

LATVIJAS UNIVERSITĀTE
ĶĪMIJAS FAKULTĀTE

HROMA AIZVIETOTU APATĪTU PĒTĪJUMI

Darba autore: ELĪNA ROZĪTE

stud.apl.Nr. er10023

Zinātniskais vadītājs:

Dr. inž., Asoc. prof. Kārlis Agris Gross

Dr.ķīm., prof. Arturs Vīksna

RĪGA

2013

KOPSAVILKUMS

Hroma aizvietotu apatītu pētījumi. Rozīte E., zinātniskais vadītājs Dr. inž., Asoc. prof Gross K.A., Dr.ķīm., prof. Arturs Vīksna. Bakalaura darbs, 42 lappuses, 24 attēli, 5 tabulas, 32 literatūras avoti, 5 pielikumi. Latviešu valodā.

Darbā veikta hromu saturošu hidroksilapatītu sintēze, pētītā hidroksilapatītu termiskā stabilitāte, elementu analīze un kvalitatīvā fāžu analīze.

Apkopota literatūras informācija par hidroksilapatītu, to izmantošanu un analīzes metodēm. Paraugu salīdzināšanai pirms un pēc karsēšanas tika izmantota rentgendifraktometrijas metode. Kvantitatīvā analīze tika veikta, izmantojot viļņu dispersīvās rentgenfluorescences metodi. Termiskās stabilitātes pētījumi tika veikti, izmantojot diferenciālās termiskās analīzes un termogravimetrijas metodes. Hroma oksidēšanās pakāpes noteikšanai tika izmantots rentgenfotoelektronu spektroskops. Ultravioletās un redzamās gaismas absorbcijas spējas noteikšanai tika izmantots ultravioletās - redzamās gaismas spektrometrs. Hidroksilapatīta raksturīgo funkcionālo grupu noteikšanai tika izmantots Furjē transformācijas infrasarkanā starojuma spektrometrs.

HIDOKSILAPATĪTS, HROMA SATUROŠU HIDROKSILAPATĪTU SINTĒZE, AMORFIE HIDROKSILAPATĪTI, DIFERCIĀLĀ TERMISKĀ ANLĪZE, TERMOGRAVIMETRIJA, RENTGENDIFRAKTOMETRIJA, VIĻŅU DISPERSĪVĀ RENTGENFLUORESCENCE, RENTGENFOTOELEKTRONU SPEKTROMETRIJA, ULTRA VIOLETĀS - REDZAMĀS GAISMAS SPEKTROMETRIJA, FURJĒ TRANSFORMĀCIJAS INFRASARKANĀ STAROJUMA SPEKTROMETRIJA.

ABSTRACT

Studies of chromium substituted hydroxyapatites. This work has been completed by Rozīte E. under the supervision and of Gross K .A. (Dr.-Ing) and Vīksna A. (Dr. Chem). Bachelor thesis contains 42 pages with 24 figures, 5 tables, 32 reference, 5 appendices. In Latvian

This work involves the synthesis of chromium substituted apatite from a low crystallinity precursor. The thermal stability was determined and the crystallized calcium phosphate analyzed by qualitative phase analysis and quantitative elemental analysis.

A literature investigation about hydroxyapatites, uses and analysis methods of hydroxyapatites. Thermal stability of hydroxyapatites was determined by differential thermal analysis, thermogravimetry. Chemical analysis of hydroxyapatites was performed by wavelength dispersive X-ray fluorescence. X-ray diffraction was used to compare crystallized products with different chromium concentration. X-ray photoelectron spectroscopy was used to determine chromium ion oxidation state. Fourier transform infrared spectroscopy was used to determine hydroxylapatite characteristic functional groups. Ultraviolet – visible spectroscopy was used to determine ultraviolet- visible light absorption in hydroxylapatites.

HYDROXYAPATITES, CHROMIUM SUBSTITUTED HYDROXYAPATITES, AMORPHOUS HYDROXYAPATITES, DIFFERENTIAL THERMAL ANALYSIS, THERMOGRAVIMETRY, X-RAY DIFFRACTION, WAVELENGTH DISPERSIVE X-RAY FLUORESCENCE, X- RAY PHOTOELECTRON SPECTROSCOPY, FOURIER TRANSFORM INFRARED SPECTROSCOPY, ULTRAVIOLET – VISIBLE SPECTROSCOPY

SATURS

KOPSAVILKUMS	2
ABSTRACT.....	3
DARBĀ LIETOTIE SAĪSINĀJUMI.....	6
IEVADS.....	7
LITERATŪRAS APSKATS	8
1.1. Hidroksilapatīti.....	8
1.2. Pulvera rentgendifraktometrija.....	12
1.3. Viļņu dispersā rentgenfluorescences spektrometrija.....	12
1.4. Rentgenfotoelektronu spektroskopija.....	13
1.5. Diferenciālā termiskā analīze	14
1.6. Termogravimetriskā analīze	14
1.7. Furtjē transformācijas infrasarkanā starojuma spektrometrija.....	15
1.8. Ultravioletās un redzamās gaismas spektrometrija.....	16
1.9. Darbā izmantoto metožu salīdzinājums	17
2. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA	18
2.1. Izmantotā aparatūra un reaģenti.....	18
2.2. Paraugu raksturojums	19
2.3. Analizējamo paraugu sintēze	19
2.4. Paraugu WD-XRF analīze	20
2.5. Paraugu DTA un TGA analīze.....	20
2.6. Analizējamo paraugu karsēšana.....	20
2.7. Termiski apstrādātu paraugu analizēšana ar XRD metodi.....	21
2.8. Paraugu analīze ar FTIR metodi	21
2.9. Paraugu analīze ar XPS metodi	21
2.10 Paraugu analīze ar UV-VIS metodi	22

3. REZULTĀTI UN TO IZVĒRTĒJUMS	23
3.1. Hroma hidrosilapatītu bagātinātas amorfās fāzes sastāva noteikšana ar WD-XRF metodi.	23
3.2. Ar hromu bagātinātu amorfās fāzes hidroksilapatītu termiskās stabilitātes noteikšana ar DTA un TGA metodi.....	25
3.3. Amorfās fāzes CrHAp karsēšana.	28
3.4. Fāžu analīze hroma aizvietotiem apatītiem pirms un pēc karsēšanas ar XRD metodi.	29
3.5. Hroma bagātināta apatītu sastāva noteikšana ar FTIR metodi.....	32
3.6. Hroma bagātināta apatītu sastāva analīze ar UV-VIS spektroskopiju.	35
3.7. Hroma bagātināta apatītu sastāva analīze ar XPS metodi.....	37
SECINĀJUMI.....	39
IZMANTOTĀ LITERATŪRA.....	40
29.FTIR Analysis - Fourier Transform Infrared Spectroscopy, http://articles.ides.com/testing/2008/ftir_analysis.asp (skatīts 29.05.2013).....	42
PATEICĪBAS	43
PIELIKUMS	44

DARBĀ LIETOTIE SAĪSINĀJUMI

- HAp - hidroksilapatīts;
- CrHAp - ar hromu aizvietots hidroksilapatīts;
- XRD - rentgendifraktometrija (*X-Ray Diffraction*);
- WD-XRF - viļņu dispersā rentgenfluorescences spektrometrija (*Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence*);
 - DTA – diferenciālā termiskā analīzes metode (*Differential Thermal Analysis*);
 - TGA – termogravimetrija (*Thermogravimetric Analysis*);
 - XPS – rentgenfotoelektronu spektroskopija (*X-ray photoelectron spectroscopy*)
 - FTIR – Furjē transformācijas infrasarkanā starojuma spektroskopija (*Fourier transform infrared spectroscopy*)
 - UV/VIS – ultravioletās un redzamās gaismas spektrometrija (*Ultraviolet – visible spectroscopy*)
 - UV – ultravioletā gaisma

IEVADS

Ir zināms, ka apatīti ir piemēroti izejmateriāli kaulu un zobu aizvietošanai. Pateicoties tam, ka apatītos var norisināties labi dažādu jonu apmaiņas reakcijas, ir novērojamas arī apatītā krāsu maiņa aizvietojot tos ar dažādu metālu joniem. Fizikālās ķīmijas kursā, tika pētīti tieši hroma aizvietoti apatīti. Pētījumu rezultātā, atklājās, ka norisinoties fāžu pārejai no amorfās uz kristālisko fāzi, mainījās arī sintezētā apatīta krāsa, kas radīja padziļinātu interesi par šīm krāsu maiņām.

