

LATVIJAS UNIVERSITĀTE
ĶĪMIJAS FAKULTĀTE

BAKALaura DARBS

**SINTEZĒTO HIDROKSILAPATĪTU PIEMAIŠĪJUMU
ANALĪZES IESPĒJAS**

LAUMA BAUERMEISTERE

stud. apl. Nr. lb07006

Zinātniskais vadītājs:

Chem. mag. VITA RUDOVĪĀ

RĪGA

2010

KOPSAVILKUMS

Sintezēto hidroksilapatītu piemaisījumu analīzes iespējas. Bauermeistere L., zinātniskais vadītājs: Chem. mag. Rudoviča V. Bakalaura darbs, 48 lpp., 14 attēli, 17 tabulas, 31 literatūras avots, 4 pielikumi, latviešu valodā.

HIDROKSILAPATĪTI, METĀLISKO ELEMENTU PIEMAIŠĪJUMI,
RENTGENDIFRAKTOMETRIJA, RENTGENFLUORESCENCE, INDUKTĪVI
SAISTĪTĀS PLAZMAS MASSPEKTROMETRIJA, LIESMAS
ATOMABSORBCIOMETRIJA

Darbā veikta laboratorijā sintezētu hidroksilapatītu kvalitatīvā un kvantitatīvā analīze. Apkopota informācija par hidroksilapatītu iegūšanu un izmantošanu, kā arī par to iespējamām analīzes metodēm. Hidroksilapatītu kvantitatīvā analīze veikta, izmantojot rentgenfluorescences spektrometriju, induktīvi saistītās plazmas masspektrometriju un liesmas atomabsorbcimetriju. Darbā noteikts dažādu metālisko elementu piemaisījumu daudzums sintezētajos hidroksilapatītos un novērtēta to ietekme uz iegūto savienojumu kvalitāti un izmantošanas iespējām medicīnā.

ABSTRACT

Aptitude for analysis of impurities in synthesized hydroxyapatites. Bauermeistere L., scientific supervisor: Chem. mag. Rudovica V. Bachelor's thesis 48 pages, 14 figures, 17 tables, 31 literature references, 4 appendixes. In Latvian.

HYDROXYAPATITES, METALIC ELEMENT IMPURITIES, X-RAY DIFFRACTION SPECTROMETRY, X-RAY FLUORESCENCE, INDUCTIVELY COUPLED PLASMA MASSPECTROMETRY, ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETRY

The laboratory-synthesized hydroxyapatite qualitative and quantitative analysis are performed in this work. Information about the acquisition and use of hydroxyapatite, as well as the possible methods of analysis has been studied. Hydroxyapatite quantitative analysis was performed using X-ray fluorescence spectrometry, inductively coupled plasma massspectrometry and flame atomic absorption spectrometry. The content of different metal impurities of synthesized hydroxyapatites was determined and their impact on the quality of the resulting compounds has been evaluated.

SATURA RĀDĪTĀJS

<u>IZMANTOTĀ LITERATŪRA.....</u>	<u>41</u>
----------------------------------	-----------

DARBĀ LIETOTIE SAĪSINĀJUMI

XRD – rentgendifraktometrija (*X – Ray Diffraction*)

WD–XRF – viļņu dispersā rentgenfluorescences spektrometrija (*Wavelength Dispersive X – Ray Fluorescence*)

ICP-MS – induktīvi saistītās plazmas masspektrometrija (*Inductively Coupled Plasma Massspectrometry*)

FAAS – liesmas atomabsorbcijas spektrometrija (*Flame Atom Absorption Spectrometry*)

IEVADS

Mūsdienās arvien palielinās nepieciešamība pēc dažādiem implantiem ortopēdijā un zobārstniecībā, kuri nodrošinātu kaulu defektu aizpildīšanu un būtu saderīgi ar apkārtējiem audiem – ļautu tiem saaugt ar implantu veidojošo materiālu. Šādi izmantojami ļoti perspektīvi materiāli ir vieni no populārākajiem fosfora minerāliem – apatīti. Īpaši plaši izmanto hidroksilapatītu, kas ir cilvēku kaulu sastāvā un nodrošina to cietību. Latvijā šo materiālu iegūšanu un izmantošanu pēta Rīgas Tehniskās universitātes Biomateriālu inovāciju attīstības centrs (RTU RBIAC), kas ir lielākais šāda veida pētnieciskais centrs Baltijā. RTU RBIAC pamatuzdevums ir tādu biomateriālu izstrāde no nanodaļiņu pulveriem, metāliem, keramikas, tekstilijām, kurus var implantēt cilvēka ķermenī slimo audu aizvietošanai, pilnībā integrējot tos dzīvā organisma audos. Daļa izstrādāto hidroksilapatītu biomateriālu jau sekmīgi tiek izmantota vairākās Latvijas zobārstniecības klīnikās un citās medicīnas iestādēs.

Dažāda veida apatīti ir dabā plaši sastopami minerāli. Arī to iegūšana laboratorijā nav pārāk sarežģīta. Lai iegūtos hidroksilapatītu biomateriālus varētu izmantot medicīnā, tiem jābūt ar noteiktiem daļiņu izmēriem un tīrības pakāpi.

Bakalaura darba *mērķis* ir novērtēt sintezēto hidroksilapatītu kvalitāti un tajos esošo ķīmisko piemaisījumu noteikšanas iespējas.

Bakalaura darba *uzdevumi* ir:

1. Apkopot literatūras datus par hidroksilapatītiem, to uzbūvi, iegūšanas iespējām un iespējamām analīzes metodēm.
2. Novērtēt CaO kristālisko sastāvu, izmantojot XRD.
3. Noteikt sintezēto hidroksilapatītu piemaisījumu kvantitatīvo sastāvu, izmantojot WD–XRF, ICP–MS un FAAS metodes.
4. Salīdzināt ar dažādām metodēm iegūtos datus un izvērtēt izmantoto metožu lietojamību ikdienas hidroksilapatītu analīžu veikšanā.

1. LITERATŪRAS APSKATS

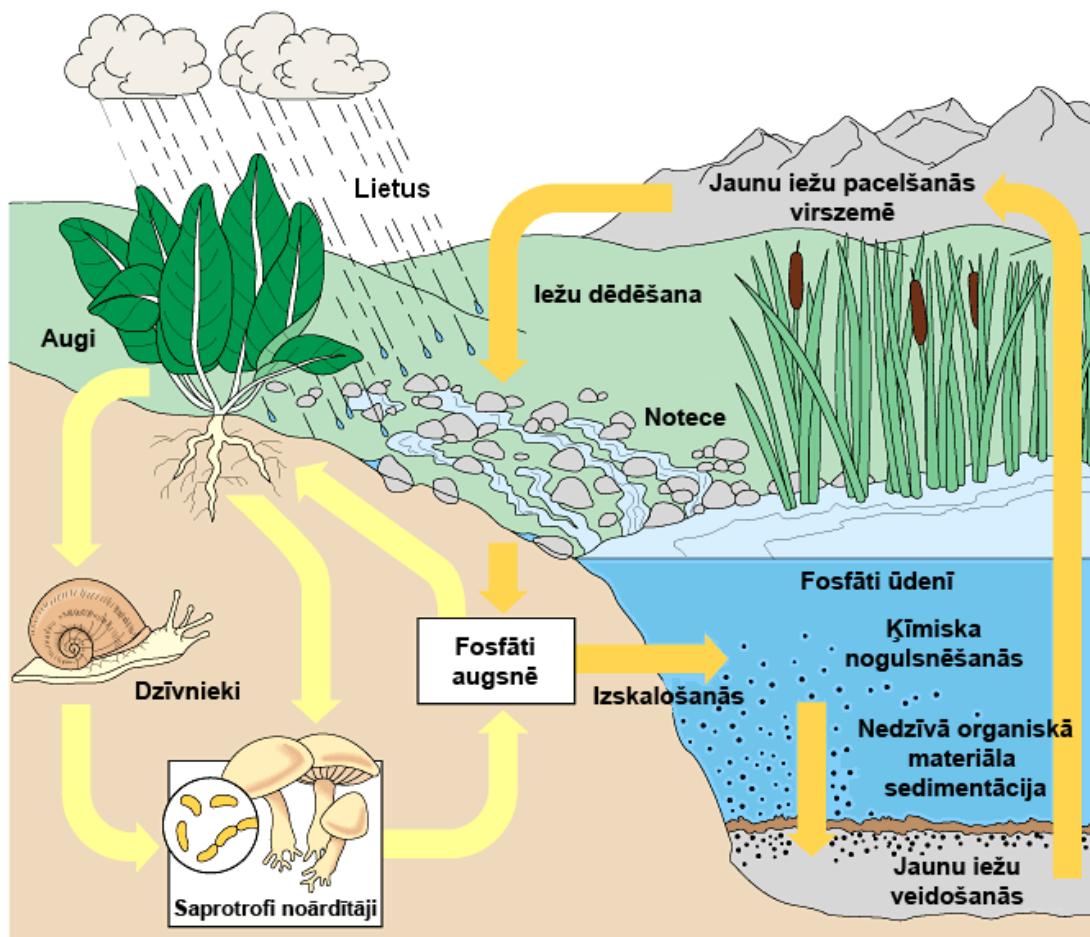
1.1. Hidroksilapatīti

Fosfors ir trīspadsmītais izplatītākais elements Zemes garozā. Kā elements tas pastāv vairāku alotropo formu veidā. Fosforam piemīt stipra ķīmiskā tieksme saistīt skābekli, un šī iemesla dēļ dabā tas tīrā veidā nav sastopams. Tas atrodams dažādu fosforskābes atvasinājumu sastāvā [1]. Svarīgākie dabā sastopamie minerāli, kuri satur fosforu, ir kalcija apatīti un fosforīts. Fosforīts ir minerāls, kura ķīmiskā formula ir $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Vispārīgi ar jēdzienu apatīti apzīmē salīdzinoši lielu fosfātu minerālu grupu, kuras pazīstamākie pārstāvji ir hidroksilapatīts, fluorapatīts un hlorapatīts. Šo savienojumu ķīmiskais sastāvs būtu attēlojams ar formulu $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH},\text{F},\text{Cl})$ vai $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH},\text{F},\text{Cl})_2$, vai arī $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH},\text{F},\text{Cl})_2$. Minerāla nosaukums apatīts cēlies no grieķu val. vārda „apate”, kas nozīmē „krāpšana, viltus”. Tas skaidrojams ar to, ka apatīta kristāli bieži tika uzskatīti par tādiem pusdārgakmeņiem kā berils vai turmalīns [1].



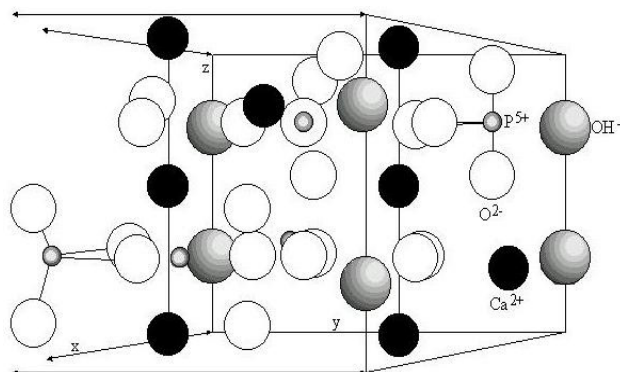
1.1. att. Minerāli – apatīts (pa kreisi) un turmalīns (pa labi).

Dabā sastopamie apatītu minerāli ir jaukta sastāva un tos nosauc, vadoties pēc tā, kāds anjons šajā minerālā ir sastopams pārsvarā. Galvenās apatītu saturošas rūdas ieguves vietas atrodas Ziemeļāfrikā, Ziemeļamerikā, Āzijā un Vidējos Austrumos [2]. Dabā sastopamie apatīti ir ļoti nozīmīga dabiskā neorganiskā fosfora aprites cikla sastāvdaļa. Šajā ciklā ietilpst fosforskābes sāļu šķīšana, notiekot vulkānisko un nogulumiežu dēdēšanai, šo sāļu pārnese uz okeānu, tālāka fosforu saturošu minerālu sedimentācija (parasti fosforīta vai apatīta formā) un visbeidzot jaunu zemes masu izveidošanās okeāna dzīlēs [1]. Šāds fosfora sāļu aprites cikls dabā noris vairāku miljonu gadu laikā.



1.2. att. Fosfora aprites cikla shematisks attēlojums [3].

Fizikālās īpašības. Hidroksilapatīta krāsa variē no bezkrāsainas līdz pelēkai un dzeltenai. Pēc Mosa skalas, tā cietība atbilst 5,0. Blīvums ir $3,14 - 3,21 \text{ g/cm}^3$, mehāniskas iedarbības rezultātā minerāls diezgan viegli lūzt [4]. Hidroksilapatīta kristāliem raksturīga heksagonālā singonija un tie pieder heksagonāli – dipirimidālajai simetrijas klasei, kuras simetrijas formula ir L_6PC [5]. No tā izriet, ka ideālam hidroksilapatīta kristālam ir simetrijas centrs, viena simetrijas plakne, kā arī viena sestās kārtas simetrijas ass. Telpiskā hidroksilapatīta struktūra parāda, ka Ca^{2+} jonus koordinē PO_4^{3-} joni, kā arī OH^- joni, kuri izvietojas stingri noteiktā trīsdimensionālā struktūrā [6].



1.3. att. Hidroksilapatīta kristāla telpiskā uzbūve.

Jebkuri apatītu minerāli slikti šķīst ūdenī. Piemēram, hidroksilapatīta šķīdības reizinājums ir $2,34 \cdot 10^{-59}$, savukārt fluorapatīta šķīdības reizinājums ir $3,60 \cdot 10^{-60}$ [7].

Hidroksilapatītu izmantošana. Dabīgos, fosforu saturošos, minerālus, tajā skaitā hidroksilapatītus, ļoti plaši izmanto rūpniecībā, fosforskābes, kā arī dažādu augsnes minerālmēslu ražošanai. Ortofosforskābes ražošanas procesā iespējama divējāda apatītu apstrāde. Ja fosforskābe tiek iegūta tā dēvētajā slapjajā procesā, tad hidroksilapatītu apstrādā ar sērskābi, un iegūto ortofosforskābi tālāk attīra. Sausajā procesā hidroksilapatīts elektriskajā krāsnī tiek karsēts ar koksa oglēm un kvarcu (SiO_2), kur no tā ķīmisku reakciju rezultātā veidojas baltais fosfors. Tas tālāk tiek pārvērsts ortofosforskābē [1].

1956. gadā zviedru bioķīmiķis Arne Tiselius (*Arne Tiselius*) atklāja iespēju proteīnu attīrīšanai izmantot hidroksilapatīta hromatogrāfiskās kolonnas. Ar šādām hromatogrāfiskajām kolonnām ir iespējams atdalīt dažādus proteīnus, kuru izoelektriskie punkti ir pH vērtību robežās 3,5 – 11,0 [8]. Hidroksilapatīta hromatogrāfiskās kolonnas tiek izmantotas augstas efektivitātes šķidrums hromatogrāfijā. To pildījums parasti ir hidroksilapatīta gēls ar neregulāru daļiņu izmēru, kura fizikālās un mehāniskās īpašības ir nepilnīgas. Lai paaugstinātu hidroksilapatīta fizikālo un ķīmisko stabilitāti, kolonnu pildīšanai ieteicams izmantot sfēriskas hidroksilapatīta granulas, kuru diametrs ir robežās no 20 līdz 80 μm [9].

Hidroksilapatīta hromatogrāfisko kolonnu atdalīšanas spēja galvenokārt pamatojas uz tajā esošajām brīvajām PO_4^{3-} ; OH^- un Ca^{2+} grupām. Šādu hromatogrāfisko kolonnu aktivizē, to skalojot ar fosfātjonu saturošu buferšķīdumu, kā rezultātā notiek negatīva lādiņa veidošanās uz kolonnas sienām. Šis lādiņš sekmē bāzisko aminoskābju adsorbciju un aizkavē skābo aminoskābju saistīšanos. Savukārt aminoskābju karboksilgrupas kompleksi saistās ar Ca^{2+}

joniem [10]. Aminoskābju eluēšana no kolonnas notiek, izmantojot dažādu sāļu ūdens šķīdumus. Piemēram, bāziskās aminoskābes ir iespējams eluēt, izmantojot šķīdumus, kuri satur tādus anjonus kā F^- , Cl^- , ClO_4^- , SCN^- un PO_4^{3-} [9].

