–	–	22,3	26,8	0,645	0,943	0,688
4	100	–	24,4	18,2	–	–	19,9	31,5	1,6	0,931	0,689
5	100	–	27	12,9	17,2	–	33,9	22,4	1,3	0,944	0,69
6	100	–	28,7	–	–	–	25,7	32,4	0,697	–	0,689

Таблица 2 – Структурные и субструктурные параметры образцов, отожжённых при 600 °С

Обра- зец	Фазовый состав		Размеры кристаллитов по Шерреру, нм					Размеры кристал- литов и величина микродеформаций		Параметры ячейки ГА	
	ГА, %	Р-т, %	(0 0 2)	(2 1 0)	(3 0 0)	(0 3 1)	(0 0 4)	L, нм	$\varepsilon, 10^3$	$a^1$ , нм	$c^2$ , нм
1	92,3	7,7	33,7	23,9	32,1	26,9	42,9	27,8	1,097	0,942	0,689
2	100	–	47,6	50,2	57	–	67,6	36,7	1,071	0,942	0,689
3	100	–	29,3	23,4	33,8	–	32	27,1	0,488	0,942	0,688
4	91	9	48,7	46	67	31	72,9	36,6	1,171	0,942	0,688
5	100	–	40,4	41,7	50,1	–	48,4	34,8	0,7	0,942	0,688
6	93,7	6,3	44,5	36,9	51,1	40,4	42,9	46,3	0,145	0,942	0,689

Таблица 3 – Структурные и субструктурные параметры образцов, отожжённых при 900 °С

Обра- зец	Фазовый состав		Размеры кристаллитов по Шерреру, нм					Размеры кристал- литов и величина микродеформаций		Параметры ячейки ГА	
	ГА, %	Р-т, %	(0 0 2)	(2 1 0)	(3 0 0)	(0 3 1)	(0 0 4)	L, нм	$\varepsilon, 10^3$	$a^1$ , нм	$c^2$ , нм
1	91,2	8,8	50,6	52,3	73	53,8	71,5	39,2	1	0,943	0,689
2	100	–	51,4	58,4	67,8	–	70,7	40,4	0,913	0,942	0,689
3	100	–	47,6	41,6	39,9	–	59,5	39,6	0,726	0,943	0,689
4	76	24	49	34,5	64,4	32,1	55,5	43,8	0,412	0,941	0,688
5	100	–	42,5	26	40,1	–	40,5	44,7	0,2	0,942	0,689
6	93	7	50,3	50	62,7	43,9	64,6	41,2	0,755	0,943	0,689

### 3.1.3 Термически обработанные образцы

После температурной обработки при 600 °С в течение 1 часа все образцы КГА показывают лучшую, чем у СГА кристалличность (особенно для образцов 2, 4 и 5) вследствие лучшей картины дифракции и более высоких размеров кристаллитов. Это может быть обусловлено большей дефектностью кристаллической структуры исходных образцов (чем выше дефектность исходных образцов, тем меньше энергии необходимо затратить для начала рекристаллизации), что, в свою очередь, может являться следствием инкорпорирования в решетку ГА карбонат-ионов. Последний вывод для образцов 2 и 5 также подтверждается ТЭХР (см. рис. 6).

Отжиг при 900 °С приводит к дальнейшему улучшению кристалличности стехиометрического ГА, однако образцы КГА ведут себя по-разному. Так, кристалличность образцов 1 и 2 выше СГА. Образцы 4 и 5 показывают худшую картину дифракции и существенно меньшие размеры кристаллитов в некоторых плоскостях. Образец 6 в целом соответствует образцу 3 за исключением наличия ренанита.

### 3.1.4 Анализ субструктуры

Анализ уширения пиков (0 0 2) и (0 0 4) показывает, что во всех исходных карбонат-содержащих образцах, кроме 5, средний размер кристаллитов больше, чем у стехиометрического ГА. После температурной обработки при 600 °С наблюдается схожая тенденция за исключением образца 1. Отжиг при 900 °С приводит размеры кристаллитов к единому значению ~ 40 нм.