Apatītu pigmenti tiek izmantoti dažādu krāsu ražošanai keramikā, baltos apatītu pigmentus izmanto kosmētikā, tie nav dzīvībai bīstami un tāpēc tie nerada organismam zināmu kaitējumu.

Hroms ir sastopams mūsu organismā, tas piedalās vairākos svarīgos organisma bioķīmiskajos procesos. Pateicoties tam, ka apatīti un hroma 3+ joni ir cilvēkiem un apkārtējai videi nekaitīgi, tos varētu izmantot kā lētu krāsu pigmentu.

Darba mērķis: Pētīt CrHAp krāsu veidošanos atkarībā no hroma daudzuma apatītā un termiskā apstrādes.

Darba uzdevumi:

- Noteikt pētīto paraugu sastāvu ar WD-XRF, FTIR metodēm;
- Pārbaudīt paraugu termisko stabilitāti ar DTA/TGA metodi;
- Uzņemt XRD un salīdzināt iegūtos datus;
- Noteikt hroma oksidēšanās pakāpi ar XPS metodi;
- Izpētīt termiski apstrādes ietekmi uz HAp paraugiem dažādās temperatūrās.
- Uzņemt UV/VIS un salīdzināt iegūtos datus.

LITERATŪRAS APSKATS

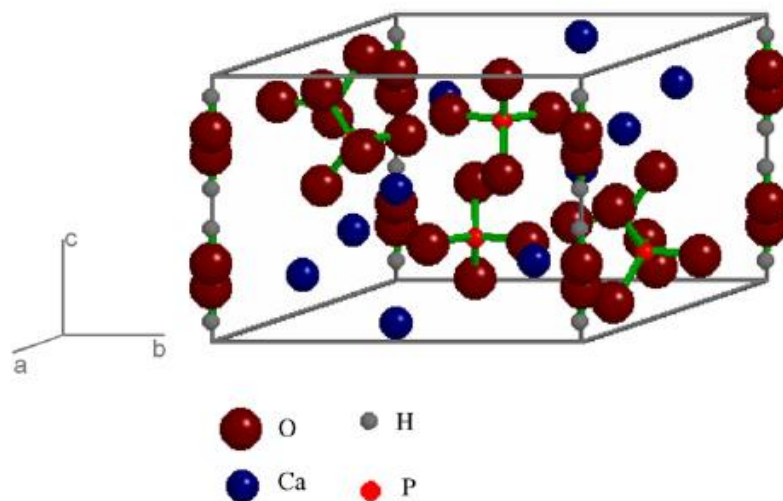
1.1. Hidroksilapatīti

Fosfors. Fosfors ir 13. visizplatītākais elements zemes garozā. Brīvā veidā tas nav sastopams, bet tas atrodas dažādos minerālos. Tas ir sastopams visbiežāk trikalcijs fosfātu ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)$), hidroksilapatītu ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) veidā [1].

Hidroksilapatīts. Hidroksilapatīts ir trausls, dažādu krāsu ķīmiskais savienojums. Visbiežāk sastopams dabā baltā pelēkā vai dzeltenā krāsā. Pēc Mosa skalas tā cietība pēc ir 5. Blīvums - 3.16 g/cm^3 . Tam piemīt augsta šķīdība ūdenī [2].

Hidroksilapatīts ir lielisks materiāls mākslīgajiem zobiem un kauliem, pateicoties to strukturālajai un ķīmiskajai līdzībai ar kaulos atrodamajiem minerāliem[3]. Kaulu minerāli sastāv no sīkiem hidroksilapatīta kristāliem, tāpēc tas var būt lielisks izejmateriāls cilvēka kaulu implantu izgatavošanai [4]. To arī izmanto kā sorbentu, lai absorbētu smagos metālus[5] un katalizatoru dažādas sintēzēs [6].

Hidroksilapatītā labi norisinās katjonu un anjonu vietu apmaiņas reakcijas, ļaujot izmainīt apatīta termisko stabilitāti, šķīdību, kristalizācijas temperatūru un krāsu [7].



1.1. att. Hidroksilapatītā elementāršūnas uzbūve [8]

Hroms. Hroma daudzums zemes garozā ir apmēram 0,02%. Pēc ārējā izskata tas ir zilgani pelēks metāls. Tā blīvums ir $7,14 \text{ g/cm}^3$. Hroma atomā ir 6 nesapāroti elektroni. Tādēļ tā oksidēšanās pakāpe savienojumos var variēt no +1 līdz +6 [9].

Hroms ir būtiska uzturviela mūsu organismam. Tas darbojas kā kofaktors insulīnam. Tas uzkrājas visā organismā, visvairāk nierēs, liesā un kaulos. Hroma joni mūsu organismā iesaistās ļoti labi. Tā ieteicamā dienas deva ir 35-45 µg. Cr (VI) oksīds ir potenciāli vēža izraisošs, bet Cr (III) oksīdam nepiemīt kancerogēnās īpašības un mūsu organismā nepiemīt tādi vides apstākļi, lai Cr (III) joni spētu oksidēties par Cr (VI) joniem [10]. Šis varētu būt ļoti labs aspekts izmantot šos hroma jonu aizvietotos apatītus tālākā protēžu ražošanā un izmantot kā draudzīgus un nekaitīgus krāsu pigmentus apkārtējai videi.

Apatītu raksturošanai var izmantot dažādas kvantitatīvās un kvalitatīvās metodes. Nosakot apatītu struktūras īpašības, to kvalitatīvo un kvantitatīvo sastāvu var izmantot rentgendifraktometriju, rentgenfluorescences spektrometriju, diferenciālo termisko un termogravimetrisko metodi u.c.

Hroma aizvietots hidroksilapatīts. CrHAp sintēzes laikā pH videi jābūt lielākai par 10, lai neveidotos blakus fāzes. Ja pH ir mazāks par 10, ir iespēja, ka rodas sintēzes gaitā dažādas blakus fāzes, kā, piemēram, CaHPO_4 . Stipri bāziskā vidē šis savienojums ir nestabils[11]. Veicot CrHAp pētījumus zinātnieki atklāja, ka Cr joni (0,052 nm) vieglāk iekļaujas HAp sastāvā nekā Ni (0,069 nm) un Co joni (0,075 nm). Palielinot Cr jonu daudzumu apatītā, to kristalitāte samazinās, šo jonu klātbūtne izraisa kristālrežģa deformāciju [12]. Termiski apstrādājot rodas lielāks masas zudums, kas ir skaidrojams ar adsorbētā ūdens masas zudumu [13].

Termiski apstrādājot CrHAp, lai veidotos no CrHAp amorfās fāzes kristāliskā fāze un nerastos nekādas blakus fāzes, termisko apstrādi jāveic temperatūras robežās no 400 līdz 530 °C. Tālāk, paaugstinoties temperatūrai, hroma aizvietotais apatīts lēnām sadalās. 750 °C temperatūrā sāk rasties TCP kā blakus fāze un 770 °C veidojas CaO [14].

CrHAp sintēžu metodes CrHAp nav plaši pētīti. Kopumā pētot literatūru, tika atrasti tikai seši zinātniskie raksti saistībā ar CrHAp. Pētnieciskajos rakstos ir atrodas tikai pāris sintēžu metodes. Lai sekmīgi varētu turpināt CrHAp sintēzes pētījumus, var mēģināt izmantot citu metālu jonu aizvietotu apatītu lietotās sintēzes metodes. Šajā darbā tika izmantota SrHAp sintēzes metode. Lai iekļautu nepieciešamos Cr jonus hidroksilapatītā, stroncija nitrāta vietā tika izmantots hroma nitrāts. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ un $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ šķīdina destilētā ūdenī. Paralēli gatavo otru šķīdumu, kurā izšķīdināts $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ un $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Lai uzturētu nemainīgu pH vidi tiek pievienots NH_4OH . Iegūtos vielu šķīdumus sajauc kopā. Radušos suspensiju maisa 10 minūtes, un tālāk skalo ar bidestilētu ūdeni, lai atbrīvotos no neizreagējušajām vielām un liekajiem piemaisījumiem [15].