Hidroksilapatīti medicīnā. Vislielākā nozīme hidroksilapatītam ir kā galvenajai mugurkaulnieku zobu un kaulu sastāvdaļai [1]. Mugurkaulnieku skeleta kauliem piemīt it kā grūti savienojamas īpašības: elastība un cietība. Kaulu elastību nodrošina tajos sastopamās organiskās vielas, galvenokārt kolagēns. Savukārt kaulu cietību nodrošina dažādas minerālvielas, no kurām galvenās ir hidroksilapatīts $Ca_5(PO_4)_3(OH)$, fluorapatīts $Ca_5(PO_4)_3F$ un karbonātopatīts $Ca_{10}(PO_4)_6CO_3$. Kopējā kalcija masa pieauguša cilvēka ķermenī sasniedz aptuveni 1 kg [11]. Tā kā sintezēta hidroksilapatīta struktūra atbilst kaulos esošo minerālvielu struktūrai, tad to uzskata par ļoti perspektīvu materiālu dažādu ortopēdisko un dentālo implantu izgatavošanai [12]. Sintezēts hidroksilapatīta pulveris ir bioloģiski saderīgs materiāls. Tas nozīmē, ka tas var saaugt ar apkārtējiem audiem. Patiecoties šādai mijiedarbībai palielinās implantu mehāniskā stabilitāte. Mūsdienās dažādas ortopēdiskās protēzes parasti gatavo no titāna. Šim metālam piemīt augsta bioloģiskās saderības nodrošināšanas spēja, turklāt tas ir izturīgs pret koroziju, jo tā virskārtu klāj plāna TiO_2 kārtiņa. Bieži vien implantus pārklāj ar plānu hidroksilapatīta kārtiņu, kas nodrošina to saaugšanu ar kaulu [13]. Tieši šā iemesla dēļ ir ļoti svarīgi nodrošināt izmantojamo hidroksilapatīta pulveru ķīmisko tīrību. Tas iespējams, izmantojot augstas kvalitātes izejvielas un rūpīgi pārdomātus sintēzes procesus, kuros līdz minimumam tiek samazināta dažādu piemaisījumu iespējamā nokļūšana reakcijas maisījumā. Hidroksilapatīta kristāliskā režģa uzbūve nodrošina iespēju, ka šajā savienojumā notiek dažādu ķīmisko elementu aizvietošanās. Medicīnā izmantojamajos hidroksilapatītos bieži vien CO_3^{2-} jons aizstāj OH^- jonu, savukārt Mg^{2+} , Sr^{2+} , Si^{2+} un Zn^{2+} joni aizstāj Ca^{2+} jonu [14].

Arī mugurkaulnieku zobi lielā daudzumā satur dažādus kalcija sāļus no kuriem svarīgākais ir hidroksilapatīts. Kā jau iepriekš tika minēts, šim minerālam ir ļoti neliels šķīdības reizinājums, tāpēc tas ir noturīgs pret apkārtējās vides iedarbību. Taču skābā vidē hidroksilapatīta šķīdība palielinās. Tātad, lietojot uzturā skābus produktus, tiek apdraudēta zobu veselība. Zobus iespējams aizsargāt, lietojot fluoru saturošu zobu pastu, jo tajā esošie fluorīdioni aizvieto hidroksilapatītā esošos hidroksiljonus, tādējādi palielinot zobu izturību.

Starptautiskā organizācija ASTM (*American Society for Testing and Materials*) International, kura izstrādā un publicē standartus, kas attiecas uz dažādu jomu materiāliem, produktiem un pakalpojumiem ir izstrādājusi standartu, kas nosaka pieļaujamo vairāku

metālisko elementu saturu medicīnā izmantojamajos hidroksilapatītos. Šis standarts attiecināma arī uz citiem biomateriāliem, kuru sastāvā ir kalciji. Šīs pieļaujamās metālisko elementu koncentrācijas ir apkopotas 1.1. tabulā.

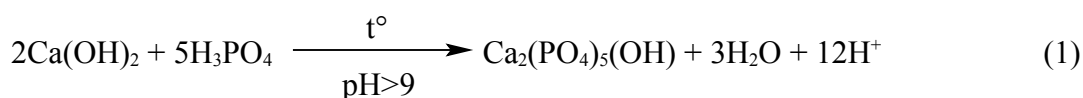
1.1. tabula

Pieļaujamās metālisko elementu masas koncentrācijas kalciju saturošos biomateriālos [15]

Elements	γ_{\max} , mg/kg
As	3
Cd	5
Hg	5
Pb	30
Citi smagie metāliskie elementi	50

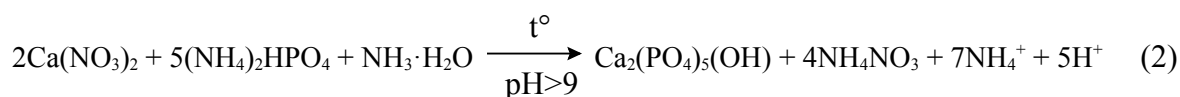
Hidroksilapatītu sintēze. Hidroksilapatītu sintēzei laboratorijās izmanto dažādas metodes, arī izejvielas šī savienojuma sintēzei ir visai dažādas. Parasti izmanto dažādus kalcija sāļus, kuriem pievieno fosforskābi vai arī fosfātu saturošus sāļus. Sintēzes iznākuma optimālai nodrošināšanai nepieciešams pietiekami bāzisks vides pH. Ja vides bāziskums nav pietiekams, pastāv iespēja, ka reakcijas produkts būs hidroksilapatīts ar nepietiekamu kalcija sastāvu [16]. Galvenais kvantitatīvais lielums, kas raksturo sintēzē iegūto savienojumu ir Ca:P attiecība, kas stehiometriskā hidroksilapatīta gadījumā ir vienāda ar 1,667. Ja iegūtajā savienojumā bez hidroksilapatīta ir arī kalcija trifosfāts, tad attiecība $\text{Ca:P} > 1,667$. Savukārt ja iegūtais hidroksilapatīts ir ar nepietiekamu kalcija sastāvu, tad attiecība $\text{Ca:P} < 1,667$ [17].

Viena no sintēzes iespējām ir Ca(OH)_2 suspensijai lēni pa pilienam pievienot H_3PO_4 . Šajā gadījumā nepieciešams vides pH vērtībai jābūt lielākai par 9. Sintēzes procesa laikā ortofosforskābes pievienošanas ātrumam jābūt nemainīgam un nepieciešams nodrošināt pastāvīgu reakcijas maisījuma maisīšanu. Sintēze noris saskaņā ar reakciju (1). Šajā gadījumā produkta veidošanās notiek lēni un sintēze aizņem diezgan ilgu laiku. Sintēze parasti norisinās temperatūras diapazonā no 25 – 90 °C. Jo augstāka ir reakcijas temperatūra, jo augstāka ir reakcijas produkta kristalizācijas pakāpe.



Hidroksilapatīta sintēze, kā izejvielas izmantojot $\text{Ca(NO}_3)_2$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ un $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ arī ir populāra metode. Amonjaka ūdens šķīdums tiek izmantots, lai uzturētu konstantu reakcijas vides pH. Reakcija (2) noris ātrāk kā augstāk minētā reakcija (1). Taču šajā

gadījumā ir nepieciešama reakcijas produkta attīrīšana no amonija un nitrātuju piemaisījumiem, to mazgājot.



Pēdējā laikā lielu popularitāti gūst sola – gēla metode, ar kuras palīdzību sintezētais hidroksilapatīts ir ar augstāku homogenitātes pakāpi un mazāku piemaisījumu daudzumu [18]. Šajā metodē parasti izmanto dažādus kalcija sāļus un organiskas vielas, kuras darbojas kā fosfāta prekursori. Tas nozīmē, ka tās lēni, bet nepārtraukti reakcijas maisījumā ievada PO_4^{3-} jonus. Dažādos literatūras avotos minēti tādi sola – gēla metodē izmantoti reaģentu pāri kā kalcija dietoksīds ($\text{Ca}(\text{OEt})_2$) un trietilfosfāts ($\text{PO}(\text{OEt})_3$); kalcija acetāts ($\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$) un trietilfosfāts; kalcija nitrāts un fenildihlorofosfīts ($\text{C}_6\text{H}_5\text{PCl}_2$) un citi [19].

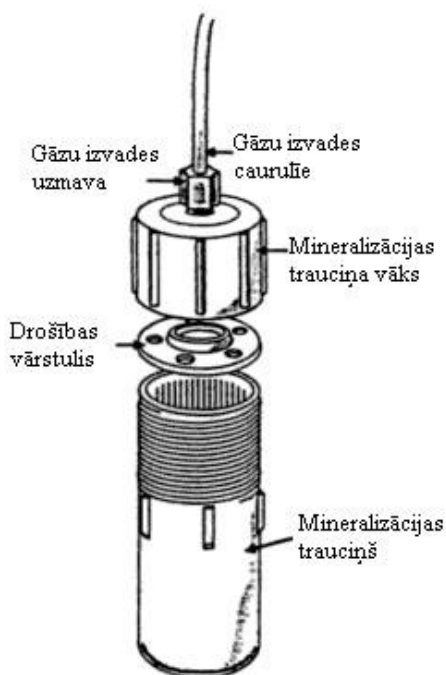
1.2. Paraugu mineralizācija, izmantojot mikroviļņu enerģiju

Bieži vien, lai kādu paraugu analizētu ar noteiktu metodi, to vispirms nepieciešams izšķīdināt. Parasti šķīdināšanu veic vaļējā traukā, piemēram vārglāzē vai koniskajā kolbā, un tālāk ar izšķīdināto paraugu veic nepieciešamās manipulācijas (atšķaidīšanu, ekstrakciju u.c.). Taču ir gadījumi, kad šāda paraugu apstrāde ir nevēlama, piemēram, ja nepieciešams analizēt ļoti nelielus metālisko elementu daudzumus paraugā. Iespējams arī, ka paraugs ļoti slikti šķīst un tā izšķīdināšanai būtu nepieciešams ievērojams šķīdinātāja tilpums. Šādos gadījumos iespējams izmantot parauga mineralizāciju ar mikroviļņu enerģiju.

Parauga sagraušanai slēgtā traukā mikroviļņu krāsnī ir vairākas priekšrocības. Izmantotie trauki parasti gatavoti no polimēriem, kuriem ir salīdzinoši maza iespēja saturēt kādus metālu piemaisījumus, kuri varētu pāriet analizējamajā paraugā. Turpretī, mineralizējot paraugu stikla vai keramikas traukos pastāv liela iespēja, ka paraugs varētu tikt piesārņots. Tā kā mineralizācijā ar mikroviļņu enerģiju tiek izmantoti slēgti trauki, tad samazinās iespēja, ka paraugs varētu tikt piesārņots ar apkārtējā vidē esošajiem traucējošiem elementiem, kā arī samazinās šķīdinātāja patēriņš, jo tā iztvaikošanas iespēja ir samazināta. Viens no galvenajiem faktoriem, kas mineralizāciju ar mikroviļņu enerģiju padara par pēdējā laikā arvien plašāk lietotu metodi, ir nelielais paraugu sagatavošanai nepieciešamais laiks un iespējamā programmas automatizācija [20].

Mikroviļņi ir elektromagnētiskā starojuma veids, kura viļņu garums variē diapazonā no 1 mm – 1 m. Mikroviļņu mineralizācijas iekārta sastāv no mikroviļņu krāsns, mikroviļņu ģeneratora, rotējoša mineralizācijas trauciņu turētāja un krāsnij piemērotas, kontrolējamās

ventilācijas sistēmas. Mineralizācijas trauciņi parasti izgatavoti no teflona un spēj izturēt augstu spiedienu (līdz 5000 kPa) un temperatūru (līdz 300 °C). Trauciņus noslēdz ar vāciņiem, kuros iestrādāti drošības ventiļi, kas nepieļauj pārlietu liela spiediena rašanos trauciņā. Katrs mineralizācijas trauciņš tiek ievietots speciālā turētājā un šie turētāji tiek ievietoti rotorā [21].



1.3. att. Mineralizācijas trauciņa shematiska uzbūve.

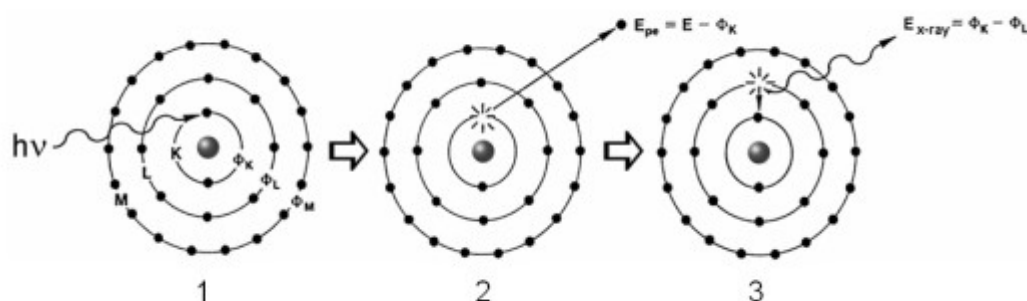
Mikroviļņu mineralizācijas iekārtās mikroviļņu starojumu ģenerē magnetrons. Šajās iekārtās mikroviļņu starojuma frekvence ir 2,45 MHz un viļņu garums – 12,2 cm. Šādu mikroviļņu enerģija ir zemāka par to, kura nepieciešama, lai sarautu organisko molekulu saites. Dažādi materiāli un vielas mikroviļņus absorbē dažādi, atkarībā no to dielektriskās konstantes un dielektriskā zuduma. Teflons, no kā izgatavoti mineralizācijas trauciņi, mikroviļņu starojumu praktiski neabsorbē, taču šķīdumi, kas atrodas šajos trauciņos to absorbē. Polāras vielas (piemēram ūdens šķīdumi) absorbē mikroviļņus un to dipoli rotējot mēģina pielāgoties elektriskajam laukam, kā rezultātā notiek šķīduma sasilšana.

1.3. Viļņu dispersā rentgenstaru fluorescences spektrometrija (WD–XRF)

Rentgenfluorescences spektrometrija ir viena no fizikālām analīzes metodēm, kas ir precīza, ātra un vielu nesagraujoša. Tā ļauj iegūt datus par elementu kvantitatīvo un

kvalitatīvo sastāvu. Ar šo metodi iespējams tieši analizēt paraugu, veicot minimālu tā sagatavošanu. Rentgenfluorescences spektrometrija ir multielementu analīzes metode.

Veicot rentgenfluorescento analīzi, ar primāro rentgenstarojumu, no paraugā esošo atomu iekšējiem enerģijas līmeņiem tiek izsisti elektroni, līdz ar to šajās vietās parādās tukšumi, kas aizpildās ar elektroniem no augstākiem enerģijas līmeņiem. Arī šajās pārejās izdalās rentgenstarojums, bet nu jau ar mazāku enerģiju nekā primārais rentgenstarojums. Katram ķīmiskajam elementam šīs elektronu pārejas ir atšķirīgas un līdz ar to ir atšķirīgs arī katra ķīmiskā elementa sekundārais rentgenstarojums. Rentgenfluorescences analīzes spektros tiek attēlota starojuma intensitāte atkarībā no pievadītās enerģijas [22].



1.4. att. Sekundārā rentgenstarojuma rašanās, veicot parauga apstarošanu

Izstarotais sekundārais rentgenstarojums ir jāsadala atsevišķās spektrālajās līnijās. To var izdarīt izmantojot divu dažādu veidu spektra reģistrēšanas paņēmienus. Viens no tiem ir, izmantojot enerģijas dispersijas detektoru, savukārt otrs – izmantojot viļņu dispersijas detektoru.