Для образцов 1-2 после отжига при 600 °С наблюдается увеличение микродеформаций структуры. С ростом температуры до 900 °С степень дефектности не меняется. Образцы 4-5 с увеличением температуры отжига показывают уменьшение дефектности кристаллической решетки. Изменение величины микродеформаций образца 6 сходно со стехиометрическим ГА – уменьшение после первичного отжига, с последующим увеличением. Такое поведение может быть обусловлено встраиванием карбоната, присутствующего в атмосфере печи, в структуру образца в процессе отжига при 900 °С.

### 3.2 Энергодисперсионный элементный микроанализ

Анализ исходных образцов методом ЭДА показал наличие в них кальция и фосфора. Помимо данных элементов в образце 4 также присутствует натрий, что хорошо коррелирует с результатами рентгеновской дифрактометрии, указывающими на образование в этом образце наибольшего количества фазы ренанита после термической обработки.

### 3.3 ИК-спектроскопия

Анализ ИК-спектров (рис. 6-8) выявил наличие во всех образцах следующих полос поглощения:

- 3000-3700 см<sup>-1</sup> – валентные колебания гидроксильной группы, соответствующие воде (адсорбированной и включенной в структуру);
- 2850-2950 см<sup>-1</sup> – валентные колебания ν<sub>1</sub> группы НРО<sub>4</sub><sup>2-</sup>;
- 1640 см<sup>-1</sup> – деформационные колебания Н-О-Н, соответствующие адсорбированной воде [24];
- 1032-1092 см<sup>-1</sup> – ассиметричные валентные колебания ν<sub>1</sub> иона РО<sub>4</sub><sup>3-</sup>;
- 960 см<sup>-1</sup> – симметричные валентные колебания ν<sub>1</sub> иона РО<sub>4</sub><sup>3-</sup>;
- 560-600 см<sup>-1</sup> – ассиметричные деформационные колебания ν<sub>4</sub> иона РО<sub>4</sub><sup>3-</sup>;
- 470 см<sup>-1</sup> – деформационные колебания ν<sub>2</sub> иона РО<sub>4</sub><sup>3-</sup>.

В стехиометрическом образце (образец 3) присутствуют максимумы 1356 и 1385 см<sup>-1</sup>, относящиеся к ν<sub>3</sub> колебаниям карбонат-иона [25] (возможно связано с адсорбцией углекислого газа из атмосферы на поверхности образца в процессе старения), а также 830 см<sup>-1</sup> – ν<sub>2</sub> колебания нитрат-иона NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (может быть обусловлено остатками прекурсора в конечном продукте) [26].

ν<sub>2</sub> колебания СО<sub>3</sub><sup>2-</sup>-группы, соответствующие полосе поглощения 1400-1500 см<sup>-1</sup>, ярко выражены для образцов 1, 3-6. В случае исходных образцов наличие максимума в районе 870-875 см<sup>-1</sup> характерно для замещений по В-типу.

В исходном образце 5 присутствует максимум 874 см<sup>-1</sup>, что указывает на наличие карбонат-ионов в В-позиции. После отжига при 600 °С наблюдается существенное уменьшение интенсивности данного максимума, а также смещение его в сторону 878 см<sup>-1</sup>, то есть происходит уход карбоната из В-позиции, и появление его в А-позиции. Дальнейшая термическая обработка приводит к его небольшому смещению и увеличению, что указывает на встраивание карбоната в В- и А-позиции.

Для термически обработанных при 600 и 900 °С образцов, полученных при синтезе 5, наблюдаются следующие характерные для ГА особенности, указывающие на улучшение структурированности ГА в результате термической обработки: появление максимумов в районе 3570 см<sup>-1</sup> и 630 см<sup>-1</sup>, относящихся, соответственно, к валентным и либрационным колебаниям гидроксильной группы, а также к улучшению проявления полосы поглощения 1090 см<sup>-1</sup>, относящейся к ассиметричным валентным колебаниям ν<sub>1</sub> иона РО<sub>4</sub><sup>3-</sup> [27].