Sekmīgai CrHAp sintēzei var izmantot arī citu sintēzes metodi. Kalcija un hroma nitrāti, tiek izšķīdināti dejonizētā ūdenī, un tam lēnam ar ātrumu 1,5 mL/min pievieno

0,1M $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. Lai būtu augsts pH līmenis, šķīdumam pievieno klāt NH_4OH . Gala suspensiju uztur istabas temperatūrā. Pēc noturēšanas istabas temperatūrā (50 – 150 h) dažādos laika periodos, tiek ņemta daļa no šķīduma, kas tiek filtrēta. Radušās nogulsnes skalo, žāvē un kalcinē 1 h $500\text{ }^\circ\text{C}$ [11].

Literatūrā ir pieejama arī mazliet citādāka sintēzes metode. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ un $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ tiek izšķīdināts 1L ūdens. Lai būtu bāziska vide, pievieno klāt NH_4OH Paralēli tiek pagatavots otrs šķīdums, kurā ir izšķīdināts diamonija hidrogenortofosfāts. $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ šķīdums, tiek no biretes pilināts klāt Ca un Cr nitrātu šķīdumam ar ātrumu 5mL/min. Radušos suspensiju karsē līdz $60\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūrai uz plītiņas. Pēc tam tas tiek ievietots un izturēts 2h slēgtā konteinerā, kur tas tiek nepārtraukti maisīts un karsēts līdz tā viršanas temperatūrai. Pēc izturēšanas konteinerā šķīdums tiek filtrēts un žāvēts līdz nākošai dienai $100\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūrā [12].

Sintēzē var izmantot arī citas izejvielas, kā, piemēram, šajā gadījumā, fosfātgrupas ieguvei izmanto nevis $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, bet H_3PO_4 . $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ un $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ izšķīdina destilētā ūdenī, kam pievieno klāt H_3PO_4 . Nemainīgai pH vides uzturēšanai pievieno NH_4OH , lai pH vide būtu 9. Iegūtā suspensija jāievieto teflona traukā uz 6 stundām $100\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūrā. Pēc izturēšanas, viela tiek filtrēta un mazgāta ar 5 L dejonizēta ūdens. Pēc tam iegūto vielu žāvē $70\text{ }^\circ\text{C}$ gaisā [13].

1.1. tabula

Literatūrā atrasto CrHAp sintēžu savstarpējais salīdzinājums [11, 12, 13]

Sintēzes metode	1	2	3
Parametri			
Hroma jonu ieguvei	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
Kalcija jonu ieguvei	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Fosfātjonu ieguvei	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	H_3PO_4	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$
pH vides regulēšanai	NH_4OH	NH_4OH	NH_4OH
pH vide	10,4	9	10
Sintēzes gaitā uzturētā temperatūra	Istabas temperatūrā	$100\text{ }^\circ\text{C}$	$60\text{ }^\circ\text{C}$
Parametri	1	2	3
Termiskās apstrādes temperatūra	Žāvēts $500\text{ }^\circ\text{C}$	Žāvēts $70\text{ }^\circ\text{C}$	Žāvēts $100\text{ }^\circ\text{C}$
Sintēzes laiks	50-150 h	6 h	2 h

Pēc šīm sintēzes metodēm var secināt, ka var sekmīgi iegūt CrHAp. Uzturot attiecīgo pH vidi un temperatūru var iegūt tīrus CrHAp, bez nevēlamām blakus fāzēm. Sintēzes metodes ir laikietilpīgas.

Apatīti kā krāsu pigmenti. Bieži keramikas pigmenti tiek pievienoti klāt krāsām, plastikāta materiāliem u.c. Lai gan mūsdienās krāsu pieejamība ir plaša, vēl joprojām norisinās pētījumi, lai atrastu videi draudzīgākus, termiski stabilākus un gaismā stabilus savienojumus [16].

P. E. Kazins, A. S. Karpovs un M. Jansens ir patentējuši keramikas pigmentus, kura sastāva ir Cu joni. Viņi pētījumu mērķis bija atrasts jaunus, spilgtākus krāsu pigmentus, kas veidoti uz apatītu bāzes [17].

Apatītu vispārīgā formula ir $M_{10}(AO_4)_6X_2$ [18]. Šo krāsu pigmentu sintēzēs, X vieta tika aizvietota ar Cu vai O-Cu-O joniem un M vieta ar Ca, Ba, Sr joniem. Tika iegūti krāsu toņi no sarkanīgi zilās līdz violetai un zilai. Šo pētījumu laikā tika atklāts, ka krāsu toņi ir regulējami aizvietojo M un A vietās ar dažāda veida joniem. Krāsu gaišums ir regulējams ar Cu jonu oksidēšanu un reducēšanu dažādos apstākļos. Šie apatītu analogi ir stabili līdz 1000 °C, videi draudzīgi un relatīvi lēti. Pigmentus var pievienot klāt plastikāta materiāliem, krāsai, cementā un ģipsī [17].

Hroma apatīti kā krāsu pigmenti. Cr jonu savienojumi tiek plaši pētīti kā keramikas pigmenti [19]. Tie tiek plaši izmantoti pateicoties Cr daudzveidīgajām oksidācijas pakāpēm [20]. Funkcionālās grupas, kuras atrodas ap hroma joniem, ietekmē vielu kristālrežģi, kas ļauj Cr jonu savienojumiem, variēt no zaļiem līdz sarkanīgi-rozā toņiem [21].

Nav veikti pētījumi par CrHAp vai to analogiem, kā iespējamiem krāsu pigmentiem. Ir sintezēti daudz un dažādu ar hromu aizvietoti apatītu analogi un tika konstatētas krāsas kā, piemēram, sintezējot $Ca_2(CrO_4)_2(PO_4)_{1-x}Cl$ tika iegūta zili-violeta lavandas krāsā, $Ba_5(CrO_4)_3Cl$ tika iegūti kā melni heksagonāli kristāli, bet nav veikti pētījumi, par šo pigmentu izmantojamību sadzīvē [22]. Šajā Bakalaura darbā tika iegūti CrHAp ar dažādiem zaļiem toņiem.

1.2. Pulvera rentgendifraktometrija

Rentgenstari ir elektromagnētiskie viļņi. Apstarojot paraugus, tiek mērīta izstarojuma izkliede attiecībā pret atomiem. Plakne atstaro noteiktu rentgenstara viļņa garumu un to attālumu var izteikt ar Brega vienādojumu (1.1).

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin(\theta) \quad (1.1)$$

kur

n – vesels skaitlis;

λ – rentgenstaru viļņa garums;

d – kristāla starp plākšņu attālums;

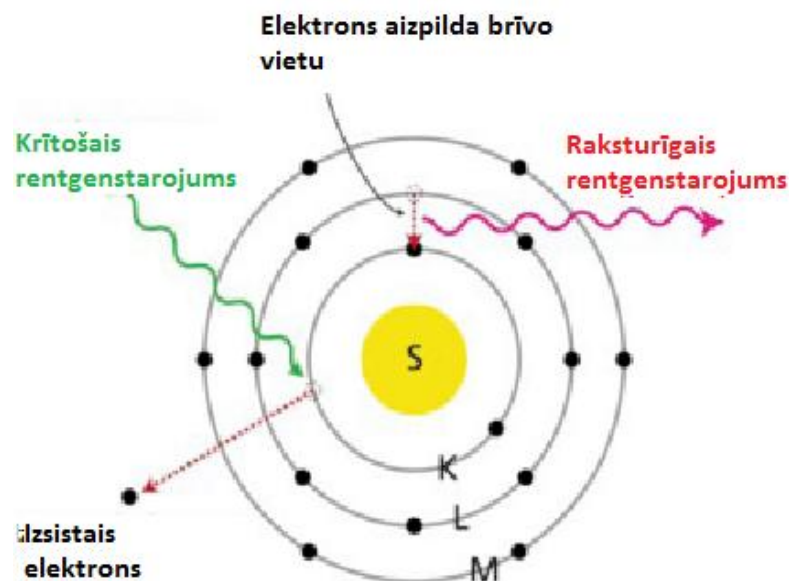
θ – leņķis starp krītošo starojumu un kristāltrežģa plakni.