Rentgenstaru avots. Par ideālu rentgenstaru avotu būtu uzskatāms izturīgs rentgenstaru lāzers, kura radītais monohromais starojums būtu pietiekami spēcīgs. Šādam lāzeram būtu regulējams izstaroto viļņu garums. Šādi varētu nodrošināt selektīvu atomu ierosināšanu un paplašināt rentgenfluorescences spektrometrijas izmantošanas iespējas [23]. Šobrīd XRF kā starojuma avotus izmanto rentgenstaru lampas. To funkcija ir radīt augstas intensitātes rentgenstarus ar ierobežotu enerģijas diapazonu. Rentgenstaru lampa veidota tā, lai tajā būtu vakuums. Lampā atrodas katods, kas atbrīvo elektronus un anods, kas šos elektronus uztver. Vakuumā elektronus paātrina šim nolūkam speciāli pievadīts paaugstināts spriegums. Elektronam ietriecoties anodā, tas no šī metāla kodolam tuvas orbitāles izsit elektronu. Tukšo orbitāli aizpilda elektroni no augstākām orbitālēm, pārejas procesā izstarojot

rentgenstarojumu. Šis rentgenstarojums, izejot caur speciālu metāla (parasti Be) lodziņu tiek novirzīts nepieciešamajā virzienā un leņķī uz analizējamo paraugu.

Sekundāro rentgenstarojumu izkliedējošais elements. WD – XRF metodē pastāv iespēja monohromatizēt gan primāro, gan sekundāro rentgenstarojumu. Primārā rentgenstarojuma monohromatizēšanai nozīme ir tikai gadījumā, ja analīzes metodi paredzēts izmantot kāda konkrēta ķīmiskā elementa noteikšanai. Tāpat kā atomabsorbcimetrijas gadījumā, arī šajā analīzes metodē katra elementa atomi absorbē noteiktas enerģijas rentgenstarojumu.

Savukārt sekundārā rentgenstarojuma izkliedēšana, atkarībā no to viļņu garuma ir obligāti nepieciešama, lai detektors spētu uztvert katram ķīmiskajam elementam raksturīgā starojuma intensitāti. Pārsvārā kā šādus izkliedējošo elementu izmanto kristālu, kurš darbojas kā difrakcijas režģis. Daži no izmantojamajiem kristāliem ir, piemēram, LiF, Si, Ge, InSb u.c. Atkarībā no tā kāds kristāls tiek izmantots, atšķiras nosakāmo ķīmisko elementu daudzums [23].

Detektors. Tā galvenais uzdevums ir pārveidot uztverto starojumu elektriskā impulsā, kuru tālāk iespējams apstrādāt ar speciālām datorprogrammām. Šie elektriskie impulsi tiek skaitīti un, novērtējot to daudzumu konkrētā laika vienībā, tiek noteikta sekundārā rentgenstarojuma intensitāte. Visbiežāk sastopami ir divu veidu detektori:

- ar gāzi pildīts detektors;
- scintilācijas detektors.

Ar gāzi pildītā detektora gadījumā notiek mijiedarbība starp uztverto starojumu un detektorā esošajām inertās gāzes molekulām, kuras aptver spēcīgs elektriskais lauks. Mijiedarbības rezultātā atbrīvojas elektroni, kuri kustas uz anoda pusi un, radot pulsāciju ārējā elektriskajā laukā, raksturo uztvertā starojuma intensitāti.

Scintilācijas detektorā rentgenstaru fotona enerģijas pārvēršana elektriskajā impulsā notiek divstadiju procesā. Pirmajā stadijā rentgenstaru fotoni iedarbojās uz luminoforu (scintilatoru, kas parasti sastāv no fosfora vai nātrija jodīda, kas piesātināts ar talliju), tas emitē starojumu ar lielāku viļņa garumu (parasti zilo gaismu). Otrajā procesa stadijā luminofora radītā zilā gaisma nonāk fotopavairotājā, kas pārvērš to elektriskajā impulsā. Gaismas fotoni tālāk nonāk uz antimona/cēzija fotokatoda, katrs rada elektronu emisiju, kuru plūsma pastiprinās 10 dinožu rindā. Katrai dinodei vienai par otru sekojoši ir augstāks spriegums. Izmantojot fotoelektronu kinētisko enerģiju, katra dinode proporcionāli palielina

izstaroto fotoelektronu skaitu. Pēc pēdējās dinodes fotoelektroni triecas pret anodu, radot sprieguma impulsu. Tas ir proporcionāls detektorā nonākušajam rentgenkvantu skaitam [23].

Lai ar rentgenfluorescences metodi veiktu kvantitatīvu paraugu analīzi, vispirms nepieciešams veikt kalibrāciju katram nosakāmajam jonam, ņemot vērā arī matricas ietekmi uz analīžu pareizību un precizitāti. Citos gadījumos nav iespējams runāt par nelielu piemaisījumu daudzumu precīzu noteikšanu.

1.4. Pulvera rentgendifraktometrija (XRD)

Rentgenstaru difrakcija ir vispusīga analītiska metode, ar kuras palīdzību iespējams pētīt dažādus kristāliskus savienojumus. Rentgendifraktometrus iedala viena kristāla un pulvera rentgendifraktometros. Viena kristāla difraktometrus parasti izmanto, lai noteiktu kādas jauniegūtas vielas molekulāro struktūru, savukārt pulvera rentgendifraktometrus – lai identificētu vielas fāzes un noteiktu fāžu kvantitatīvo attiecību analizējamajā paraugā.

Rentgendifraktometriskā analīzes metode pamatojas uz to, ka katrai saliktai kristāliskajai vielai atomu izvietojums kristālos ir atšķirīgs, kā rezultātā atšķiras šo savienojumu rentgendifraktogrammas. Šī metode balstā uz rentgenstarojuma izkliedi, apstarojot atomus ar rentgenstarojumu. Atomi izkliedē rentgenstarojumu visos virzienos, tādēļ, pārvietojot detektoru apkārt paraugam, tiek noteikti virzieni, kuros ir intensīvāka starojuma izkliede (difrakcija). Rentgenstaru difrakcija veidojas jebkurā kristāliskajā vielā, kuras kristāliskajā režģī atomi ir sakārtoti regulāri un noteiktos attālumos [24].

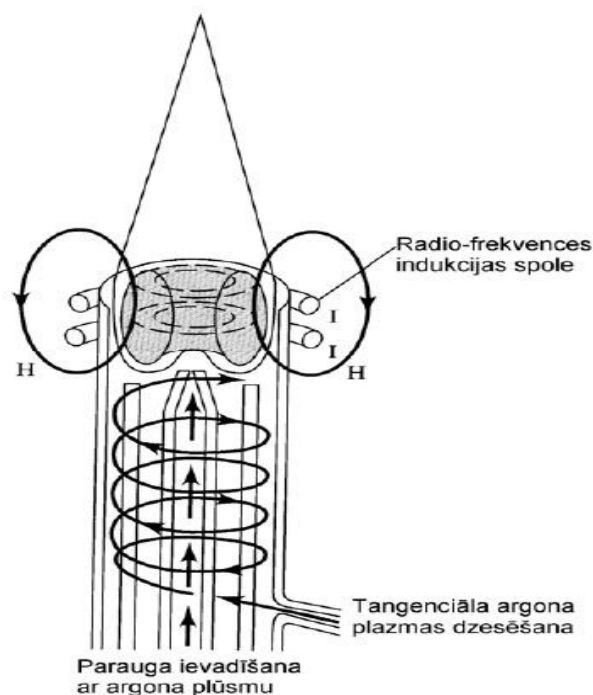
Rentgendifraktometrā ir divas galvenās sastāvdaļas: rentgenstaru avots un detektors. Pārsvārā laboratorijās izmantotajos pulvera rentgendifraktometros rentgenstaru avots ir rentgenstaru lampa. Un biežāki izmantotais detektors ir scintilācijas detektors. Gan rentgenstaru lampas, gan scintilācijas detektora darbības principi sīkāk aprakstīti 1.3. nodaļā.

1.5. Induktīvi saistītās plazmas spektrometrija (ICP)

Plazma ir viens no četriem vielas agregātstāvokļiem. Tā ir jonizēta gāze, kur lādētās daļiņas var brīvi pārvietoties. Atšķirībā no gāzes, plazma ir elektrovadītājs. Plazma rodas, sakarsējot gāzes līdz augstām temperatūrām, vai jonizējot tās citā veidā, piemēram, ar intensīvu elektrisko lauku.

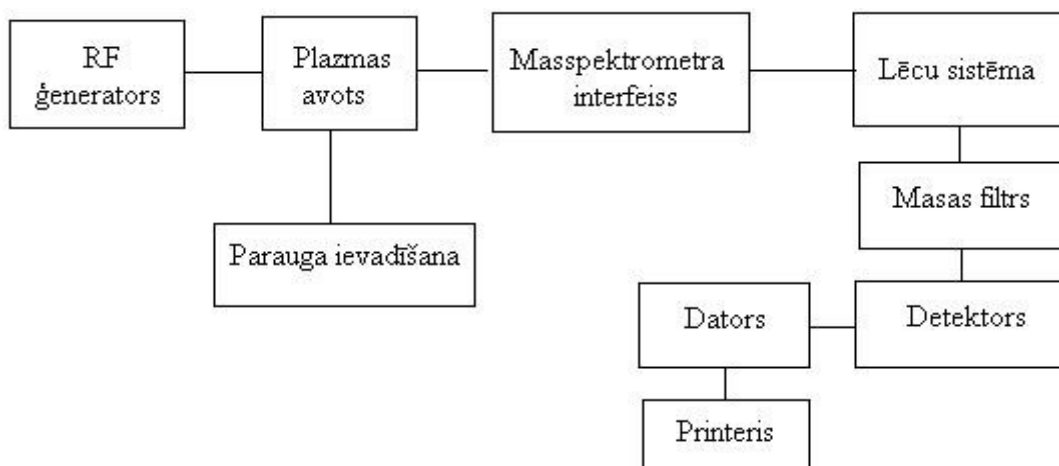
Plazmas avota uzbūve. Induktīvi saistītās plazmas avots sastāv no trim koncentriskām kvarca caurulītēm, caur kurām plūst argons. Atkarībā no plazmas avota

uzbūves, gāzes plūsmas ātrums ir 5 – 20 L/min. Induktīvi saistītā plazma veidojas saistot radiofrekvenču (RF) ģenerators enerģiju ar elektromagnētisko lauku. Kvarca caurulītes galu apņem indukcijas spole, kas veidota no 3 mm Cu caurules, kura trīs tinumos apvīta ap kvarca degli. Šai spolei pievada RF jaudu ar frekvenci 27 MHz vai 40 MHz. Argona jonizāciju iniciē elektroni, kas veidojas no Teslas tinumā ģenerētas dzirksteles. Kad plazma ir iniciēta, sākas ilgstošs process, kurš turpinās, kamēr vien tiek pievadīta radiofrekvence. Tā kā plazmas temperatūra ir ļoti augsta, tad kvarca degli nepieciešams papildus dzesēt ar argona plūsmu.



1.5. att. Induktīvi saistītās plazmas avota uzbūve

Parauga ievadīšana. ICP–MS var izmantot jebkāda agregātstāvokļa paraugu pētījumiem. Atkarībā no parauga agregātstāvokļa atšķiras to ievadīšanas veids plazmā. Visbiežāk izmanto šķidru paraugu analīzi. Šādu paraugu ar speciālu izsmidzinātāju sākumā pārvērš mitrā aerosolā. Ievadītajam parauga aerosolam sasniedzot karsto plazmas fronti šķīdinātājs tiek ietvaicēts un veidojas sausais aerosols, kurš tālāk sasniedzot karstāku plazmas daļu sadalās molekulās un atomos. Sasniedzot vēl karstāku plazmas zonu notiek atomizācija un jonizācija [25]. Radušies joni tiek ievadīti masspektrometriskajā daļā. Tur tie parasti tiek analizēti ar kvadrupolu masas filtru. Atomi, kuri netiek aizturēti masas filtrā, nonāk līdz detektoram, kur tiek reģistrēta speciālā datu apstrādes sistēmā, kura pirms tam ir kalibrēta, izmantojot kalibrēšanas šķīdumu, kurš satur savienojumus ar precīzi zināmām jonu masām.



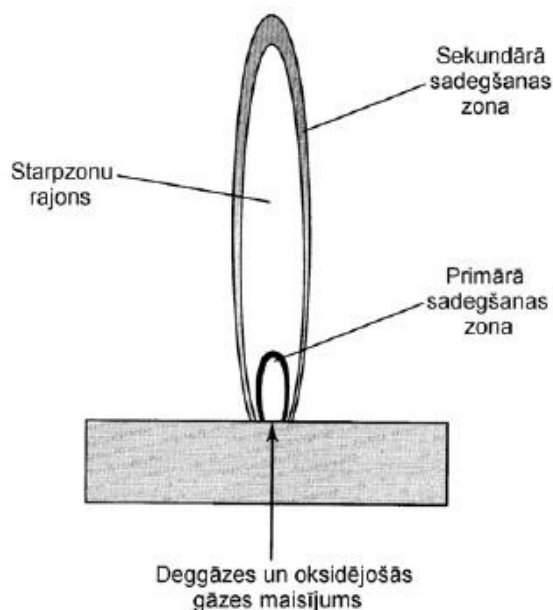
1.6. att. Induktīvi saistītās plazmas masspektrometra uzbūves shēma.

Lai veiktu kvantitatīvu noteikšanu, pirms analīzes nepieciešams veikt kalibrēšanu, izmantojot standartšķīdumus, kuri satur nosakāmos jonus precīzi zināmā koncentrācijā. Šīs metodes noteikšanas robežas variē, atkarībā no nosakāmā jona [26].

1.6. Liesmas atomabsorbcijas spektrometrija (FAAS)

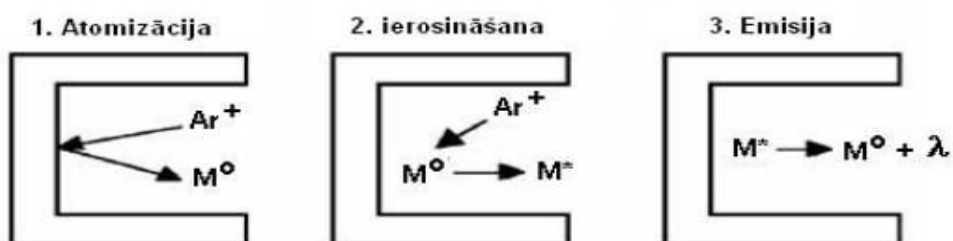
Atomabsorbcijas spektrometriju 20. gs. 50. gados atklāja Volšs (Walsh), Alkemads (Alkemads) un Melacs (Melatz). Šī ir viena no visizplatītākajām analīzes metodēm testēšanas laboratorijās, jo tā ir relatīvi lēta un vienkārša ekspluatācijā. Atomabsorbciometrijā par analītisko signālu izmanto atomu līnijaspektra rezonanses līniju, jo tās intensitāte ir proporcionāla nosakāmā elementa koncentrācijai.

Parauga atomizācija. Kā atomizatoru šajā metodē izmanto liesmu. To veido deggāze un oksidējošā gāze. Parasti kā deggāzi izmanto acetilēnu, savukārt kā oksidējošo gāzi – gaisu. Ar šādu gāzu maisījumu maksimālā iegūstamā liesmas temperatūra ir 2400 °C [27]. Paraugu ievada liesmā, izmantojot speciālu izsmidzinātāju. Paraugs liesmā tiek ievadīts aerosola veidā. Liesmas primārajā sadegšanas zonā notiek parauga desolvatizācija. Tālāk cietās daļiņas tiek ievadītas liesmas konusa vidusdaļā. Šajā karstākajā daļā notiek cieto daļiņu iztvaicēšana un atomizācija. Tālāk atomi nonāk liesmas ārējā zonā.



1.6. att. Liesmas zonas.

Dobā katoda lampa. Atomabsorbcijas spektrometrijā uz atomizatoru tiek virzīts monohromatisks starojums, kura avots parasti ir dobā katoda lampa. Šī lampa sastāv no dobā katoda, kura dobums ir pārklāts ar nosakāmā elementa materiālu. Lampa ievietota stikla korpusā ar kvarca lodziņu izejošajam starojumam. Lampas ir pildīta ar Ne vai Ar. Raksturīgā starojuma veidošanās sastāv no vairākiem posmiem. Pievadot lampai noteiktu spriegumu un strāvu starp katodu un anodu, notiek argona jonizēšanās. Nākošajā posmā argona pozitīvajam jonam triecoties pret negatīvo katoda materiālu elektriskā laukā ar paātrinājumu, tas izsit materiāla atomu. Nākošajā posmā metāla atoms tiek ierosināts ar argona jonu un pārejot ierosinātam atomam pamatstāvoklī izdalās katram elementam raksturīgais emisijas starojums ar noteiktu viļņa garumu [28].