### 3.4 Анализ данных ТЭХР

Наибольший выход CO<sub>2</sub> (см. рис. 9) наблюдается в паре 2, 5. Следовательно, можно предположить, что данные варианты синтеза приводят к включению наибольшего количества карбонат-ионов в структуру образцов. При этом имеет значение скорее сам синтез, который направлен на получение карбонатапатита В-типа (уравнение реакции 3), чем

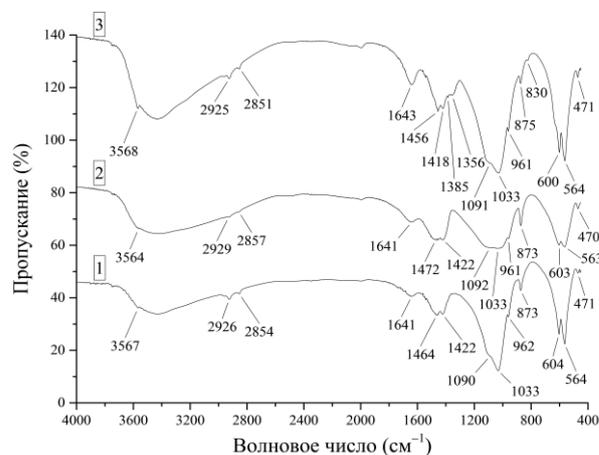


Рис. 6 – ИК-спектры образцов 1-3

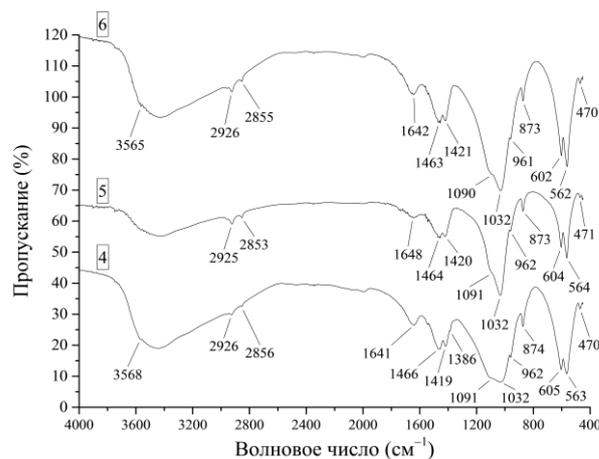


Рис. 7 – ИК-спектры образцов 4-6

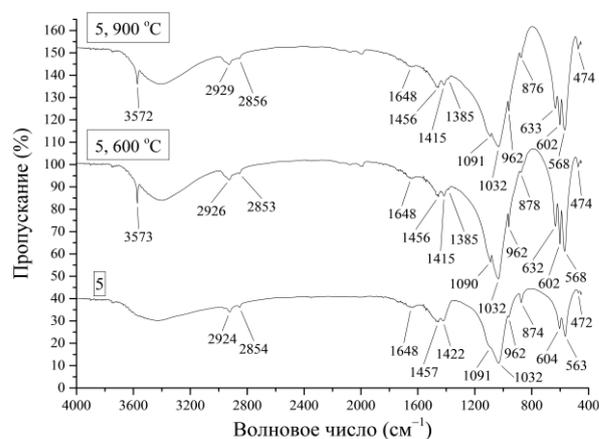


Рис. 8 – ИК-спектры исходного и отожжённого при 600 и 900 °С образца 5

порядок введения реактивов, который отличается в паре 2, 5. Можно утверждать, что синтез 2 является более предпочтительным, поскольку в результате образуется карбонатапатит без дополнительной фазы ренанита.