Ar šo pulvera rentgendifratometrijas analītisko metodi var noteikt dažādu vielu kristālisko struktūru, to izmērus un sastāvu. To izmanto arī nezināmu kristālisko vielu noteikšanai. Parasti iegūtās difraktogrammas salīdzina ar jau datubāzē esošām difraktogrammām. [23].

1.3. Viļņu dispersā rentgenfluorescences spektrometrija

Ar rentgenfluorescences spektrometrijas metodi var noteikt vielas kvalitatīvo gan kvantitatīvo sastāvu. Analizējamā viela tiek apstarota ar rentgenstariem, kā rezultātā iegūst analizējamās vielas spektru. Šī metode ir parocīga ar to, ka spēj identificēt daudzus elementus.

Apstarojot vielu ar rentgenstaru kūli, tiek iegūts vielas ierosinātais stāvoklis. Atomi tiek izsisti no iekšējiem enerģijas līmeņiem. Atomu radušās tukšās vietas, tiek piepildītas ar elektroniem no augšējiem enerģijas līmeņiem un rezultātā rodas elementa raksturīgais rentgenstarojums.



1.2. att. Vispārīgā rentgenfluorescences shēma [24]

Mūsdienās, lai iegūtu rentgenstarojumu izmanto dažādas vakuuma rentgenstaru lampas. Lai novērstu atmosfēras ietekmi, eksperimentālā vide tiek papildīta ar kādu inerto gāzi, piemēram, hēliju, vai arī eksperimentālā vide tiek vakumēta.

Iegūtais spektrs tiek reģistrēts ar detektoru, kas apstrādā to un tālāk pārveido par elektrisko impulsu, kur tālāk šo impulsu apstrādā specializētas datorprogrammas [25].

1.4. Rentgenfotoelektronu spektroskopija

Rentgenfotoelektronu spektroskopija, pazīstama arī kā analītiskās ķīmijas elektronu spektroskopija (ESCA), ir analīzes veids, kas pēta cietu vielu virsmas un to oksidēšanās pakāpes. Šai analīzes metodei nav nepieciešams daudz analizējamās vielas. Analizējamā parauga virsma var būt tikai daži mikroni līdz pāris milimetri.

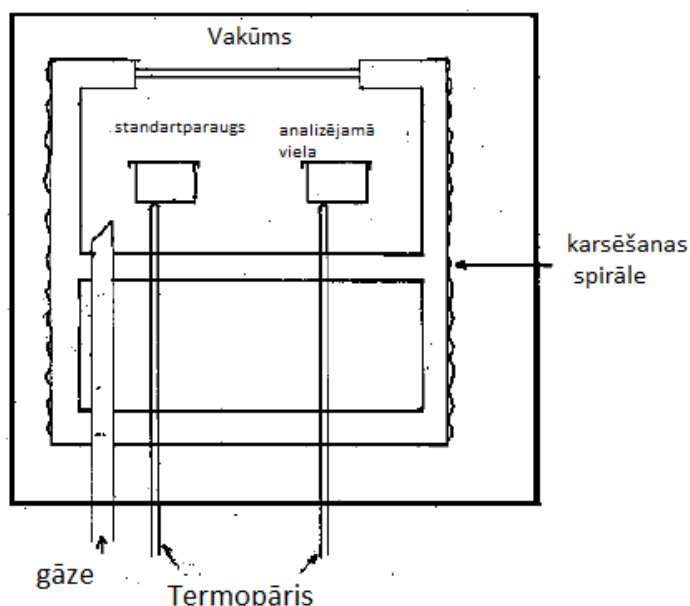
Analizējot vielu paraugs tiek ievietots vakuumvidē, kur tas tiek apstarots ar zemas enerģijas rentgenstaru. Rentgenstars izsit elektronus no atoma enerģijas līmeņiem. Izsistā elektronu enerģija ir atkarīga no saites enerģijas un ir raksturīga elementam. Elektronu enerģijas analīze ir pamatinformācija, kas tiek izmantota XPS analīzē [26].

1.5. Diferenciālā termiskā analīze

Diferenciālā termiskās analīzes metode balstās uz parauga karsēšanu vai dzesēšanu ar noteiktu ātrumu. Analizējamā viela tiek karsēta ar standartparaugu nemainīgos apstākļos. Analīzes gaitā tiek reģistrēta temperatūras starpība starp pētāmo vielu un standartparaugu. Šo metodi izmanto, lai noteiktu temperatūru, kad viela sāk pāriet jaunā fāzē. Ar DTA palīdzību var noteikt vielām kušanas, kristalizācijas un sublimācijas temperatūras [27].

DTA ierīce sastāv no:

- parauga turētāja sistēmas ar jau iemontētu termopāri;
- krāsns;
- temperatūras regulēšanas bloka;
- vadības sistēmas [27].



1.3. att. DTA /TG ierīces vispārīgā shēma [27]

1.6. Termogravimetriskā analīze

Termogravimetriskā analīzes metode novēro pētāmās vielas masas izmaiņas atkarībā no temperatūras. Temperatūra konstanti tiek pakāpeniski palielināta. Metode ir balstīta uz efektīviem un precīziem masas mērījumiem.

Termoanalizators sastāv no svariem ar tīģelīšiem, kas tiek ievietoti nelielā, elektriskā krāsni. Pie tīģelīša ir pieslēgts termopāris ar augstu temperatūras precizitāti.

TGA priekšrocība ir tā, ka pētāmai vielai var nodrošināt, dažādus vides apstākļus. Krāsns kameru var vakumēt, piepildīt ar inertajām gāzēm (biežāk hēliju vai argonu).

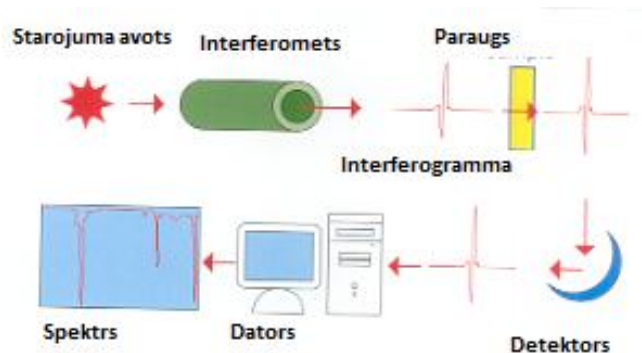
To var arī apvienot ar citām iekārtām, lai eksperimenta laikā spētu iegūtu papildus rezultātus. [28].

1.7. Furjē transformācijas infrasarkanā starojuma spektrometrija

Infrasarkanais starojums ir daļa no elektromagnētiskā starojuma robežās no 750 nm līdz 1 mm. Tas neierosina elektronu pārejas, bet ir pietiekoši stiprs, lai ierosinātu molekulu svārstībās un rotācijas. Tā kā molekulu svārstības dažādiem savienojumiem ir atšķirīgas, tad infrasarkanā spektra mērījumi ir labs veids, lai identificētu un noteiktu vielu savienojumus [29]. Pievadot starojuma enerģiju, analizējamā vielā tiek ierosinātas saišu svārstības. Izplatītākās molekulu svārstības ir stiepes un lieces svārstības. Stiepes svārstībās starp atomiem mainās esošie saišu garumi. Lieces svārstību rezultātā mainās saišu leņķi [30]. Katram savienojumam ir noteiktas funkcionālās grupas, kas absorbē infrasarkanā staru ar noteiktu viļņa skaitli/ frekvenci. Viļņa skaitlis/ frekvence ir atkarīga no absorbētās funkcionālās grupas atomu masas, saišu stipruma un saišu leņķiem.

Uzņemtais spektrs attēlo infrasarkanā spektra elektromagnētisko radiācijas ietekmi uz paraugu. Y ass attēlo vielas caurlaidību vai absorbciju ($T \% / A$) un uz x ass attēlo viļņa skaitli (cm^{-1}) [30].