1.7. att. Starojuma veidošanās dobā katoda lampā.

Starojumam no dobā katoda lampas krīt uz liesmu, daļa šī starojuma tiek absorbēta. Absorbēcija ir proporcionāla nosakāmā jona koncentrācijai analizējamajā paraugā. Neabsorbētais starojums krīt uz monohromatoru. Tālāk starojums nokļūst detektorā un tiek apstrādāts ar šim nolūkam īpaši izveidotu datorprogrammu [29].

Metodes noteikšanas robeža, atkarībā no nosakāmā elementa, ir daži mg/L. Taču metodes galvenais trūkums ir tas, ka šī ir viena elementa analīzes metode. Turklāt katra elementa analizēšanai nepieciešama atsevišķa dobā katoda lampa. Tieši šis ir viens no iemesliem, kas visvairāk sadārdzina analīzes izmaksas.

1.7. Analītisko metožu salīdzinājums

Darbā tika izmantotas 3 kvantitatīvas paraugu noteikšanas metodes. 1.2. tabulā apkopotas WD – XRF, ICP – MS un FAAS metožu priekšrocības un trūkumi.

1.2. tabula

Instrumentālo analīžu metožu salīdzinājums

Parametrs	WD – XRF	ICP – MS	FAAS
Multielementu analīzes metode	Jā	Jā	Nē
Noteikšanas robeža	~ 1 mg/kg	~ 1 ng/kg	~ 1 mg/kg
Nosakāmo elementu skaits vienā analīzes reizē	~ 30	~ 30	1
Paraugu sagraujoša metode	Nē	Jā	Jā
Analīzes laiks	1 – 30 min/30 elem.	2 – 4 min/30 elem.	10 – 14 s/elem.
Aparatūras uzturēšanas izmaksas	Vidējas	Augstas	Zemas

2. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA

2.1. Izmantotā aparatūra un reaģenti

- Analītiskie svāri *Precisa XB 220A*, $m_{\max} = 220$ g, precizitāte $\pm 0,0001$ g;
- laboratorijas svāri KERN 440 – 33N, $m_{\max} = 200$ g, precizitāte $\pm 0,01$ g;
- pulvera rentgendifraktometrs D8 Advance Bruker (starojums: $\text{CuK}\alpha$; anodspriegums 40 kV; anodstrāva: 40 mA; mērijuma solis: $0,02^\circ$; skaitīšanas laiks uz soli: 0,5 s);
- rentgenfluorescences spektrometrs Bruker S8 TIGER (maksimālā jauda 4 kW, rentgenlampas anoda materiāls Rh, kolimatora maska – 34 mm, 0,2 mm biezs Cu filtrs primārā rentgenstarojuma atdalīšanai);
- induktīvi saistītās plazmas masspektrometrs PerkinElmer SCIEX ELAN DRC-e, dzesējošā un plazmas gāze Ar (tīrības pakāpe 99,999%, izplatītājs AGA);
- liesmas atomabsorbciometrs PerkinElmer Aanalyst 200 (deggāze – acetilēns (plūsmas ātrums – 2,5 L/min, tīrības pakāpe 99,6%, izplatītājs AGA), oksidētājgāze – gaiss (plūsmas ātrums – 10,0 L/min); liesmas platums – 10 cm);
- mikroviļņu mineralizācijas iekārta Multiwave 3000 (Anton Paar), PerkinElmer;
- 100 mL augstspiediena teflona traučiņi (max spiediens 100 bar un max temperatūra 260°C);
- H_2O_2 30% (Suprapur, Merck; R: 5, 8, 20/22, 35; S: 1/2, 17, 26, 28, 36/37/39, 45);
- HNO_3 65% (Suprapur, Merck; R: 8, 35; S: 1/2, 23, 26, 36, 45);
- HCl 33% (Penta, R: 34, 37; S: 1/2, 26, 45)
- ICP – MS standartšķīdums iekārtas ikdienas pārbaudei, kas satur 9 elementu jonus: Mg, Cu, Rh, Cd, In, Ba, Ce, Pb, U; 1% HNO_3 šķīdumā; $\gamma = 10$ $\mu\text{g/L}$ (Perkin Elmer; R: 34; S: 36, 37, 39 – 26 – 45);
- augstas tīrības standartšķīdums, kas satur Mn, Sr, Cu, Zn, Cd, Ba, Pb jonus, $\gamma = 10$ $\mu\text{g/mL}$, 2% HNO_3 šķīdumā (PerkinElmer; R: 34; S: 36, 37, 39 – 26 – 45);
- Mg jonu standartšķīdums $\gamma = 1000\text{mg/L}$ (Merck; R: 36/38; S: 26);
- Fe jonu standartšķīdums $\gamma = 1000$ mg/L (Scharlau; R: 36/38; S: 26-37)
- mikropipete Eppendorf Research 5000 (500 – 5000 $\mu\text{L} \pm \leq 5,0$ μL);

- mikropipete Ranin Pipet–Lite (2 – 20 $\mu\text{L} \pm \leq 0,05 \mu\text{L}$);
- mikropipete Rainin Pipet–Lite (20 – 200 $\mu\text{L} \pm \leq 0,25 \mu\text{L}$);
- ahāta piesta;
- žāvējamaiss skapis Memmert, $t_{\text{max}} = 220 \text{ }^\circ\text{C}$.

2.2. Paraugu iegūšanas metožu apraksts un to raksturojums

Analizējamie hidroksilapatītu paraugi sintezēti Rīgas Tehniskās universitātes Rīgas Biomateriālu inovāciju un attīstības centrā (RTU RBIAC). Sintēzes gaitā $\text{Ca}(\text{OH})_2$ suspensijai ūdenī pievieno ortofosforskābes šķīdumu ar vidējo ātrumu 0,75 mL/min. Katra sintēze norit aptuveni 4 – 5 stundas. Hidroksilapatītu paraugu sintēzē izmantoti CaO, kas iegādāti no izplatītājiem Riedel – de Haën un Fluka.

Ķīmiskai izpētei saņemti astoņu hidroksilapatīta pulveru sintēžu gala produktu paraugi, kā arī no izplatītāja iegādāts hidroksilapatīta paraugs un divi CaO paraugi, kuri tikuši izmantoti hidroksilapatītu sintēzē. Saņemts arī viens CaO paraugs, kas RTU RBIAC iegūts no vistu olu čaumalām. To apzīmē kā CaO^{olas} . Atsevišķu sintēžu gala produktu paraugi tika apdedzināti mufeļkrāsnī 1 stundu 1100, 1200 un 1300 $^\circ\text{C}$ temperatūrā. Šāda paraugu apdedzināšana tika veikta, lai stabilizētu Ca:P attiecību paraugā. Turklāt, apdedzinot hidroksilapatītu paraugus augstās temperatūrās, palielinās to ķīmiskā un fizikālā stabilitāte, kā arī hidroksilapatīta daļiņu izmēri [30]. Informācija par analizējamajiem paraugiem apkopota 2.1. un 2.2. tabulā.

2.1. tabula

No izplatītāja iegādāto analizējamo paraugu raksturojums

Viela	Ražotājs	Parauga apzīmējums	Tīrības pakāpe
CaO	Riedel de-Haën	CaO Riedel	Puriss, CaO 96 – 100,5% $\gamma_{\text{Pb}} \leq 2 \text{ mg/kg}$
CaO	Fluka	CaO Fluka	Purum, CaO $\geq 97\%$
$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$	Fluka	Kom. HAp	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH}) \geq 97\%$

2.2. tabula

RTU RBIAC sintezēto hidroksilapatītu paraugu raksturojums

Izejviela	Sintēzes numurs	Karsēšanas temperatūra, $^\circ\text{C}$	Piezīmes	Parauga apzīmējums
CaO Riedel	139.	100	Tīrs hidroksilapatīts. Paraugs zilā krāsā, pieaugot karsēšanas temperatūrai, krāsas intensitāte palielinās.	139.
		1100		139. ¹
		1200		139. ²
		1300		139. ³

2.2. tabulas turpinājums

Izejviela	Sintēzes	Karsēšanas	Piezīmes	Parauga
-----------	----------	------------	----------	---------

	numurs	temperatūra, °C		apzīmējums
CaO Riedel	149.	100	Tīrs hidroksilapatīts.	149.
	153.	100		153.
	154.	100		154.
	173.	1100	Tīrs hidroksilapatīts. Paraugs zilā krāsā, pieaugot karsēšanas temperatūrai, krāsas intensitāte palielinās.	173. ¹
		1200		173. ²
		1300		173. ³
CaO Fluka	166.	1100	Maisījums – hidroksilapatīts/ β -Ca ₃ (PO ₄) ₂ .	166. ¹
		1200		166. ²
		1300		166. ³
	185.	1100	Tīrs β -Ca ₃ (PO ₄) ₂ .	185. ¹
		1200		185. ²
		1300		185. ³
	186.	1100	Maisījums – hidroksilapatīts/ β -Ca ₃ (PO ₄) ₂ .	186. ¹
		1200		186. ²
		1300		186. ³

RTU RBIAC uzņemtās sintezēto hidroksilapatītu rentgendifraktogrammas liecināja, ka sintēžu 139., 149., 153., 154., 173. gala produkti nesatur β -Ca₃(PO₄)₂ piemaisījumu. Savukārt 166. un 186. sintēžu gala produktos β -Ca₃(PO₄)₂ piemaisījums nepārsniedz 5% robežu.

2.3. CaO paraugu kvalitātes novērtējums, izmantojot XRD metodi

Izmantojot XRD metodi, novērtē divu kalcija oksīda paraugu – CaO Riedel un CaO olas – kvalitāti. Ar skalpeli no paraugu tabletēm nokasa pulverveida paraugu, kuru iepresē stikla kivetē un izmanto rentgendifraktogrammas uzņemšanai. Iegūtās rentgendifraktogrammas skat. 1. un 2. pielikumā.

2.4. Paraugu ķīmiskā sastāva noteikšana, izmantojot WD–XRF metodi

Paraugi saņemti jau sapsesētu tablešu formā ar diametru 20 mm. Taupot komerciāli iegādātā hidroksilapatīta pulvera daudzumu, paraugs Kom.HAp tika sagatavots sapsesētas tabletes formā ar diametru 10 mm. Paraugi 139.¹, 139.², 139.³ saņemti apdedzinātu pulveru veidā, jo to keramisko īpašību dēļ nebija iespējama presētu tablešu izveidošana. Sapsesēto tablešu ķīmiskais elementu sastāvs tika kvantificēts, izmantojot WD–XRF metodi.

Saņemto paraugu tabletes ievieto turētājā un nostiprina. Atkarībā no tabletes diametra izvēlas noteikšanas apstākļus un noteikšanas precizitāti (tabletēm ar $\varnothing = 20$ mm izvēlas noteikšanas režīmu *Full Analysis*, bet tabletei ar $\varnothing = 10$ mm noteikšanas režīmu *Best Detection*). Galvenā atšķirība minētajos noteikšanas režīmos ir analizējamo paraugu apstarošanas ilgums. WD–XRF metodes noteikšanas precizitāte balstās uz sekundārā izstarotā rentgenstarojuma sadalīšanu spektrālajās līnijās, to reģistrēšanu, un apstrādi ar speciālo

datorprogrammu Eval 2. Samazinoties paraugu tablešu diametriem, samazinās arī sekundārā rentgenstarojuma intensitāte. Tāpēc, lai nodrošinātu pietiekami precīzu kvantitatīvā sastāva noteikšanu arī tabletei ar diametru 10 mm, tika izmantots *Best Detection* noteikšanas režīms. Iegūtie rezultāti apkopoti 3.1. tabulā.

2.5. Paraugu sagatavošana analizēšanai ar ICP–MS un FAAS metodēm

Paraugu analīzei ar ICP–MS un FAAS tos nepieciešams izšķīdināt. Lai piemeklētu paraugu šķīdināšanai vispiemērotākos apstākļus, paraugus šķīdināja atvērtā sistēmā atmosfēras spiedienā, izmantojot slapjās mineralizācijas metodi. Priekšmēģinājumus veica ar 149. paraugu, dažādās kombinācijās un tilpumu attiecībās, šķīdinot to k. HNO₃, k. H₂O₂ un k. HCl. Izvērtējot priekšmēģinājumus iegūtos rezultātus tiek secināts, ka, lai izšķīdinātu vielu pilnībā un pēc iespējas „maigākos” apstākļos un iegūtu dzidrus šķīdumus, paraugus nepieciešams apstrādāt, izmantojot mikroviļņu mineralizācijas iekārtu.

Mineralizācija mikroviļņu mineralizācijas iekārtā. Šim nolūkam ņem sverglāzītes ar vāciņiem, izskalo ar dejonizētu ūdeni un liek žāvēties žāvējamā skapī 105 °C. Paraugu tabletes ahāta piestā saberž pulverī un atdzesētās sausās sverglāzītēs iesver paraugus ar svaru ap 0,30 g, ar precizitāti ± 0,0001 g. Sverglāzītes sanumurē un liek žāvējamā skapī 105 °C, paraugus žāvē līdz konstantam svaram. Pēc izņemšanas no žāvējamā skapja, sverglāzītes atdzesē eksikatorā un atkārtoti nosver (svēršanas rezultātus skat. 2.8. tabulā). Sverglāzīšu saturu pārnes sanumurētos teflona trauciņos, kuros notiks mineralizācija. Ar mikropipeti pievieno 4 mL k. HNO₃. Trauciņus aizvēr un stundu iztur 25 °C temperatūrā. Pēc tam ar mikropipeti pievieno klāt 2 mL k. H₂O₂, aizver trauciņus, ievieto tos turētājos un ievieto mikroviļņu mineralizācijas rotorā. Mikroviļņu mineralizācijas iekārtas darbības režīms attēlots 2.3. tabulā.

2.3. tabula

Mikroviļņu mineralizācijas iekārtas darba režīma parametri

Solis	Jauda, W	Jaudas izvērse laiks, min	Izturēšanas laiks, min
1.	1000	29:00	0:00
2.	580	5:00	25:00
3.	0	0:00	20:00

Pēc mineralizācijas iegūtie šķīdumi ir dzidri un bezkrāsaini. Tas liecina, ka mineralizācija notikusi pilnībā. Pēc mineralizācijas trauciņu saturu kvantitatīvi pārnes tīrā polipropilēna stobriņā un ar dejonizētu ūdeni atšķaida līdz 25 mL tilpumam.

Iegūtajos atšķaidītajos šķīdumos (atšķaidījuma pakāpes norādītas 2.4. tabulā) nosaka Sr, Mn, Cu, Zn, Cd, Ba, Pb, daudzumu, izmantojot ICP–MS metodi, savukārt Mg un Fe saturu, izmantojot FAAS metodi.

2.4. tabula

Metālisko elementu daudzuma noteikšanai izmantotie paraugu atšķaidījumi

Paraugi	Atšķaidījuma pakāpe	Nosakāmie elementi
CaO Riedel, CaO Fluka, Kom. HAp, 139., 149., 153., 154.	50	Sr, Mn, Mg
139. ¹ , 139. ² , 139. ³ , 173. ¹ , 173. ² , 173. ³ , 166. ¹ , 166. ² , 166. ³ , 185. ¹ , 185. ² , 185. ³ , 186. ¹ , 186. ² , 186. ³	50	Mg
139. ¹ , 139. ² , 139. ³ , 173. ¹ , 173. ² , 173. ³ , 166. ¹ , 166. ² , 166. ³ , 185. ¹ , 185. ² , 185. ³ , 186. ¹ , 186. ² , 186. ³	10	Sr, Mn
CaO Riedel, CaO Fluka, Kom. HAp, 139., 139. ¹ , 139. ² , 139. ³ , 149., 153., 154., 173. ¹ , 173. ² , 173. ³ , 166. ¹ , 166. ² , 166. ³ , 185. ¹ , 185. ² , 185. ³ , 186. ¹ , 186. ² , 186. ³		Cu, Zn, Cd, Ba, Pb

2.6. Paraugu analīze ar ICP–MS

Sr, Mn, Cu, Zn, Cd, Ba un Pb koncentrācija analizējamajos šķīdumos tika noteikta lietojot induktīvi saistītās plazmas masspektrometriju kopējās kvantificēšanas programmā, duālā tipa detektora režīmā. ICP–MS iekārtas daba režīma parametri sniegti 2.5. tabulā.