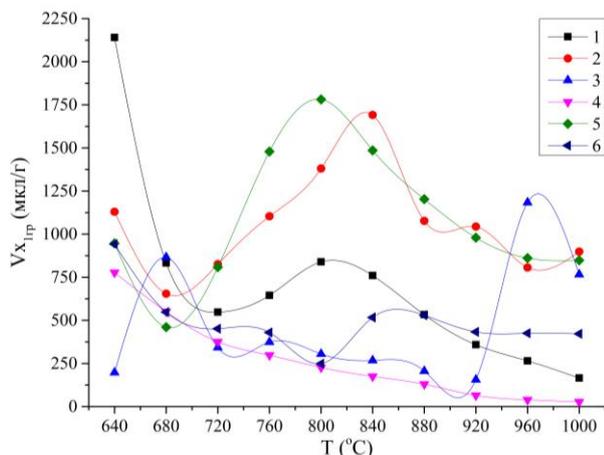


Рис. 9 – Выход  $\text{CO}_2$  из образцов по данным ТЭХР

Кривая выхода углекислого газа для данных образцов, а также образца 1, соответствует представлениям о термическом разложении КГА, с существенно меньшим выходом  $\text{CO}_2$  в случае последнего [23].

Стехиометрический образец (№ 3) хорошо выделяет карбонат при 680 °C. Эта низкотемпературная фракция, скорее всего, связана с карбонатными ионами поверхностной локализации, а не встроенными в кристаллическую решетку. С дальнейшим увеличением температуры выход  $\text{CO}_2$  значительно уменьшается, и свидетельствует о том, что после термической обработки при 700 °C в структуре СГА не остается собственного карбоната. Однако с 920 °C выделение углекислого газа из этого образца резко возрастает. Источником этой высокотемпературной фракции может быть только  $\text{CO}_2$ , проникший в структуру апатита из атмосферы реактора при температурах 720-920 °C. Косвенно это также подтверждается и более слабой кристаллическостью этого образца по сравнению с КГА. Обнаруженная особенность свидетельствует о возможности захвата  $\text{CO}_2$

решеткой стехиометрического апатита из окружающей атмосферы в процессе его рекристаллизации.

Образец 4 показывает линейное уменьшение выделяющегося углекислого газа с ростом температуры. Такое поведение указывает на плохую встраиваемость карбонат-ионов в структуру апатита. Еще одной особенностью данного образца является значительное увеличение фазы ренанита при последующем отжиге при 900 °C.

Для образца 6 выход  $\text{CO}_2$  при 840 °C увеличивается, и в дальнейшем, с ростом температуры, практически не меняется.

#### 4. ВЫВОДЫ

Результаты исследований методами ИКС, РД и ТЭХР показывают присутствие во всех образцах в разных количествах карбонат-ионов с различной преимущественной локализацией. Был выбран наиболее оптимальный вариант синтеза (синтез 2) для получения карбонат-апатитов без посторонних фаз.

Закономерности температурной эволюции образцов карбонат-содержащих апатитов, наблюдаемые с помощью ТЭХР, в частности, значительный выход  $\text{CO}_2$  в определенном температурном интервале, указывают на существенное содержание в их структуре карбонат-ионов. Температурное поведение образцов 1, 2 и 5 хорошо коррелирует с предыдущими исследованиями термического разложения КГА [23], а также результатами РД и ИКС.

Нетипичный характер выделения  $\text{CO}_2$  из некоторых образцов карбонатных апатитов (например, 3 и 6) может быть связан со структурными особенностями этих материалов, что будет предметом дальнейших исследований.

Таким образом, метод ТЭХР и созданная для его реализации экспериментальная установка, позволяют изучать температурное поведение карбонат-ионов в апатитах разного происхождения и производить их количественную оценку. Полученные результаты показывают, что комбинированное применение РД, ИКС и ТЭХР обеспечивает достаточно полную характеристику синтетических, а в перспективе и биологических апатитов.