Visplašāk FTIR spektrometru veidi ir caurejošie un iekšējās atstarošanas spektrometri. Caurejošo FTIR spektrometra gadījumā analizējamo paraugu presē KBr tabletē vai suspendē eļļas šķīdumā. Izmantojot ATR-FTIR spektrometru, pirms lietošanas paraugu apstrādāt nevajag. Analizējamais paraugs tiek novietots uz iekšējās atstarošanās elementa, kas visbiežāk ir dimants [30].

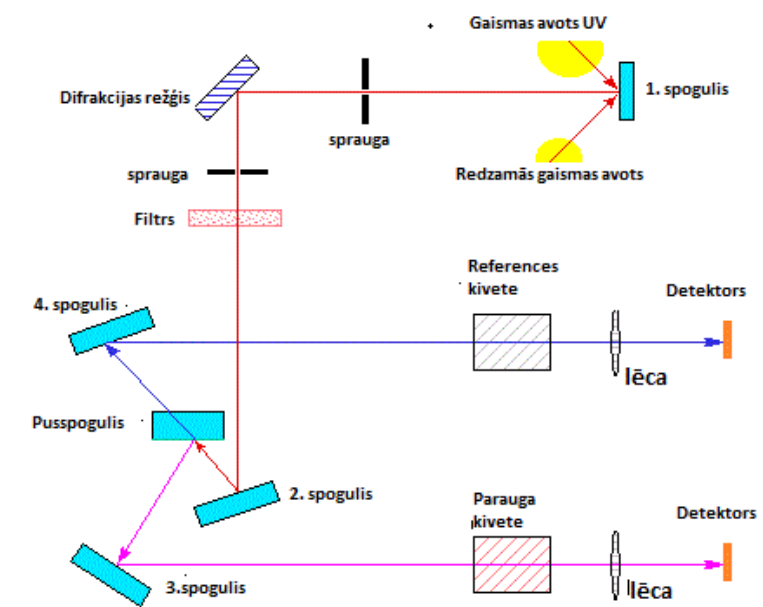


1.4. att. FTIR ierīces vispārīgā uzbūves shēma[31]

1.8. Ultravioletās un redzamās gaismas spektrometrija

UV/VIS ierosina atoma elektronu pāreju no pamatlīmeņa uz līmeni, kuram ir lielāka enerģija t.i. ierosināto līmeni. Vielas UV gaismu absorbē atšķirīgi, jo katrai vielai norisinās atšķirīgas elektronu līmeņu pārejas. Ar UV/VIS metodi vielas var analizēt kvalitatīvi gan kvantitatīvi.

1.5. attēlā ir attēlota UV/VIS divstaru spektrometra shēma. UV vai redzamās gaismas stars ar prizmas vai difrakcijas režģa palīdzību tiek monohromatizēts. Tālāk gaismas stars tiek sašķelts divos staros ar vienādu intensitāti ar spoguļu sistēmas palīdzību [32].



1.5.att. Divstaru UV/VIS ierīces vispārīgā uzbūves shēma [32]

1.9. Darbā izmantoto metožu salīdzinājums

Darbā tika izmantotas sešas analītiskās metodes. Kombinējot tās var gūt padziļinātu priekšstatu par sintezēto HAp, CrHAp vielu fizikālajām, ķīmiskajām īpašībām. 1.2. tabulā ir sakopots metožu salīdzinājums.

1.2. tabula

Darbā izmantoto metožu salīdzinājums

Metode	Analīzes veids	Sagraujoša metode	Analīzes laiks	Minimālais daudzums	Analīzes izmaksas
DTA/TGA	Vielu kvantitatīvā analīze	jā	120 min	10 mg	zemas
XRD	Vielu kvalitatīvā/kvantitatīvā analīze	nē	2-20 min	10 µg	vidējas
XRF	Vielu kvantitatīvā analīze	nē	5-20 min	1 mm	vidējas
XPS	Vielu kvalitatīvā/kvantitatīvā analīze	nē	5-10 min	10 mm	vidējas
UV/VIS	Vielu kvantitatīvā analīze	jā/nē	5-10 min	1 mm	zemas
FTIR	Vielu kvalitatīvā analīze	jā/nē	5 min	10 µg	zemas

2. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA

2.1. Izmantotā aparatūra un reaģenti

- pulvera rentgendifraktometrs *D8 Advance Bruker* (starojums: Cu-K α ; anodspriegums 40 kV; anodstrāva: 40 mA; mērījuma ātrums: 0,02°/0,5 s);
- IS spektrometrs *Perkin Elmer SPECTRUM BX FT-IR*
- 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);
- derivatogrāfs *EXTAR 6000 TG/DTA 6300* ($t_{\max} = 1500^{\circ}\text{C}$, keramikas tīģelītis);
- rentgenfotoelektronu spektroskops *Kratos Axis Ultra DLD*
- ultravioletās un redzamās gaismas spektrometrs *Agilent Technologies : Cary5000*
- cilindrisks krāsns *Ceramic Engineering* ($t_{\max} = 1250^{\circ}\text{C}$, garums – 1 m, $\varnothing = 10$ cm).
- ahāta piesta ar piestalu ($\varnothing = 7,5$ cm);
- 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;
- liofilizētājs *Steris LYOVAC GT-2E* (vakuums no 10^{-1} līdz 10^{-2} mbar; temperatūra no -50°C līdz -55°C);
- NH_4OH , 25% (*Chempur*), analītiski tīrs;
- $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, (*Sigma Aldrich*), $\geq 99,0\%$ tīrs
- $\text{Cr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, (*Enola*), analītiski tīrs;
- $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (*Sigma Aldrich*), $\geq 98,0\%$ tīrs;
- KBr (*BDH*), analītiski tīrs

2.2. Paraugu raksturojums

Laboratorijā tika uzsintezēti četri paraugi ar dažādu procentuālo hroma jonu daudzumu. Uzsintezētie hroma aizvietotie apatīti ir gaiši zilganā krāsā. Tīrs hidroksilapatīts ir baltā krāsā. Pēc termiskās apstrādes CrHAp paraugi maina savu krāsu. Pie katras temperatūras paraugi ir ieguvuši citu zaļo toni.

- CrHAp (1%) – 1% hroma hidroksilapatīts saturs (1% kalcija jonu ir aizvietoti ar hroma joniem);
- CrHAp (3%) – 3% hroma hidroksilapatīts saturs
- HAp (100%) – neaizvietots hidroksilapatīts.

2.3. Analizējamo paraugu sintēze

HAp sintēze. Tika pagatavoti 2 dažādi šķīdumi. Šķīdums A: 35,4 g $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ izšķīdināja 500 mL bidestilēta ūdens. Šķīdums B: 7,29 g $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ un 1 g $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ izšķīdināja 250 mL bidestilēta ūdens un pievienoja 60 mL NH_4OH . Šķīdumam A pielēja šķīdumu B. Izveidoto suspensiju maisīja 15 minūtes. Pēc maisīšanas vielu filtrēja ar vakuumsūkņa palīdzību. Nogulsnes filtrējot mazgāja ar amonija ūdens šķīdumu (1 L bidestilēta ūdens un 30 mL NH_4OH). Pēc tam tās skaloja ar 500 mL bidestilēta ūdens. Paraugus ievietoja saldētavā un pēc tam žāvēja liofilizētajā 24 stundas.

CrHAp (1%) sintēzē. Tika pagatavoti 2 dažādi šķīdumi. Šķīdums A: 11,73 g $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ un 0,123 g $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ izšķīdināja 167 mL bidestilēta ūdens, pievienoja 20 mL NH_4OH . Šķīdums B: 2,43 g $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ un 0,3 g $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ izšķīdināja 84 mL bidestilēta ūdens. Šķīdumam A pielēja šķīdumu B. Izveidoto suspensiju maisīja 10 minūtes. Pēc maisīšanas vielu filtrēja ar vakumsūkni. Nogulsnes filtrējot mazgāja ar amonija ūdens šķīdumu (1 L bidestilēta ūdens un 10 mL NH_4OH). Pēc tam tās skaloja ar 250 mL bidestilēta ūdens. Paraugus ievietoja saldētavā un pēc tam žāvēja liofilizētajā 24 stundas.