2.5. tabula

ICP–MS darba režīma parametri

Parametri	Parametru vērtības
Plazmas dzesēšanas gāzes plūsmas ātrums, L/min	15
Palīgģāzes plūsmas ātrums, L/min	1,2
Smidzinātāja gāzes plūsmas ātrums, L/min	0,99
Analīzes laiks, ms	60
Atkārtojumu skaits	5

Kalibrēšanas grafiku uzņemšanai tiek izmantots standartšķīdums, kas satur visus nosakāmos jonus ar izejas koncentrāciju 10 µg/mL. Kalibrēšanas grafika šķīdumu pagatavošanai nepieciešamo standartšķīduma tilpumu aprēķina pēc formulas (2.1.) un iegūtos rezultātus apkopo 2.6. tabulā.

$$V_{s \text{ tan darts } k.} = \frac{\gamma_1 \cdot V_1}{\gamma_{s \text{ tan darts } k.}}, \text{ kur} \quad (2.1.)$$

$V_{\text{standartšk.}}$ – nepieciešamais standartšķīduma tilpums, μL ; γ_1 – iegūstamā kalibrēšanas grafika šķīduma masas koncentrācija, $\mu\text{g/L}$; V_1 - iegūstamā kalibrēšanas grafika šķīduma tilpums, mL ; $\gamma_{\text{standartšk.}}$ – standartšķīduma masas koncentrācija, mg/L .

2.6. tabula

Kalibrēšanas grafiku šķīdumu pagatavošanai nepieciešamie standartšķīduma tilpumi

$\gamma, \mu\text{g/L}$	$V_{\text{standartšk.}}, \mu\text{L}$
10	50
20	100
50	250
100	500

Izmantojot kalibrēšanas šķīdumus to koncentrāciju pieaugšanas secībā, veic kalibrēšanu (R^2 diapazonā no 0,999929 līdz 0,999999), kam seko paraugu analīze.

Veicot mērījumus analizējamajiem paraugiem iegūtie rezultāti tiek apstrādāti ar speciālo datorprogrammu ELAN (Version 3.3). Iegūtie rezultāti atspoguļo nosakāmo elementu masas koncentrācijas analizējamo paraugu šķīdumos un ir apkopoti 2.7. tabulā.

2.7. tabula

Ar ICP–MS noteiktās metālisko elementu masas koncentrācijas paraugos ($\mu\text{g/L}$), un paraugu iesvaru masas (g)

Paraugs	Mn	Cu	Zn	Sr	Cd	Ba	Pb	Masa
Kom. Hap	15,879	0,369	2,124	20,695	0,049	1,729	-	0,2750
CaO Riedel	98,110	0,150	1,629	55,254	0,088	3,039	0,208	0,2921
139.	73,993	15,656	29,772	33,634	0,077	2,456	0,775	0,2843
139.¹	74,414	16,332	28,749	130,131	0,037	2,474	0,579	0,2272
139.²	87,02	19,527	35,762	147,479	0,022	17,648	0,53	0,2527
139.³	75,666	17,658	31,063	128,407	0,019	23,756	0,456	0,2100
149.	68,215	7,470	14,938	30,584	2,977	3,66	0,824	0,2572
153.	70,748	5,597	9,695	31,370	0,062	2,393	0,374	0,2688
154.	65,996	7,391	13,022	31,205	0,059	3,038	0,382	0,2699
173.¹	100,836	16,072	19,731	157,711	0,042	9,266	0,911	0,3017
173.²	87,984	13,721	18,076	151,689	0,016	3,054	0,956	0,2530

2.7. tabulas turpinājums

Paraugs	Mn	Cu	Zn	Sr	Cd	Ba	Pb	Masa
173.³	76,098	17,562	40,16	129,861	0,038	4,745	0,941	0,2518
CaO Fluka	7,229	0,778	4,938	48,557	0,308	2,145	0,242	0,2542
166.¹	0,957	25,775	41,343	169,474	0,153	4,375	1,157	0,3161
166.²	9,462	24,162	38,68	153,23	0,097	4,463	1,275	0,2905
166.³	9,775	22,461	37,932	135,345	0,081	5,6	1,112	0,2941
185.¹	9,003	14,324	23,604	151,173	0,208	2,547	1,166	0,2920
185.²	8,334	10,973	15,767	134,627	0,029	2,364	0,789	0,3055
185.³	6,827	9,633	12,88	125,195	0,002	2,042	-	0,3071
186.¹	8,574	18,542	37,067	156,391	0,155	2,503	0,735	0,2633
186.²	7,729	16,97	31,036	130,585	0,211	2,607	1,48	0,2871
186.³	7,207	16,123	28,94	131,716	0,018	2,487	0,281	0,3045

„–„ – zem metodes noteikšanas robežas

2.7. Paraugu analīze ar FAAS

Ar šo metodi nosaka Mg un Fe daudzumu analizējamajos paraugos. No Mg un Fe jonus saturošiem standartšķīdumiem, kuru masas koncentrācija $\gamma = 1000$ mg/L, pagatavo šķīdumus kalibrēšanas grafikiem. Liesmas atomabsorbcijas spektrometra darba režīma parametri ir apkopoti 2.8. tabulā.

2.8. tabula

FAAS darba režīma parametri

Parametri	Mg	Fe
Spektrālīnija, nm	285,2	248,3
Atvērums, nm	0,5	0,5
Liesma	gaiss - acetilēns	gaiss - acetilēns
Acetilēna plūsmas ātrums, L/min	2,5	2,5
Lampas strāva, mA	7,5	7,5

Kalibrēšanas grafiku šķīdumu pagatavošanai nepieciešamos standartšķīdumu tilpumus aprēķina pēc formulas (2.1). Mēra absorbciju pagatavotajām standartšķīdumu sērijām un no iegūtajiem datiem konstruē kalibrēšanas grafikus (attēli 2.1. un 2.2.). Kalibrēšanas grafiku rezultātus apkopo 2.9. tabulā.

2.9. tabula

Kalibrēšanas grafiku šķīdumu pagatavošanai nepieciešamie standartšķīdumu tilpumi un nomērītās absorbcijas vērtības

γ_{Mg} , mg/L	V_{Mg} standartšķ., μ L	A	γ_{Fe} , mg/L	V_{Fe} standartšķ., μ L	A
0,1	5	0,087	1	50	0,052
0,2	10	0,183	2	100	0,100
1,0	50	0,900	4	200	0,192
1,5	75	1,272	6	300	0,275

1.600

1.400

2.1. att. Kalibrēšanas grafiks Mg^{2+} jonu noteikšanai ar FAAS metodi. Atkārtojumu skaits $n=4$.

0,3

2.1. att. Kalibrēšanas grafiks Fe^{3+} jonu noteikšanai ar FAAS metodi. Atkārtojumu skaits $n=4$.

Magnija daudzuma noteikšanai izmanto iepriekš pagatavotos, atšķaidītos analizējamo paraugu šķīdumus (skat. tabulu 2.4.). Dzelzs daudzumu nosaka paraugos 139.¹, 139.², 139.³, 166.¹, 166.², 166.³, 173.¹, 173.², 173.³, 183., 185.¹, 185.², 185.³, 186.¹, 186.², 186.³. Šī elementa noteikšanai izmanto neatšķaidītos analizējamo paraugu šķīdumus. Izmantojot kalibrēšanas grafiku vienādojumus aprēķina magnija un dzelzs jonu koncentrācijas paraugos un iegūtos rezultātus apkopo 2.10. tabulā.

2.10. tabula

Magnija un dzelzs jonu koncentrācija paraugos (mg/L), noteikts ar FAAS

Paraugs	γ_{Mg} , mg/L			$\gamma_{Mg,vid}$, mg/L	γ_{Fe} , mg/L			$\gamma_{Fe,vid}$, mg/L
Kom. Hap	0,00 2	0,00 2	0,00 3	0,002				
CaO Riedel	0,95 1	0,95 6	0,95 8	0,955	-			-
139.	0,55	0,54 5	0,54 7	0,547				
139.¹	0,49 2	0,49 1	0,49 1	0,491	2,93 5	2,96 1	2,99 5	2,964
139.²	0,58 3	0,58 3	0,57 9	0,582	3,29 2	3,30 3	3,31 1	3,302
139.³	0,49 7	0,49 6	0,49	0,494	2,89 6	2,87 6	2,84 1	2,871
149.	0,50 7	0,50 9	0,51 1	0,509				
153.	0,52 8	0,53 1	0,53 1	0,530	-			-
154.	0,52 2	0,52 3	0,51 8	0,521				
173.¹	0,64 2	0,64 6	0,64 1	0,643	2,10 6	2,15 3	2,15 3	2,137
173.²	0,58 5	0,58 3	0,58 7	0,585	2,00 1	2,02 8	2,02 2	2,017
173.³	0,96 1	0,96 3	0,96 2	0,962	2,28 1	2,22 5	2,29 4	2,267

2.10. tabulas turpinājums

Paraugs	γ_{Mg} , mg/L			$\gamma_{Mg,vid}$, mg/L	γ_{Fe} , mg/L			$\gamma_{Fe,vid}$, mg/L
CaO Fluka	1,24 2	1,24 2	1,24 3	1,242	-			-
166.¹	1,20 5	1,19 8	1,21 3	1,205	2,86 8	2,75 8	2,73 6	2,787
166.²	1,08 9	1,08 7	1,08 7	1,088	2,63 8	2,60 4	2,63 5	2,626
166.³	1,11 8	1,12 3	1,11 4	1,118	2,64 7	2,63 7	2,64 7	2,644
185.¹	0,88	0,87 7	0,87 8	0,878	2,44 9	2,44 5	2,45 7	2,450
185.²	0,90 7	0,90 8	0,91 5	0,910	2,68 0	2,69 6	2,64 3	2,673
185.³	0,89 8	0,89 6	0,89 7	0,897	2,53 1	2,55 5	2,58 1	2,556

186.¹	0,94 9	0,94 8	0,94 9	0,949	2,36 7	2,38 2	2,34 2	2,364
186.²	1,06 1	1,06 1	1,06 3	1,062	2,64 9	2,63 8	2,64 4	2,644
186.³	1,10 2	1,10 0	1,09 7	1,100	2,71 8	2,64 9	2,63 3	2,667

„–“ – paraugā Fe daudzums netika noteikts

3. REZULTĀTI UN TO IZVĒRTĒJUMS

CaO kvalitātes novērtējums, izmantojot XRD metodi. No iegūtajām rentgendifraktogrammām (skat. 1. un 2. pielikumu) secināms, ka Riedel – de Haën ražotais CaO satur aptuveni 94,5% kalcija oksīda, 4,3% kalcija oksīda monohidrāta un 1,2% magnija un kalcija karbonātu. Savukārt no vistu olu čaumalām iegūtais CaO satur tikai aptuveni 12% kalcija oksīda un viss pārējais paraugā esošais kalcijš ir kalcija oksīda monohidrāta formā. Šādu CaO satura atšķirību var skaidrot ar materiālu iegūšanas apstākļiem. CaO Riedel ir ražots rūpnieciskos apmēros ar tam īpaši piemērotu tehnoloģiju. Savukārt CaO^{olas} ir iegūts RTU RBIAC laboratorijā, kas nenodrošina tādas apstākļus, lai pēc karsēšanas beigām iegūtais CaO^{olas} atkārtoti nepiesaistītu H₂O un CO₂.

Viens no RTU RBIAC šobrīd aktuālajiem pētniecības virzieniem ir CaO iegūšana no dabīgām izejvielām, tādējādi samazinot kopējās hidroksilapatītu sintēzes izmaksas. Kā parāda uzņemtā rentgendifraktogramma (skat. 2. pielikumu), kalcija oksīda iegūšanas metode vēl ir jāpilnveido, lai padarītu CaO inertāku pret mitrumu un gaisā esošo CO₂.

Paraugu ķīmiskā sastāva noteikšana izmantojot WD–XRF. Pētījuma pirmajā posmā paraugu ķīmiskā sastāva kvantitatīvai novērtēšanai tiek izmantota WD–XRF metode. Elementu kvantitatīvais daudzums tiek noteikts, izmantojot konkrētajai aparatūrai eksistējošu bezstandartu metodi, kas balstīta uz fundamentālo parametru metodi. Šādā gadījumā līdz galam netiek ņemta vērā matricas ietekme uz iegūto rezultātu pareizību. Analīzes rezultāti tiek apstrādāti ar datorprogrammu Eval 2. Paraugos esošo elementu daudzums tiek aprēķināts masas daļās procentos, pieņemot, ka visi šie elementi paraugā atrodas oksīdu veidā. Iegūtie rezultāti apkopoti 3.1. tabulā.

3.1. tabula

Paraugos esošo elementu oksīdu masas daļas (%), noteikts ar WD–XRF

Oksīds	CaO	P ₂ O ₅	MgO	SiO ₂	SrO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CuO	ZnO	MnO	ZrO ₂	SO ₃
Kom. HAP	54,28	41,34	0,08	-	0,01	-	-	-	0,008	-	-	-
CaO Riedel	99,13	-	0,80	0,11	0,03	0,05	0,06	-	-	0,02	-	0,02
139.	54,45	37,07	0,49	0,18	0,02	0,07	-	-	0,01	-	-	-
149.	55,49	36,90	0,44	0,37	0,02	0,03	-	-	0,008	0,01	-	-
153.	54,19	37,19	0,40	0,27	0,02	0,03	0,03	-	-	0,01	-	0,01
154.	53,53	36,97	0,40	0,19	0,02	0,04	0,03	0,006	0,005	0,01	-	0,01
173. ¹	55,12	36,56	0,47	0,21	0,02	0,04	-	-	-	-	-	-
173. ²	56,41	36,49	0,43	0,23	0,02	0,03	-	-	-	-	-	-
173. ³	54,75	37,20	0,31	0,16	0,02	0,03	-	-	-	-	-	-

3.1. tabulas turpinājums

	CaO	P ₂ O ₅	MgO	SiO ₂	SrO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CuO	ZnO	MnO	ZrO ₂	SO ₃
Oksīds												
CaO Fluka	94,21	0,06	1,21	0,22	0,03	0,06	0,10	-	-	-	-	0,04
Paraugs												
166.¹	54,09	36,95	0,89	0,21	0,02	0,04	0,07	0,01	0,01	-	0,02	0,02
166.²	54,17	36,79	0,93	0,18	0,02	-	0,08	0,01	0,01	-	-	-
166.³	53,38	37,33	0,52	0,19	0,02	0,04	-	-	0,01	-	0,02	0,02
185.¹	51,67	39,02	0,61	0,21	0,02	0,04	0,07	-	0,01	-	-	-
185.²	52,75	39,29	0,48	0,20	0,02	0,03	0,07	-	-	-	-	0,02
185.³	51,83	39,45	0,71	0,23	0,02	-	0,12	-	-	-	-	-
186.¹	54,14	36,49	0,70	0,31	0,02	0,04	0,07	0,01	0,01	-	-	-
186.²	52,57	37,94	0,84	0,27	0,02	0,04	0,08	0,01	0,01	-	-	-
186.³	54,50	37,31	0,39	0,21	0,02	0,04	0,11	-	0,01	-	-	-

„-„ – zem metodes noteikšanas robežas (0,0001%)

Sintezēto un arī iegādātā hidroksilapatīta kvalitātes novērtēšanai vispirms aprēķina teorētisko CaO, P₂O₅ un H₂O masas daļu tīrā hidroksilapatītā (skat. 3.2. tabulu). Aprēķinus veic, izmantojot formulu (3.1).

$$w = \frac{i \cdot M_{\text{oks.}}}{M_{\text{hidroksilap.}}} \cdot 100\%, \text{ kur} \quad (3.1)$$

w - oksīda masas daļa tīrā hidroksilapatītā, %; i – oksīda molekulu skaits vienā hidroksilapatīta molekulā; M_{oks.} – oksīda molmasa, g/mol; M_{hidroksilap.} – hidroksilapatīta molmasa, g/mol.