### Вивчення термоактивуваних процесів екстракції $\text{CO}_2$ з карбонатних апатитів з використанням газової хроматографії

В.М. Кузнецов<sup>1</sup>, Г.О. Яновська<sup>1</sup>, С.В. Новіков<sup>1</sup>, В.В. Старіков<sup>2</sup>, Т.Г. Калініченко<sup>1</sup>, О.В. Коченко<sup>1</sup>, О.Г. Рябишев<sup>1</sup>, Я.В. Хижня, С.М. Данильченко<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Інститут прикладної фізики НАНУ, вул. Петропавлівська, 58, 40000 Суми, Україна

<sup>2</sup> НТУ «Харківський політехнічний інститут», вул. Фрунзе, 21, 61002 Суми, Україна

<sup>3</sup> Сумський державний університет, вул. Римського-Корсакова, 2, 40007 Суми, Україна

Вивчення карбонату в структурі карбонатомісних апатитів (КГА) є актуальним, оскільки подібні системи найбільш точно описують природні апатити кісткової тканини ссавців. В роботі було проведено пошук варіантів синтезу карбонатомісних апатитів, при якому здійснюється найкраще вбудовування іонів карбонату в структуру апатиту. Дослідження температурної поведінки карбонатної групи в апатитах різного походження сприяє розумінню їх структурної і функціональної ролі в тих чи інших біологічно значущих апатитних матеріалах.

Самостійний інтерес має термічне виділення та накопичення  $\text{CO}_2$  з біогенних та геологічних апатитів для подальшого ізотопного аналізу вуглецю із застосуванням прискорювальної мас-

спектрометрії. Для дослідження температурної поведінки карбонату в роботі застосовували рентгенівську дифракцію, інфрачервона спектроскопія та електронна мікроскопія, а також запропонований нами метод газової хроматографії з термопрограмованою екстракцією проби. Цей метод дозволяє визначити концентрацію CO<sub>2</sub>, що виділився із структури КГА під час відпалювання. Аналіз отриманих зразків показав певні зміни в структурі карбонатомісних апатитів, які варіювались в залежності від варіантів синтезу.

**Ключові слова:** Карбонатапатит, Карбонат, Рентгенівська дифрактометрія, Інфрачервона спектроскопія, Газова хроматографія, ТЕРХ.

## Study of Thermal Activated CO<sub>2</sub> Extraction Processes from Carbonate Apatites Using Gas Chromatography

V.N. Kuznetsov<sup>1</sup>, A.A. Yanovska<sup>1</sup>, S.V. Novikov<sup>1</sup>, V.V. Starikov<sup>2</sup>, T.G. Kalinichenko<sup>1</sup>, A.V. Kochenko<sup>1</sup>, A.G. Ryabyshev<sup>1</sup>, Ya.V. Khyzhnya, S.N. Danilchenko<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Institute of Applied Physics of NASU, 58, Petropavlovskaya Str., 40000 Sumy, Ukraine

<sup>2</sup> NTU "Kharkiv Politechnological Institute", 21, Frunze Str., 61002 Kharkiv, Ukraine

<sup>3</sup> Sumy State University, 2, Rymskiy-Korsakov St., 40007 Sumy Ukraine

The study of carbonate in the structure of carbonate-containing apatites (CCA) is an actual problem due to the similarity of such systems to natural apatites of mammalian bone tissue. The search of the optimal synthesis procedures was also carried out in order to obtain carbonate apatites with the highest rate of carbonate ions incorporation into the apatite structure.

The analysis of carbonate-group temperature behavior in apatites of various origin helps to understand their structural and functional roles in biologically relevant apatite materials. The thermal extraction and accumulation of CO<sub>2</sub> from biogenic and geological apatites is also of interest for the further carbon isotope analysis with accelerating mass-spectrometry. X-ray diffraction analysis, infrared spectroscopy and scanning electron microscopy as well as self-proposed gas chromatography method with thermo-programmed probe extraction were used for carbonate temperature behavior study. This new method allows determining CO<sub>2</sub> concentration released from CCA during annealing. The defined changes in carbonate apatite structure depending on synthesis procedure were observed.