CrHAp (3%) sintēzē. Tika pagatavoti 2 dažādi šķīdumi. Šķīdums A: 11,58 g $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ un 0,368 g $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ izšķīdināja 167 mL bidestilēta ūdens, pievienoja 20 mL NH_4OH . Šķīdums B: 2,43 g $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ un 0,3 g $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ izšķīdināja 84 mL bidestilēta ūdens. Šķīdumam A pielēja šķīdumu B. Izveidoto suspensiju maisīja 10 minūtes. Pēc maisīšanas vielu filtrēja ar vakumsūkni. Nogulsnes filtrējot mazgāja ar amonija ūdens šķīdumu (1 L bidestilēta ūdens un 10 mL NH_4OH). Pēc tam tās skaloja ar 250 mL bidestilēta ūdens. Paraugus ievietoja saldētavā un pēc tam žāvēja liofilizētajā 24 stundas.

2.4. Paraugu WD-XRF analīze

Uzsintezēto paraugu pulveru ķīmisko elementu sastāvu kvantificēja ar WD-XRF metodi. Paraugu ievietoja turētājā un nostiprināja. Ieregulēja vajadzīgos apstākļus (paraugu turētāja $\varnothing = 28$ mm, polipropilēna membrāna - 5 μm , analīzes veidam tika izmantots *Oxides* režīms). Analīzes režīms-*Best detection*, hēlija vidē.

2.5. Paraugu DTA un TGA analīze

Analizējamie amorfās fāzes paraugi tika ievietoti cilindriskos keramikas trauciņos, kuru izmērs ir 5x5 mm. Analizējamus paraugus karsēja temperatūras intervālā no 25 līdz 1220 °C ar karsēšanas ātrumu 10 °C min^{-1} . Karsēšanu veica gaisa atmosfērā.

2.6. Analizējamo paraugu karsēšana

Amorfās fāzes hroma aizvietotus hidroksilapatītus karsēja keramikas trauciņos cilindriskajā krāsnī 650 °C, temperatūrā. Karsēšana ilga 20 minūtes.

Amorfās fāzes hroma aizvietotus hidroksilapatītus karsēja keramikas trauciņos cilindriskajā krāsnī 900, 1000, 1100 °C temperatūrās. Karsēšanu sāka no istabas

temperatūras. Sasniedzot attiecīgo temperatūru, paraugi tika izturēti tajā 1 stundu un atdzesēti krāsnī līdz istabas temperatūrai.

Amorfās fāzes 0,25 gramus 3% CrHAp iebēra teflona traukā, kam pievienoja klāt 2 mL ūdens. Teflona trauku ievietoja spiediena trauka turētājā un karsēja trīs stundas 150 °C temperatūrā.

2.7. Termiski apstrādātu paraugu analizēšana ar XRD metodi

Izmantojot XRD metodi, izvērtēja fāžu maiņu pirms un pēc paraugu karsēšanas, vielu kristalitāte pie attiecīgajām temperatūrām, un iespējamo blakus fāžu rašanās. Uzņēmot rentgendifraktogrammu, parauga pulverus saberza pietā un iepresēja speciālā stikla kivetē. Sagatavotos paraugus ievietoja rentgendifraktometrā. Rentgendifraktogrammas uzņēma 2θ leņķu intervālā 20° - 60°.

2.8. Paraugu analīze ar FTIR metodi

Izmantojot FTIR metodi, izvētēja CrHAp sastāvs. 0,005 gramus analizējamā parauga un 0,3 gramus svaigi izžāvētu KBr pulveri saberza pietā un presēja tabletēs. Sapresētās tabletes tika atstātas pa nakti 120 °C žāvskapī. Iegūtās tabletes analizēja spektra iegūšanai, diapazonā no 4000 – 400 cm^{-1} ar izšķīrstspēju 4 cm^{-1} .

2.9. Paraugu analīze ar XPS metodi

Izmantojot XPS metodi tika noteiktas hroma jonu oksidēšanās pakāpe. Analizējamais paraugs tika ievietots turētājā un to nostiprināja. Paraugi tika analizēti diapazona no 570 līdz 600 eV, izturēšanas laiks 0,3 sekundes, mērījumu atkārtamība 15 reizes.

2.10 Paraugu analīze ar UV-VIS metodi

Izmantojot UV-VIS metodi, tika noteikta redzamās un ultravioletās gaismas absorbcijas spēja analizējamiem paraugiem. Pulveri tika saberzti pietā, ievietoti turētāja un nostiprināti. Paraugi tika analizēti diapazonā no 200 līdz 800 nm.

3. REZULTĀTI UN TO IZVĒRTĒJUMS

3.1. Hroma hidrosilapatītu bagātinātas amorfās fāzes sastāva noteikšana ar WD-XRF metodi.

WD-XRF tika izmantots elementu kvantitatīvā sastāva noteikšanai. Iegūtie elementu daudzumi apatītā tika izteikti oksīdu veidā (skatīt 3.1. tabulu). Iegūtie rezultāti tika apstrādāti ar datorprogrammu *Eval-2*.

3.1.tabula

CrHAp noteiktie oksīdu daudzumi masas % amorfajai fāzei ar WD-XRF metodi

	Cr ₂ O ₃ , %	CaO, %	P ₂ O ₅ , %
CrHAp (1 %)	0,69	0,28	29,85
CrHAp (3 %)	2,58	1,19	35,78

Kvantitatīvajai salīdzināšanai iegūtie rezultāti tika pārēķināti uz elementu molu daudzumiem, aprēķināšanai tika izmantots 3.1 vienādojums.

$$n_{el} = \frac{i \cdot W\% \cdot M_{CrHAp}}{M_{el.oks.} \cdot 100} \quad (3.1)$$