Viena hidroksilapatīta molekula ar summāro formulu Ca₁₀P₆O₂₆H₂ satur 10 molekulas CaO, 3 molekulas P₂O₅ un vienu molekulu H₂O.

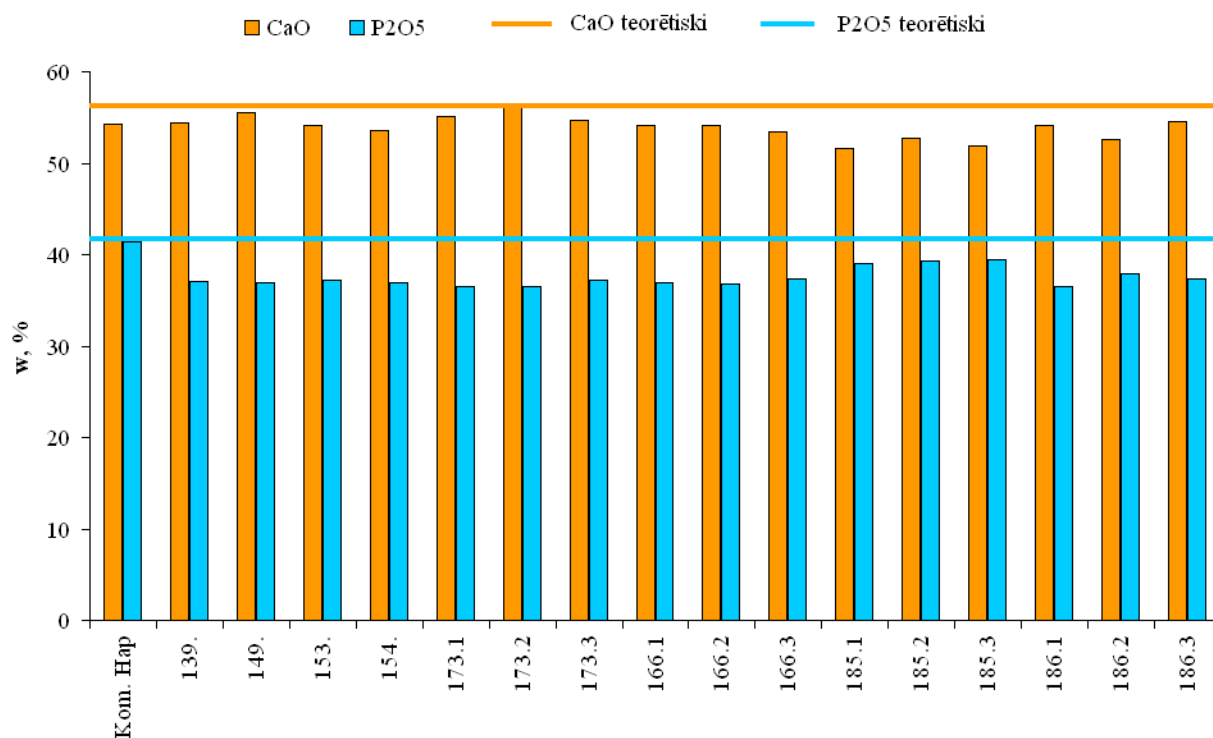
3.2. tabula

Teorētiski aprēķinātais tīra hidroksilapatīta procentuālais sastāvs

Oksīds	w%, teorētiski
CaO	55,82
P ₂ O ₅	42,93
H ₂ O	1,79

Salīdzinot teorētiski aprēķinātās oksīdu masas daļas procentos ar eksperimentāli noteiktajām, ir redzams, ka visos RTU RBIAC sintezētajos hidroksilapatītu paraugos ir nedaudz pazemināts CaO daudzums, kas būtu skaidrojams ar to, ka sintēzē izmantotais CaO nav pilnīgi tīrs, tam ir nelieli ķīmiskie piemaisījumi. Taču stipri atšķiras P₂O₅ daudzumi pirktajā un sintezētajos hidroksilapatītos. Viens no iemesliem šādai atšķirībai varētu būt tas, ka sintēzes gaitā nav ticis pievienots pietiekams ortofosforskābes daudzums, lai visu Ca(OH)₂ pārvērstu hidroksilapatīta formā. Atšķirības starp teorētiski aprēķinātajiem un eksperimentāli

noteiktajiem CaO un P₂O₅ daudzumiem hidroksilapatītu paraugos uzskatāmi parādītas 3.1. attēlā.



3.1. att. Noteiktā un teorētiski aprēķinātā CaO un P₂O₅ daudzuma salīdzinājums hidroksilapatītu paraugos

Jāatzīmē, ka iegādātais hidroksilapatīta paraugs ir vienīgais, kurā ir konstatēts palielināts Na₂O daudzums (2,29%). To varētu izskaidrot ar to, ka sekmīga hidroksilapatītu iegūšana iespējama tikai bāziskā vidē, un sintēzes gaitā vides bāziskuma nodrošināšanai ticis pievienots NaOH šķīdums, kura daļa tikusi saistīta hidroksilapatītā piemaisījuma veidā.

Tā kā paraugi 185.¹, 185.², 185.³ satur nevis hidroksilapatītu, bet gan tīru β-Ca₃(PO₄)₂, tad šajos paraugos ir atšķirīgs teorētiskais CaO un P₂O₅ daudzums – attiecīgi 54,24% CaO un 45,76% P₂O₅ (aprēķināts, izmantojot formulu (3.1)). Kā redzams 3.1. tabulā, arī šajos paraugos ir pazemināts CaO un P₂O₅ daudzums, kas liecina par nepilnībām sintēzes gaitā.

Metālisko elementu piemaisījumu daudzumu noteikšana ar ICP–MS. Pētījuma otrajā posmā metālisko elementu piemaisījumu daudzuma izvērtēšanai izmanto induktīvi saistītās plazmas masspektrometriju. 2.7. un 2.9. tabulās apkopotos datus izmanto nosakāmā elementa masas koncentrācijas aprēķināšanai paraugā pēc formulas (3.3).

$$\gamma = \frac{\gamma_{el.an.} \cdot V_{an.} \cdot V_k}{V_{pip.} \cdot m_{par.}} \cdot 10^{-3}, \text{ kur} \quad (3.3)$$

γ – elementa masas koncentrācija paraugā, mg/kg; $\gamma_{el.an.}$ – elementa koncentrācija nosakāmajā paraugā, $\mu\text{g/L}$; $V_{an.}$ – analizējamā šķīduma tilpums, mL; V_k – analizējamā šķīduma tilpums, no kura tika ņemta alikvotā daļa, mL; $V_{pip.}$ – alikvotās daļas tilpums, mL. $m_{par.}$ – analizējamā parauga iesvara masa, g.

Iegūtie rezultāti apkopoti 3.3. tabulā.

3.3. tabula

Elementu masas koncentrācijas paraugā (mg/kg), noteikts ar ICP–MS

Elements Paraugu Nāp	Mn	Cu	Zn	Sr	Cd	Ba	Pb
CaO Riedel	14	0,34	1,90	94,1	0,05	1,60	-
139.	84,0	0,13	1,39	236	0,08	2,60	0,18
139. ¹	65,0	13,8	26,2	148	0,07	2,20	0,68
139. ²	82,0	18,0	31,6	143	0,04	2,70	0,64
139. ³	86,1	19,3	35,4	146	0,02	17,5	0,52
149.	90,1	21,0	37,0	153	0,02	28,3	0,54
153.	66,0	7,26	14,5	149	2,89	3,60	0,80
154.	66,0	5,21	9,00	146	0,06	2,20	0,35
173. ¹	61,0	6,85	12,1	145	0,06	2,80	0,35
173. ²	83,6	13,3	16,3	131	0,04	7,70	0,75
173. ³	86,9	13,6	17,9	150	0,02	3,00	0,94
CaO Fluka	75,6	17,4	39,9	129	0,04	4,70	0,93
166. ¹	7,11	0,77	4,86	239	0,30	2,11	0,24
166. ²	0,80	20,4	32,7	134	0,12	3,50	0,92
166. ³	8,10	20,8	33,3	132	0,08	3,80	1,10
185. ¹	8,37	19,1	32,2	115	0,07	4,80	0,95
185. ²	7,70	12,3	20,2	129	0,18	2,20	1,00
185. ³	6,80	9,00	12,9	110	0,02	1,90	0,65
186. ¹	5,60	7,80	10,5	101	0,002	1,70	-
186. ²	8,10	17,6	35,2	148	0,15	2,40	0,70
186. ³	6,70	14,8	27,0	113	0,18	2,30	1,29
	5,90	13,2	23,8	108	0,02	2,00	0,23

„-” – zem metodes noteikšanas robežas

Apkopojot ar ICP – MS iegūtos rezultātus vērojamas vairākas sakarības:

- ✓ Izvērtējot ķīmisko piemaisījumu daudzumu hidroksilapatītu izejvielu (CaO) paraugos, būtiskas atšķirības ir vērojamas mangāna saturā. Mn koncentrācija paraugā CaO Riedel ir 12 reizes lielāka kā paraugā CaO Fluka un līdz ar to vērojams paaugstināts Mn saturs no CaO Riedel sintezētos hidroksilapatītos. Sintēzēs 139. un 173. iegūtie hidroksilapatītu paraugi ir zilā krasā. Šis novērojums sasaucas ar literatūrā atrasto

informāciju, ka, karsējot hidroksilapatītus augstās temperatūrās, to sastāvā esošais mangāns oksidējas, veidojot permanganātjonus [31]. Pateicoties hidroksilapatīta kristāliskā režģa uzbūvei, izveidojušies permanganātjoni var tajā iekļauties, radot parauga zilo krāsu. Krāsas intensitāte atkarīga no paraugu karsēšanas temperatūras. Jo tā ir augstāka jo oksidēšanās process norit straujāk.

- ✓ Kā jau sārzmazņu metālam Sr ir līdzīgas fizikālās un ķīmiskās īpašības kā Ca. Līdz ar to dabiskajos minerālos, kuros ir kalcijs, diezgan lielā daudzumā sastopams arī stroncijs. Minerālus, kurus izmanto CaO iegūšanai, ir grūti attīrīt no stroncija piemaisījumiem. Tādēļ arī analizējamajos paraugos Sr masas koncentrācijas ir augstas.
- ✓ Cu un Zn masas koncentrācijas ir palielinātas visu sintēžu galaproduktos (Cu gadījumā 40 – 160 reizes, Zn gadījumā – 2 – 30 reizes), salīdzinot ar izejvielās noteiktajiem daudzumiem. Lai samazinātu sintēzes galaprodukta piesārņojumu ar šiem elementiem, ir jāizvērtē visi hidroksilapatīta pulvera iegūšanas posmi. Un jāveic sintēzē izmantotās ortofosforskābes tīrības pārbaude.
- ✓ Cd daudzums visos paraugos nepārsniedz ASTM standartā [15] norādīto 5 mg/kg robežu. Šī elementa daudzums ir jākontrolē dēļ tā toksiskās iedarbības uz cilvēka organismu.
- ✓ Ba masas koncentrācijas visos paraugos svārstās robežās 1,6 – 7,7 mg/kg. Tomēr šī elementa daudzums sintēžu gala produktos ir jākontrolē, jo reizēm ir vērojama tā masas koncentrācijas palielināšanās.
- ✓ Svina daudzums paraugos svārstās robežās no 0,18 – 1,29 mg/kg. Šis vērtību diapazons ir daudzkārt zemāks kā ASTM standartā norādītā pieļaujamā Pb masas koncentrācija (30 mg/kg) [15]. Šī elementa daudzums ir jākontrolē dēļ tā toksiskās iedarbības uz cilvēka organismu.

Dažu metālu daudzumu palielināšanās sintēzes gaitā liek apsvērt tās modificēšanu un optimizēšanu piemaisījumu daudzuma mazināšanai. Tas ir īpaši svarīgi, jo RTU RBIAC zinātnieku galvenais mērķis ir veidot medicīnā izmantojamus hidroksilapatītus.

Magnija un dzelzs daudzuma noteikšana paraugos, izmantojot FAAS. Novērtējot WD–XRF metodē iegūtos datus tiek izdarīta izvēle magnija un dzelzs daudzumu analizējamajos paraugos noteikt, izmantojot FAAS metodi.

Izmantojot 2.7. un 2.10. tabulu datus aprēķina Mg un Fe masas daļu procentos analizējamajos paraugos. Aprēķinam izmanto formulas (3.1) un (3.2). Iegūtie rezultāti apkopoti 3.4. tabulā.

3.4. tabula

Ar FAAS noteiktais magnija un dzelzs saturs analizējamajos paraugos

Paraugs	w _{Mg} ± Δw, %	w _{Fe} ± Δw, %	Paraugs	w _{Mg} ± Δw, %	w _{Fe} ± Δw, %
CaO Riedel	0,41 ± 0,01	-	CaO Fluka	0,61 ± 0,01	-
139.	0,24 ± 0,01	-	166. ¹	0,48 ± 0,01	0,009 ± 0,001
139. ¹	0,27 ± 0,01	0,013 ± 0,001	166. ²	0,48 ± 0,01	0,009 ± 0,001
139. ²	0,29 ± 0,01	0,013 ± 0,001	166. ³	0,47 ± 0,01	0,009 ± 0,001
139. ³	0,29 ± 0,01	0,014 ± 0,001	185. ¹	0,38 ± 0,01	0,008 ± 0,001
149.	0,25 ± 0,01	-	185. ²	0,50 ± 0,01	0,009 ± 0,001
153.	0,23 ± 0,01	-	185. ³	0,36 ± 0,01	0,008 ± 0,001
154.	0,24 ± 0,01	-	186. ¹	0,45 ± 0,01	0,009 ± 0,001
173. ¹	0,27 ± 0,01	0,007 ± 0,001	186. ²	0,46 ± 0,01	0,009 ± 0,001
173. ²	0,31 ± 0,08	0,008 ± 0,001	186. ³	0,45 ± 0,01	0,009 ± 0,001
173. ³	0,48 ± 0,01	0,009 ± 0,001	Kom. Hap	0,001 ± 0,001	-

„-„ – paraugā Fe daudzums netika noteikts

Dabā sastopamie Ca saturošie minerāli satur ievērojamu Mg daudzumu. To uzskatāmi parāda paraugs CaO Fluka, kurš iegūts no marmora. Magnija daudzums visos sintezēto hidroksilapatītu paraugos svārstās robežās 0,24 – 0,50 %.

Darbā lietoto metožu analīžu rezultātu salīdzinājums. Šajā daļā salīdzināti dati, kas iegūti ar darbā izmantotajām kvantitatīvajām analīzes metodēm.

Lai varētu salīdzināt WD–XRF metodē iegūtos datus ar pārējās metodēs iegūtajiem rezultātiem, nepieciešams metālu oksīdu masas daļas pārrēķināt metālu masu daļās paraugos. Lietderīgi pārrēķinu veikt tikai to elementu oksīdiem, kuru masas koncentrācijas noteica arī ar ICP–MS un FAAS. Pārrēķināšanai izmanto formulu (3.2). Iegūtos datus apkopo 3.5. tabulā.