**Keywords:** Carbonate apatite, Carbonate, X-Ray diffraction analysis, Infrared spectroscopy, Gas chromatography, TEER.

### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. C. Rey, *Biomaterials* **11**, 13 (1990).
2. F. Betts, N.C. Blumenthal, A.S. Posner, *J. Cryst. Growth* **53**, 63 (1981).
3. R. Legros, N. Balmain, G. Bonel, *J. Chem. Res.(s)* **77**, 2313 (1986).
4. G. Montel, G. Bonel, J.C. Heughebaert, J.C. Trombe, C. Rey, *J. Cryst. Growth* **53**, 74 (1981).
5. C. Rey, B. Collins, T. Goehl, I.R. Dickson, M.J. Glimcher, *Calcified Tissue Int.* **45**, 157 (1989).
6. E. Landi, A. Tampieri, G. Celotti, L. Vichi, M. Sandri, *Biomaterials* **25**, 1763 (2004).
7. J.C. Elliott, *Structure and Chemistry of the Apatites and Other Calcium Orthophosphates* (Amsterdam: Elsevier: 1994).
8. A.A. Baig, J. L. Fox, R.A. Young, Z. Wang, J. Hsu, W.I. Higuchi, A. Chhetry, H. Zhuang, M. Otsuka, *Calcified Tissue Int.* **64**, 437 (1999).
9. T.I. Ivanova, O.V. Frank-Kamenetskaya, A.B. Kol'tsov, V.L. Ugolkov, *J. Solid State Chem.* **160**, 340 (2001).
10. R.Z. LeGeros, *Calcium phosphates in oral biology and medicine* (Basel: Karger: 1991).
11. A. Yasukawa, K. Kandori, T. Ishikawa, *Calcified Tissue Int.* **72**, 243 (2003).
12. L.D. Mkukuma, J.M.S. Skakle, I.R. Gibson, C.T. Imrie, R.M. Aspden, D.W. Hukins, *Calcified Tissue Int.* **75**, 321 (2004).
13. S.N. Danilchenko, V.A. Pokrovskiy, V.M. Bogatyrov, L.F. Sukhodub B. Sulkio-Cleff, *Cryst. Res. Technol.* **40** No 7, 692 (2005).
14. S. Materazzi, S. Vecchio, *Appl. Spectrosc. Rev.* **46** No 4, 261 (2011).
15. *Calcium phosphates in biological and industrial systems* (Ed. Z. Amjad) (Boston: Kluwer Academic Publishers: 1998).
16. C.C. Kee, H. Ismail, A.F.M. Noor, *J. Mater. Sci. Technol.* **29** No 8, 761 (2013).
17. I.R. Gibson, W. Bonfield, *J. Biomed. Mater. Res.* **59**, 697 (2002).
18. J.-P. Lafon, E. Champion, D. Bernache-Assollant, R. Gibert, A.-M. Danna, *J. Therm. Anal. Calorim.* **72** No 3, 1127 (2003).
19. S. Jalota, S.B. Bhaduri, A.C. Tas, *J. Biomed. Mater. Res. B* **80** No 2, 304 (2007).
20. F.H. Chung, *J. Appl. Crystallogr.* **8**, 17 (1975).
21. H.P. Klug, L.E. Alexander, *X-Ray Diffraction Procedures: For Polycrystalline and Amorphous Materials* (New York: Wiley: 1974).
22. S.N. Danilchenko, O.G. Kukhareno, C. Moseke, I.Yu. Protsenko, L.F. Sukhodub, B. Sulkio-Cleff, *Cryst. Res. Technol.* **37** No 11, 1234 (2002).
23. A.B. Brik, S.N. Danilchenko, V.V. Radchuk, V.L. Karbovskij, A.M. Kalinichenko, N.N. Bagmut, *Mineral J.* **29** No 2, 32 (2007).
24. D. Tadic, F. Peters, M. Epple, *Biomaterials* **23**, 2553 (2002).
25. J.V. Rau, S. Nunziante Cesaro, D. Ferro, S.M. Barinov, I.V. Fadeeva, *J. Biomed. Mater. Res. B* **71B** No 2, 441 (2004).
26. S. Raynaud, E. Champion, D. Bernache-Assollant, P. Thomas, *Biomaterials* **23**, 1065 (2002).
27. A. Slosarczyk, Z. Paszkiewicz, C. Paluszkiwicz, *J. Mol. Struct.* **744**, 657 (2005).