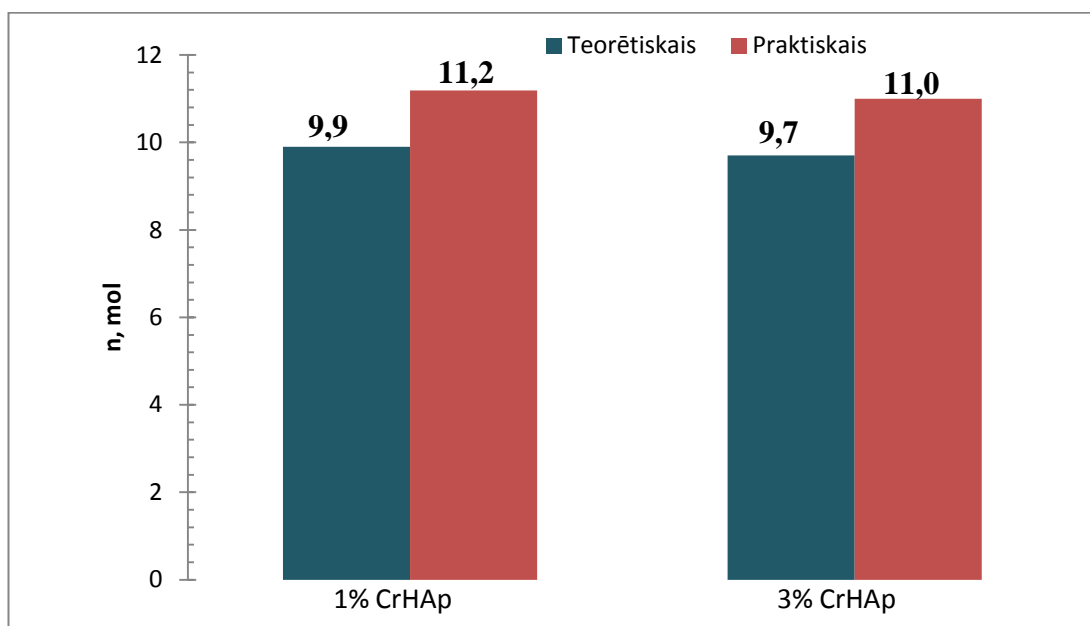
kur,

W% – masas daļas % nosakāma elementa oksīdam hidrosilapatītā

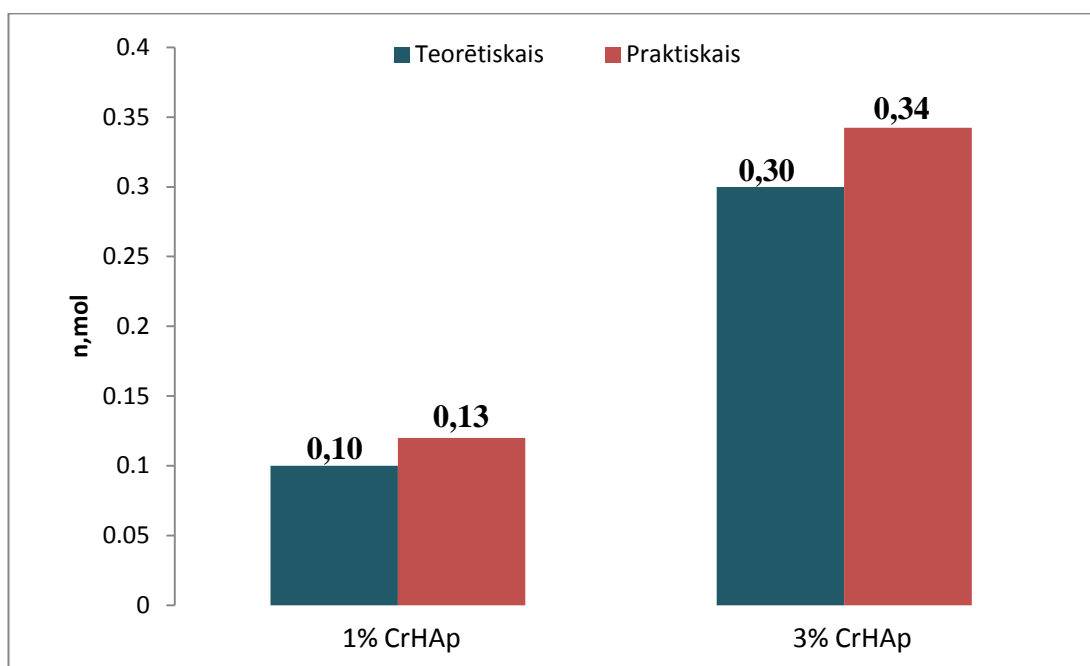
i – indekss pie nosakāmā elementa oksīda formulas

M_{EL.oks.} – nosakāmā elementa oksīda molmasa, g/mol

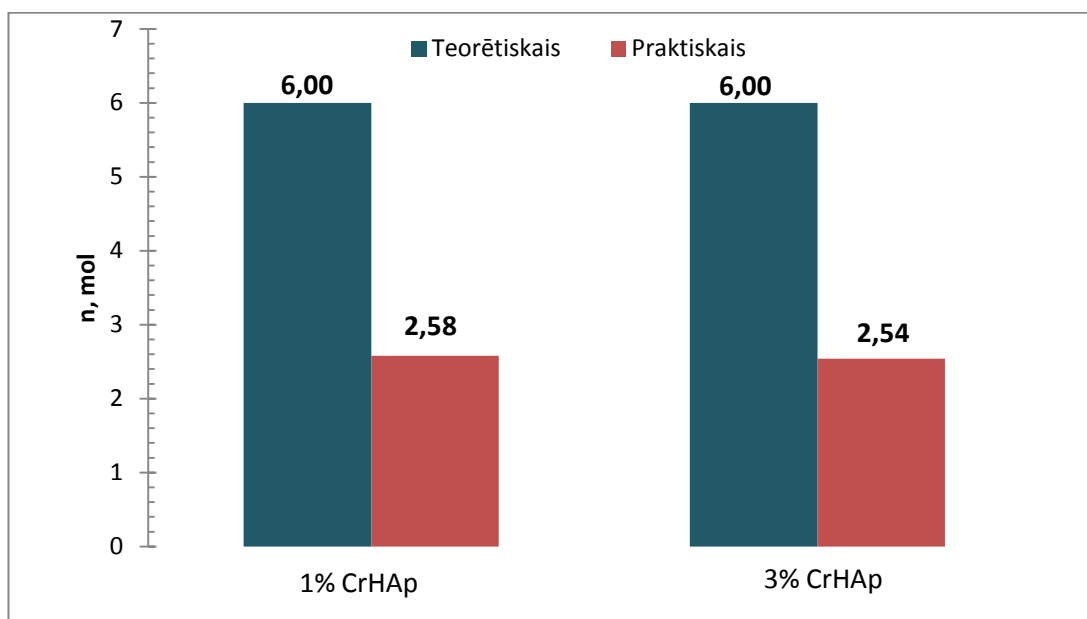
M_{CrHAp} – molmasa CrHAp, g/mol



3.1.att. Ca jonu teorētiski un praktiski noteiktais daudzumu salīdzinājums



3.2.att. Cr jonu teorētiski un praktiski noteiktais daudzumu salīdzinājums



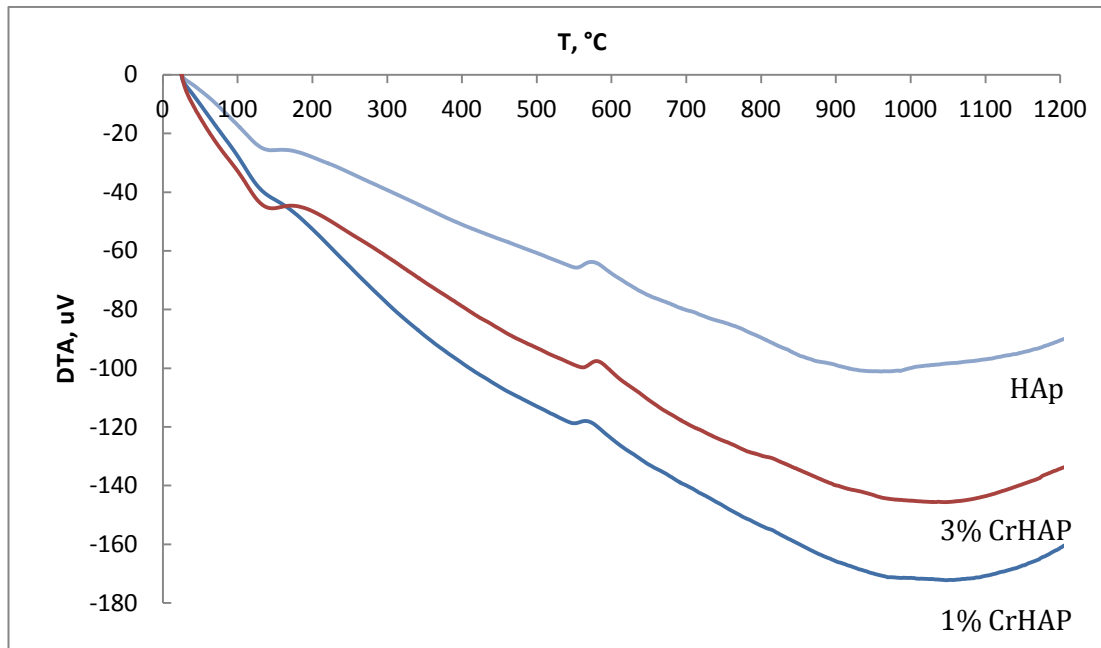
3.3.att. P jonu teorētiski un praktiski noteiktais daudzums salīdzinājums

3.1-3.3 attēlā ir atainoti teorētiski un praktiski aprēķināto datu salīdzinājumi savā starpā. Ca jonu daudzums paraugos ir nedaudz vairāk, nekā teorētiski aprēķināts. Arī Cr joni amorfajā fāzē ir vairāk nekā teorētiskajā aprēķinātajā daudzumā, toties Ca jonu daudzums samazinās dopējot Cr jonus apatītā, kas liecina par veiksmīgu Cr jonu aizvietošanos katjona vietā. Fosfora jonu daudzums CrHAp ir uz pusi mazāks, nekā teorētiski paredzēts, tas varētu būt skaidrojams ar fosfātgrupas aizvietošanos ar citu funkcionālo grupu, iespējams, ar CO_3^{2-} . Šī funkcionālā grupa arī tika konstatēta analizētajos FTIR spekstrus (skatīts 3.12. att.). XRD datos neviens karbonāta savienojums netika novēroti.