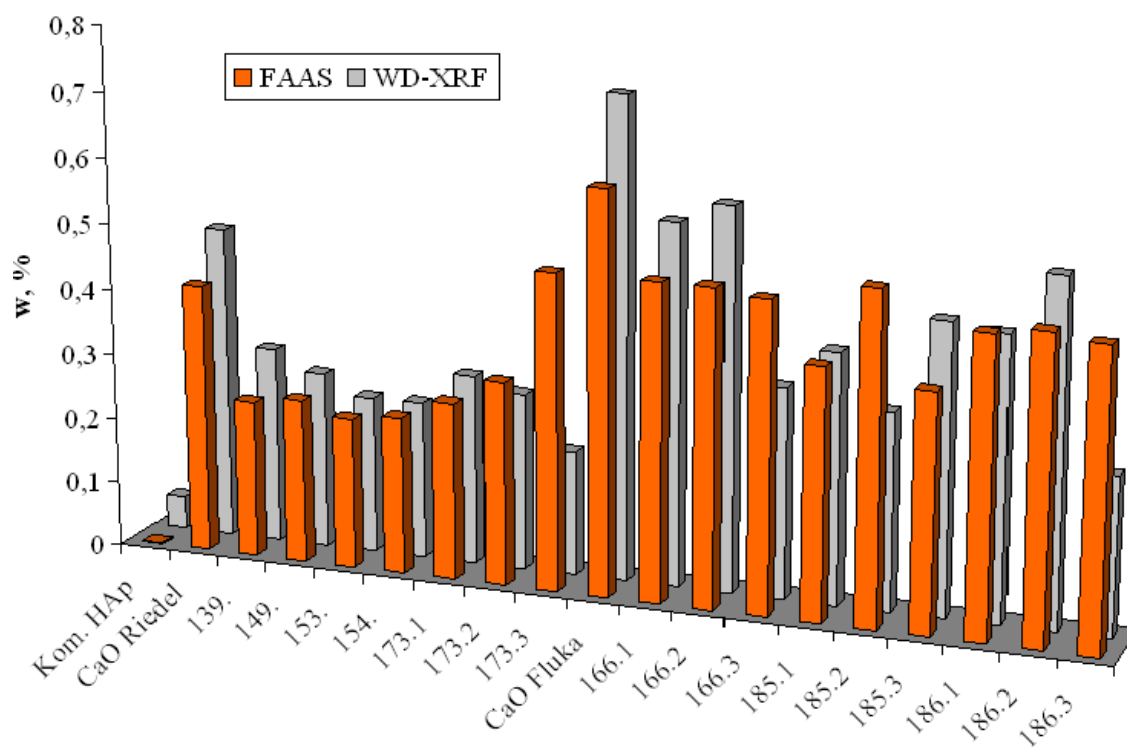
$$w_{met.} = \frac{w_{oks.} \cdot M_{met.} \cdot z}{M_{oks.}}, \text{ kur} \quad (3.2)$$

$w_{\text{met.}}$ – metāla masas daļa paraugā, %; $w_{\text{oks.}}$ – oksīda masas daļa paraugā, %;
 $M_{\text{met.}}$ – metāla molmasa, g/mol; z – indekss pie metāla oksīda formulā; $M_{\text{oks.}}$ – oksīda molmasa, g/mol.

3.5. tabula

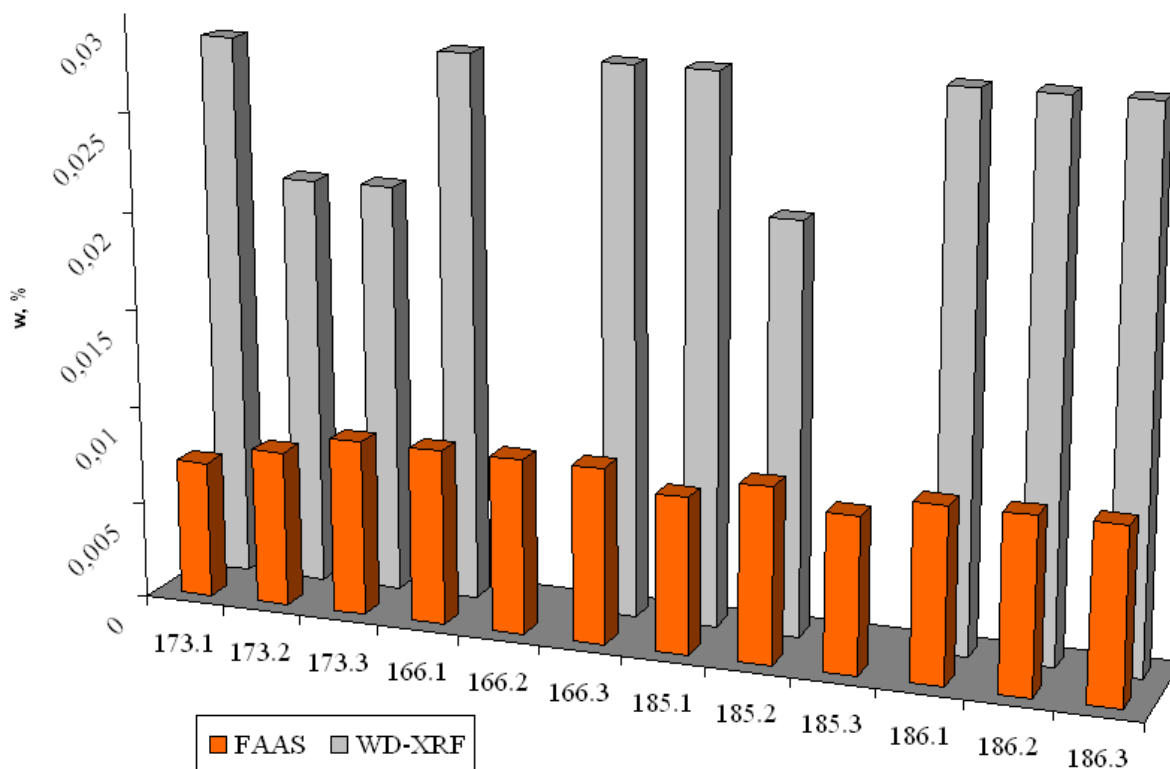
Paraugos esošo elementu masas daļas (%), noteikts ar WD-XRF

Elements	Mg	Sr	Fe	Cu	Zn	Mn
Kom. Hap	0,05	0,008	-	-	0,007	-
Paraugs CaO Riedel	0,48	0,025	0,035	-	-	0,015
139.	0,30	0,017	0,049	-	0,008	-
149.	0,27	0,017	0,021	-	0,006	0,008
153.	0,24	0,017	0,021	-	-	0,008
154.	0,24	0,017	0,028	0,005	0,004	0,008
173.¹	0,29	0,02	0,028	-	-	-
173.²	0,27	0,02	0,021	-	-	-
173.³	0,19	0,02	0,021	-	-	-
CaO Fluka	0,73	0,025	0,042	-	-	-
166.¹	0,55	0,02	0,028	0,008	0,008	-
166.²	0,58	0,02	-	0,008	0,008	-
166.³	0,32	0,02	0,028	-	0,008	-
185.¹	0,38	0,02	0,028	-	0,008	-
185.²	0,30	0,02	0,021	-	-	-
185.³	0,44	0,02	-	-	-	-
186.¹	0,43	0,02	0,028	0,008	0,008	-
186.²	0,52	0,02	0,028	0,008	0,008	-
186.³	0,24	0,02	0,028	-	0,008	-



3.2. att. Rezultātu salīdzinājums Mg daudzuma noteikšanai ar WD–XRF un FAAS metodēm

Salīdzinot ar WD–XRF un FAAS metodēm noteikto Mg daudzumu redzams, ka lielākajā daļā gadījumu iegūto rezultātu vērtības ir salīdzināmas. Makroelementu raksturošanai kalcija oksīdu un hidroksilapatītu paraugos kā ātrāka un paraugu nesagraujoša metode sekmīgi izmantojama WD–XRF.



3.3. att. Rezultātu salīdzinājums Fe daudzuma noteikšanai ar WD–XRF un FAAS metodēm

3.3. attēlā vērojama tendence, ka ar atšķirīgām metodēm noteiktais dzelzs daudzums paraugos atšķiras 2 – 3 reizes. Turpinot pētījumus varētu ieviest koeficientu sekmīgai Fe daudzuma koriģēšanai, nosakot to ar WD–XRF.

Zn, Sr, Cu un Mn gadījumā ar WD–XRF metodi iegūtās elementu daudzumu svārstības savā starpā nav būtiskas un ir tuvu metodes noteikšanas robežām. Tādēļ pašreiz nav korekti salīdzināt šādi iegūtos rezultātus ar tiem, kas iegūti ar ICP–MS metodi.

Pētījumus nepieciešams turpināt, *pirmkārt*, uzlabojot WD–XRF metodi, veicot korekciju matricas un fona ietekmei. Palielinot WD–XRF analīzes laiku, parauga laukumu varētu uzlabot dažu metālisko elementu, kuru masas koncentrācijas ir tuvas metodes noteikšanas robežai, noteikšanu. *Otrkārt*, papildus jānosaka vēl citu toksisko elementu daudzums (Hg, As, Ni). *Treškārt*, iegūtie rezultāti ir pamats turpmākai sadarbībai ar RTU RBIAC.

SECINĀJUMI

1. Rentgenstaru fluorescences spektrometrija un rentgendifraktometrija sekmīgi izmantojamas rezultātu interpretēšanai hidroksilapatītu makroelementu kvantitatīvai noteikšanai, gan izejvielās, gan galaproduktos.
2. Mikropiemaisījumu noteikšanai mākslīgajos hidroksilapatītos vislabāk izmantojama induktīvi saistītās plazmas masspektrometrija, pateicoties piemērotai metodes jutībai un matricas piemērotībai.
3. Izmantojot Riedel – de Haen ražoto CaO hidroksilapatītu sintēzei, to ieteicams attīrīt no mangāna piemaisījumiem, lai uzlabotu iegūto hidroksilapatītu kvalitāti (izskatu un toksiskumu) implantu vajadzībām.
4. Hidroksilapatītu sintēzē izmantoto izejvielu piemaisīju sastāvs ietekmē reakcijas produkta kvalitāti. Sintezēto hidroksilapatītu kvalitāti iespējams paaugstināt, optimizējot sintēzes gaitu un samazinot iespēju reakcijas maisījumu piesārņot, tieši sintēzes procesā.

IZMANTOTĀ LITERATŪRA

1. *A. F. Holleman, E. Wiberg.* Inorganic Chemistry. London, Academic Press, 2001, 1884 p.
2. *Housecroft C.E., Sharpe A.G.* Inorganic chemistry. 3rd ed. Pearson Education Limited, Harlow, 2008, 1098 p.
3. University of Miami Department of Biology [tiešsaiste] [atsauce 20.04.2010.]
Pieejams internetā:
<http://fig.cox.miami.edu/Faculty/Dana/phosphoruscycle.gif>
4. Apatite - mineral information and data. [tiešsaiste] [atsauce 05.01.2010.]
Pieejams internetā: <http://www.mindat.org/min-1992.html>
5. *Sedmalis U., Šperberga I.* Kristalogrāfija un kristālķīmija. Rīgas Tehniskā universitāte Silikātu materiālu institūts, Rīga, 2006, 213 lpp.
6. *Atkins P., Overton T., Rourke J., Weller M., Armstrong F.* Inorganic Chemistry. Oxford University Press, New York, 2006, 822 p.
7. Bite - sized tutorials, ionic product and solubility product. [tiešsaiste] [atsauce 05.01.2010.] Pieejams internetā: <http://www.ncl.ac.uk/dental/oralbio/oralenv/tutorials/ksp.htm>
8. *Gorbunoff M. J.* Protein Chromatography on Hydroxyapatite Columns. Methods in Enzymology, **182**, 1990, 329 – 339
9. *Luo F., Nieh T. G.* Preparing hydroxyapatite powders with controlled morphology. Biomaterials, **17**, 1996, 1959 – 1964
10. *Gagnon P., Frost R., Tunon P., Ogawa T.* CHT™ Ceramic Hydroxyapatite – A New Dimension in Chromatography of Biological Molecules. Bio – Rad Laboratories, 2000
11. *Koolman J., Roehm K.H.* Color Atlas of Biochemistry 2nd edition, Thieme, New York, 2005, 467 p.

12. *Bengtsson Å.*, Solubility and Surface Complexation Studies of Apatites. Doctoral dissertation. Umeå University, Department of Chemistry, Umeå, 2007, 56 p.
13. *Schubert U., Hüsing N.* Synthesis of inorganic Materials. Wiley – VCH, Weinheim, 2005, 409 p.
14. *Harrison J., Melville A.J., Forsythe J.S., Muddle B.C., Trounson A.O., Gross K.A., Mollard R.* Sintered hydroxyfluorapatites—IV: the effect of fluoride substitutions upon colonisation of hydroxyapatites by mouse embryonic stem cells. *Biomaterials*, **25**, 20, 2004, 4977-4986
15. *ASTM Standard.* Standard specification for Calcium Phosphate Coatings for Implantable Materials. F 1609 – 03, ASTM International, 2004, 13.01
16. Hydroxyapatite – Synthesis of Hydroxyapatite Powders. [tiešsaiste] [atsauce 05.01.2010.] Pieejams internetā: <http://www.azom.com/Details.asp?ArticleID=1519>
17. *Vallet – Regi M.* Ceramics for medical applications. *J. Chem. Soc., Dalton Perspectives*, 2001, 97 – 108
18. *Pavlovska I.* Hidroksiapatīta nanopulveru un kompozītķeramikas iegūšana ar sola – gēla metodi. Promocijas darba kopsavilkums. Rīgas Tehniskā universitāte, Rīga, 2006, 34 lpp.
19. *Liu D. M., Troczynski T., Tseng W. J.* Water-based sol–gel synthesis of hydroxyapatite: process development. *Biomaterials*, **22**, 13, 2001, 1721-1730
20. *Kebekkus B.B.* In: Sample preparation techniques in analytical chemistry. Vol. 162. Preparation of Samples for Metal Analysis. Edited by Mitra S. Wiley&Sons, Hoboken, 2003, 435 p.
21. *Reynolds C. M.* In: Engineering aspects of metal – waste management. Microwave Digestion Procedures for Characterizing Metal Contaminated Soils: Applications, Limitations and Projected Capabilities. Edited by Iskandar I.K., Selim H. M. Lewis Publishers, Chelsea, 1992, 167 p.

22. *Havrilla G. J.* In: Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry. X – Ray Fluorescence spectrometry. Edited by Settle F. A. Prentice Hall PTR, Upper Saddle River, 1997, 994 p.
23. *Van Grieken R. E., Markowicz A. A.* Handbook of X-Ray spectrometry. Marcel Dekker, New York, 2002, 985 p.
24. *Formica J.* In: Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry. X – Ray Diffraction. Edited by Settle F. A. Prentice Hall PTR, Upper Saddle River, 1997, 994 p.
25. *Taylor H. E.* Inductively Coupled Plasma Mass – Spectrometry: practices and techniques. Academic Press, San Diego, 2001, 294 p.
26. *Varnes A. W.* In: Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry. Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. Edited by Settle F. A. Prentice Hall PTR, Upper Saddle River, 1997, 994 p.
27. *Broekaert J. A. C.* Analytical atomic spectroscopy with flames and plasmas. Wiley – VCH, Weinheim, 2002, 375 p
28. *Sneddon J.* In: Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry. Atomic Absorption Spectrometry. Edited by Settle F. A. Prentice Hall PTR, Upper Saddle River, 1997, 994 p.
29. *Skoog D. A., Holler F. J., Crouch S. R.* Principles of Instrumental Analysis. Thomson Brooks/Cole, Belmont, 2007, 1038 p.
30. *Bernache – Assollant D., Ababou A., Champion E., Heughebaert M.* Sintering of calcium phosphate hydroxyapatite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ I. Calcination and particle growth. J. of the European Ceramic Society, **23**, 2003, 209 – 241
31. *Yubao L., Klein C.P.A.T., Xingdong Z., de Groot K.* Relationship between the colour change of hydroxyapatite and the trace element manganese. Biomaterials, **14**, 13, 1993, 969 – 972

PIELIKUMI

1. pielikums

RISKA UN DROŠĪBAS FRĀŽU ATŠIFRĒJUMS

R:5 – karsēšana var izraisīt sprādzienu;

R:8 – saskaroties ar degošu materiālu, var izraisīt ugunsgrēku;

R:20/22 – bīstams ieelpojot un norijot;

R:34 – rada apdegumus;

R:35 – rada smagus apdegumus;

R:36/38 – kairina acis un elpošanas sistēmu;

S:1/2 – glabāt noslēgtā iepakojumā un no bērniem drošā vietā;

S:17 – sargāt no viegli uzliesmojošiem materiāliem;

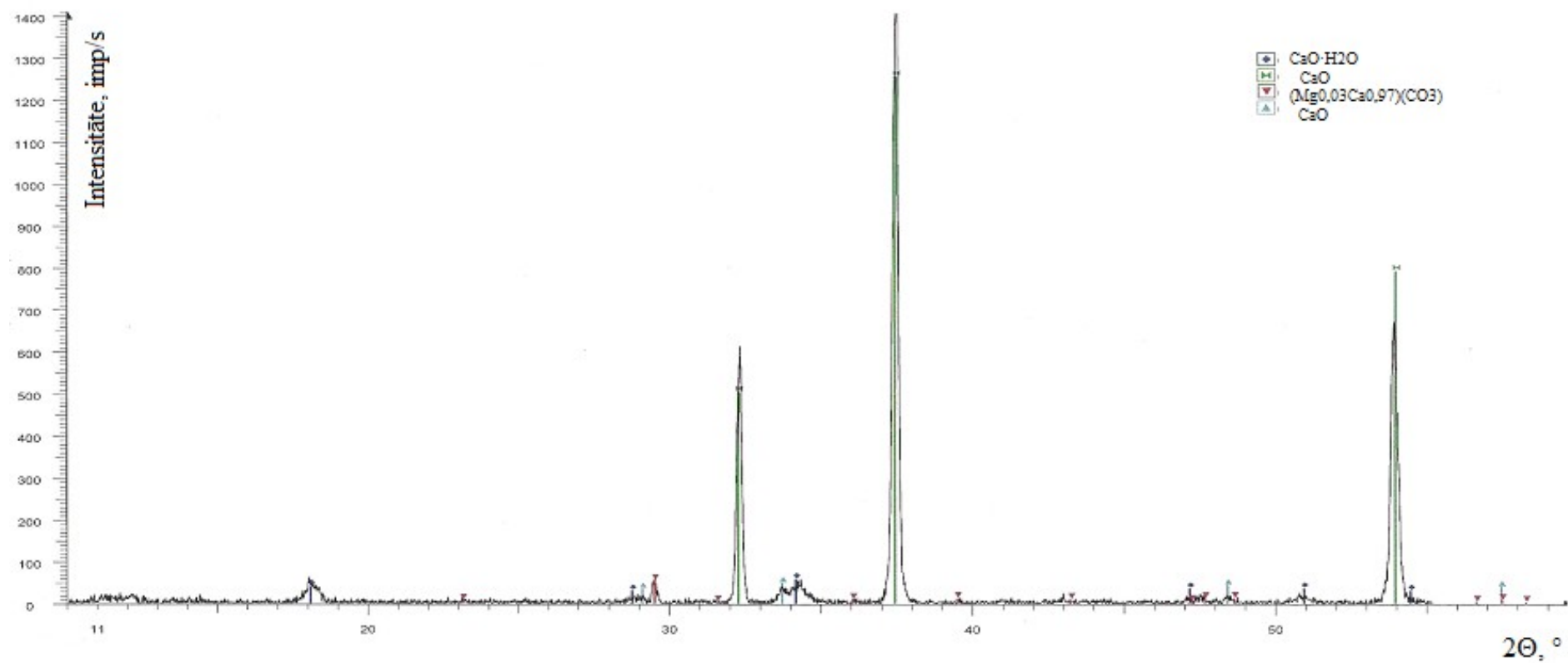
S:23 – Izvairīties no gāzes vai dūmu, vai tvaiku, vai aerosolu ieelpošanas;

S:26 – ja nonācis saskarē ar acīm, nekavējoties skalot ar lielu daudzumu ūdens un meklēt medicīnisko palīdzību;

S:36 – lietot piemērotu aizsargapģērbu;

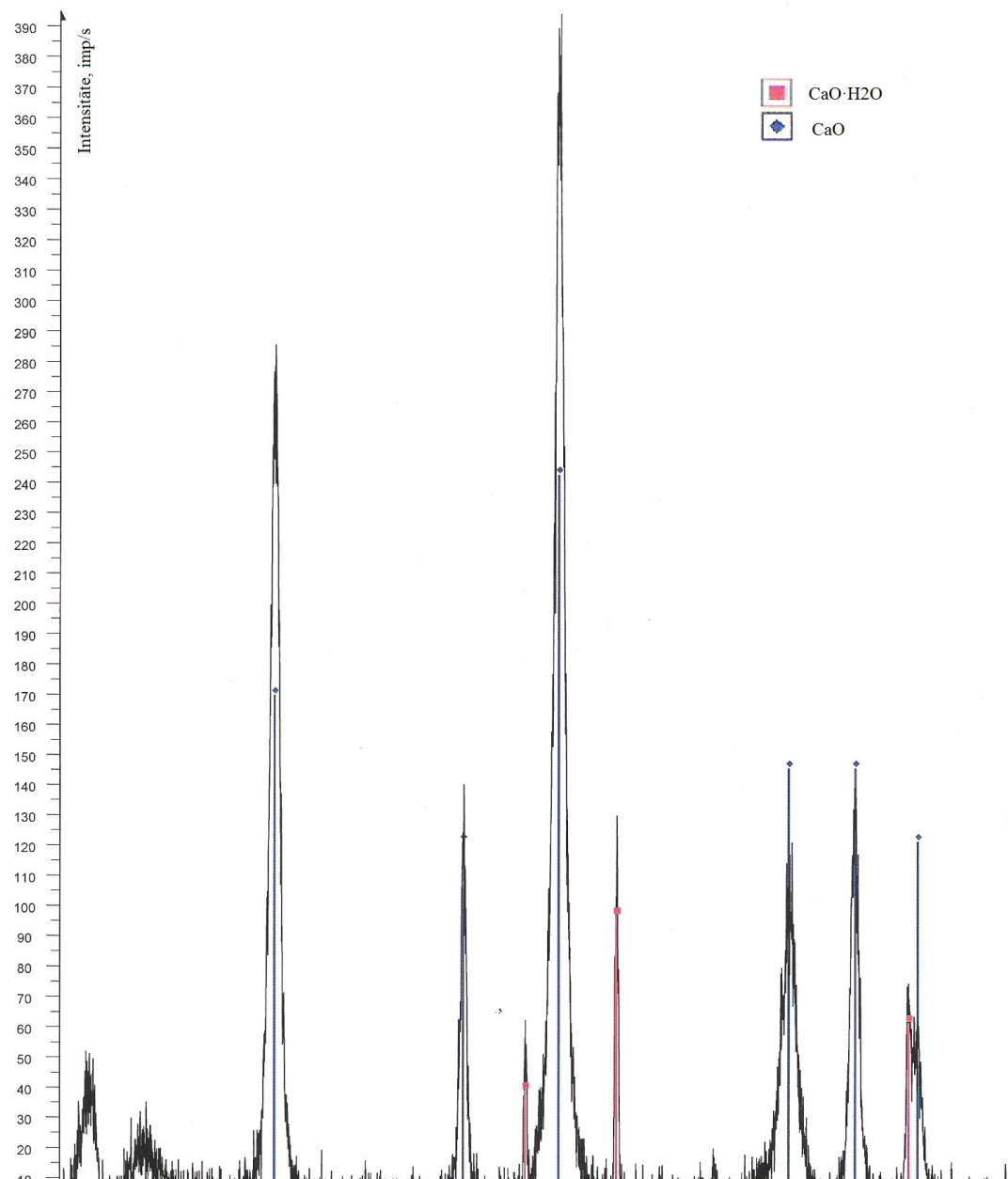
S:36/37/39 – Izmantot piemērotu aizsargapģērbu, aizsargcimdus un acu / sejas aizsargu;

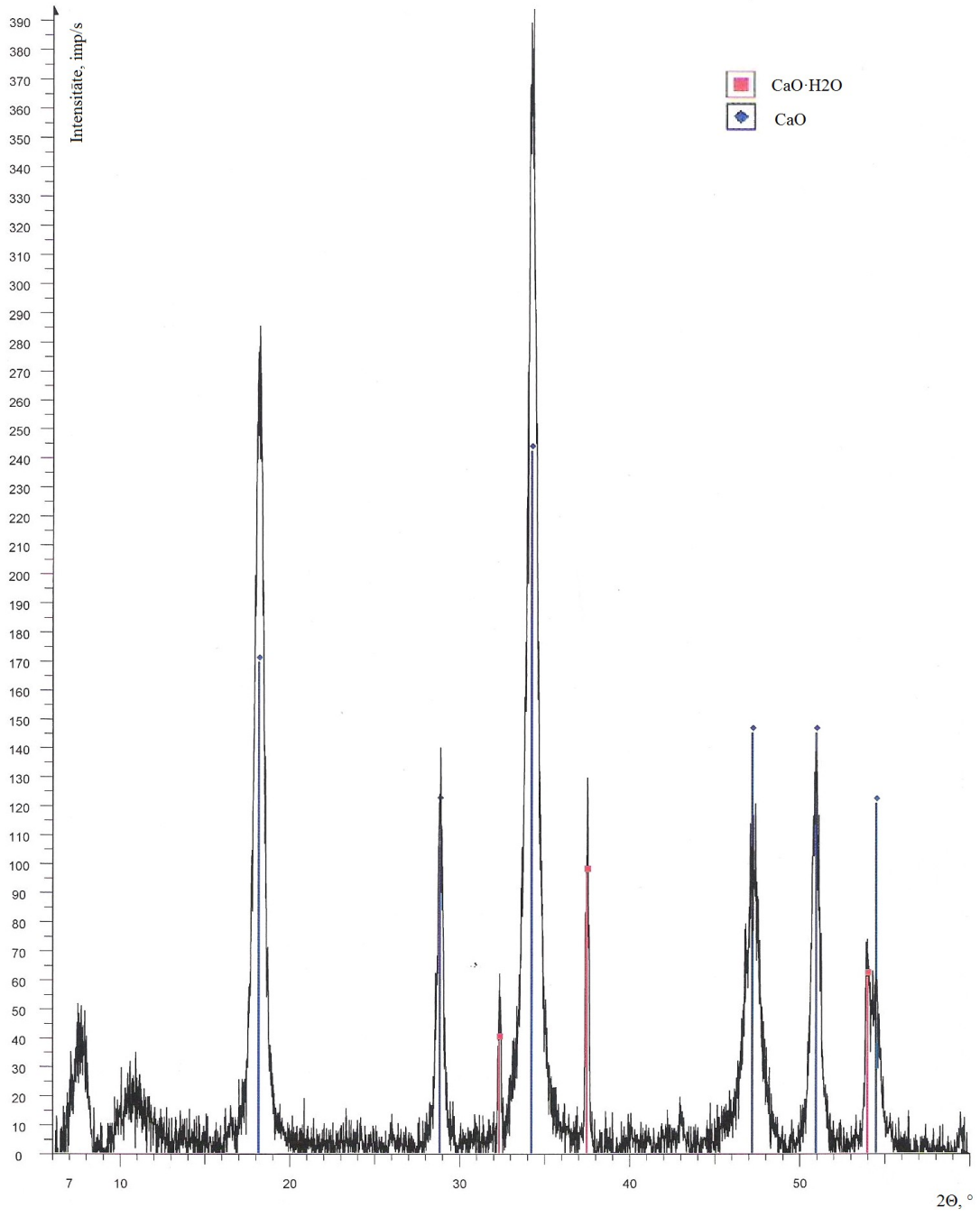
S:45 – nelaiemes gadījumā vai jūtot veselības traucējumus, nekavējoties meklēt medicīnisko palīdzību.

Parauga CaO Riedel rentgendifraktogramma

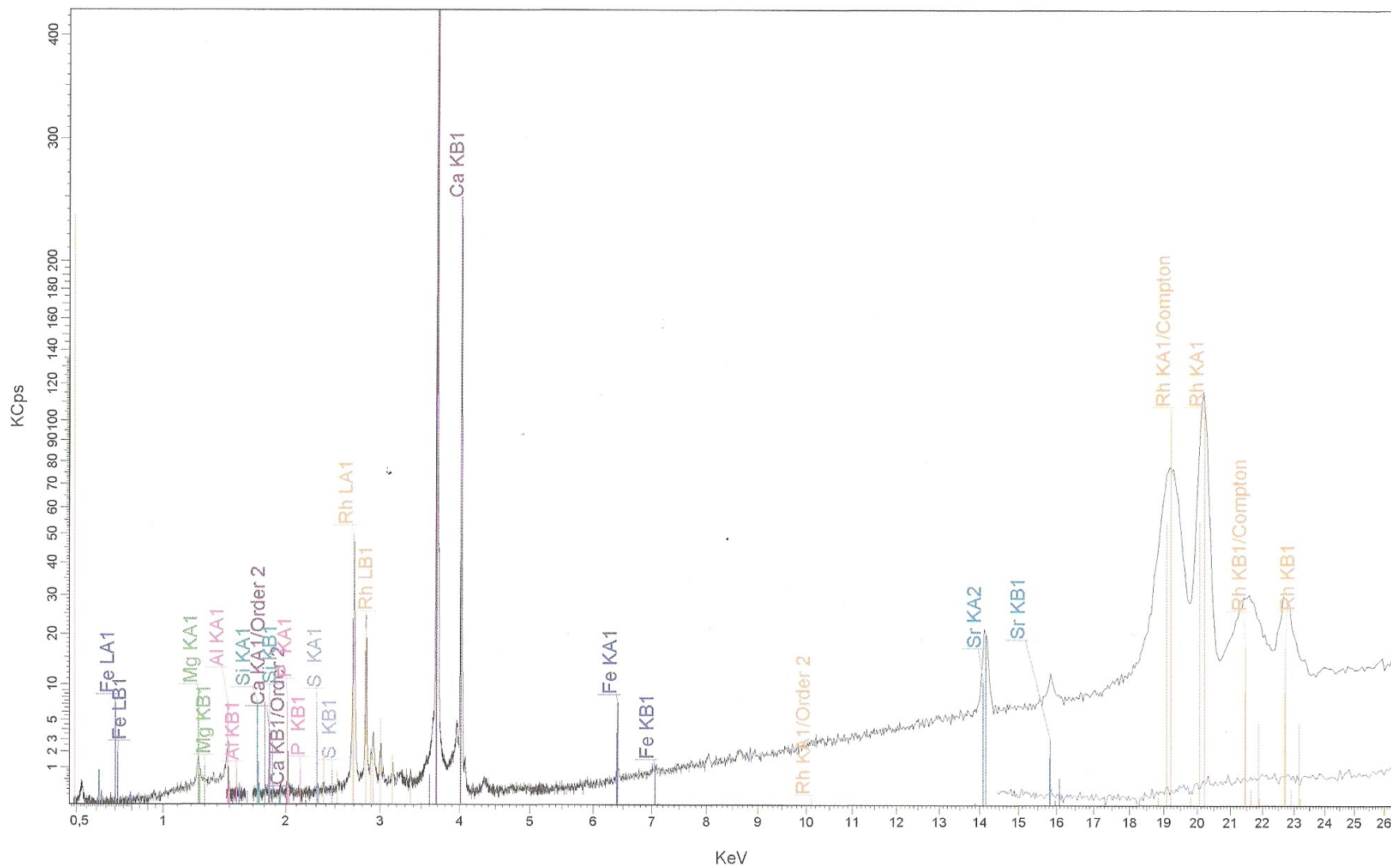
3. pielikums

Parauga CaO olas rentgendifraktogramma





Parauga CaO Fluka rentgenfluorescences spektrogramma



Bakalaura darbs izstrādāts
Latvijas Universitātes Ķīmijas fakultātē

Ar savu parakstu apliecinu, ka pētījums veikts patstāvīgi, izmantoti tikai tajā norādītie informācijas avoti un iesniegtā darba elektroniskā kopija atbilst izdrukai.

Autors
Ķīmijas fakultātes students
St. apl. Nr. lb07006
.....
Lauma Bauermeistere
2010. g. 27. maijā.

Darba vadītājs
Chem. mag. Vita Rudoviča
.....

LU Ķīmijas fakultāte

Recenzents
Dr. chem., asoc. prof. Silvija Pastare
.....

LU Ķīmijas fakultāte

Darbs iesniegts Ķīmijas fakultātē
2010. g. maijā.

Pieņēma sekretāre
Vija Gutāne
.....

Aizstāvēts ķīmijas bakalaura pārbaudījumu komisijas sēdē

2010.g.ar atzīmi.

Protokols Nr. _____

Bakalaura pārbaudījumu komisijas sekretāre
.....
lek. Zenta Balcerbule