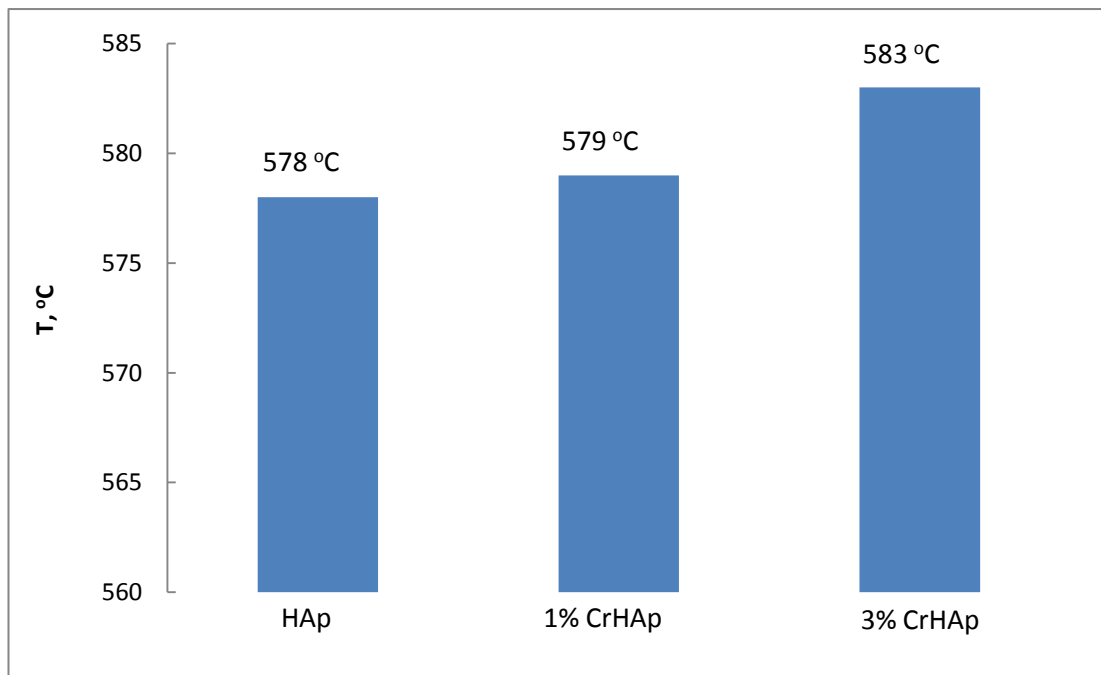
3.2. Ar hromu bagātinātu amorfās fāzes hidroksilapatītu termiskās stabilitātes noteikšana ar DTA un TGA metodi.

CrHAp un HAp DTA analīzes rezultāti ir apkopoti 3.4 attēlā. Grafikā var redzēt, ka ap 150 °C temperatūras līknes strauji krītas. Šajā temperatūrā CrHAp un HAp paraugi zaudē lielāko daļu adsorbētā ūdens daudzumu. Norisinās endotermisks process. Apgabalā pie 600 °C temperatūras norisinās eksotermisks process. CrHAp sāk pāriet no amorfās fāzes un kristālisko fāzi. 1000 °C apgalā atkārtoti norisinās eksotermiskais process. Tas skaidrojams ar CrHAp un HAp pakāpenisku sadalīšanos. 3.6.att parādīts kristalizācijas

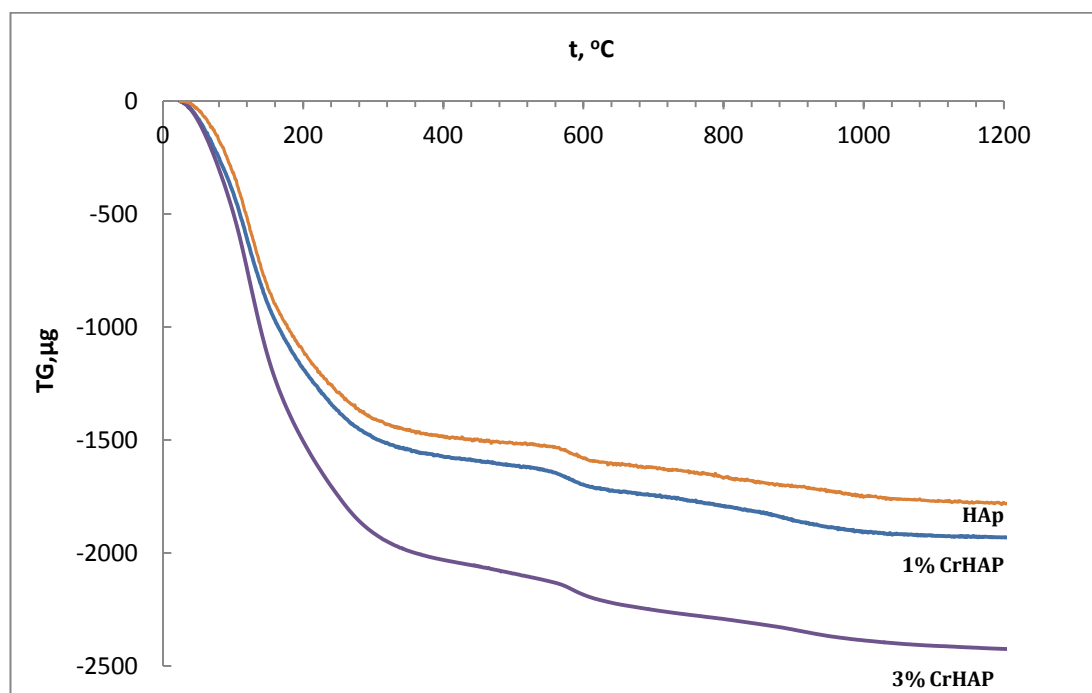
temperatūru salīdzinājums. Tīram HAp kristalizācijas temperatūra ir viszemākā, bet palielinoties hroma apatītu daudzumu hidroksilapatīta sastāvā, palielinās arī to kristalizācijas temperatūra. Dopējot mazus daudzumus CrHAp temperatūras paaugstināšanās nav izteikta, bet jau palielinot Cr daudzumu līdz 3%, kristalizācijas temperatūra ir izteikti augstāka salīdzinot ar tīra HAp kristalizācijas temperatūru.



3.4.att. CrHAp paraugu apkopotie DTA rezultāti



3.6. att. Kristalizācijas temperatūru salīdzinājums



3.7. att. TGA analīzes apkopotie dati

TGA analīzes rezultāti ir apkopoti 3.7. attēlā. Pašā karsēšanas procesa sākumā līdz 300 °C ir izteikts un straujš masas kritums. Šajā momentā masas zudumi rodas, zaudējot adsorbēto ūdens daudzumu. Vielas iesvars nav ņemts vienāds, bet ir zināms masas iesvars un radies masas zudums. Pēc iesvērtā masas un masas zuduma tika aprēķināts, teorētiskais masas zudums katram analizējamam paraugam un tie tika salīdzināti savā starpā (Skatīt 3.2. vienādojumu). Pēc teorētiski aprēķinātajiem datiem 1% CrHAP ir vislielākais masas zudums termiskajā apstrādē līdz 1200 °C. Vismazākais masas zudums ir tīram hidroksilapatītam. Pēc tā var secināt, ka Cr jonu ietekmē hidroksilapatīts adsorbē vairāk ūdeni. Ar hromu aizvietotiem hidroksilapatītiem ir redzams neizteikts masas kritums kristalizācijas temperatūrā. To varētu skaidrot ar CO₂ izdalīšanos, jo sintēzes gaitā tika pievienots (NH₄)₂CO₃. Masas zudums praktiski nemainās pēc 1000 °C.

$$m_{teoret.masas\ zud.} = \frac{m_{teorētiski} \cdot m_{zud}}{m_{iesvars}} \quad (3.2)$$

kur,

$m_{teorētiski}$ – teorētiski pieņemtais masas iesvars,

m_{zud} – parauga masas zudums, kas termiski karsēts līdz 1200 °C

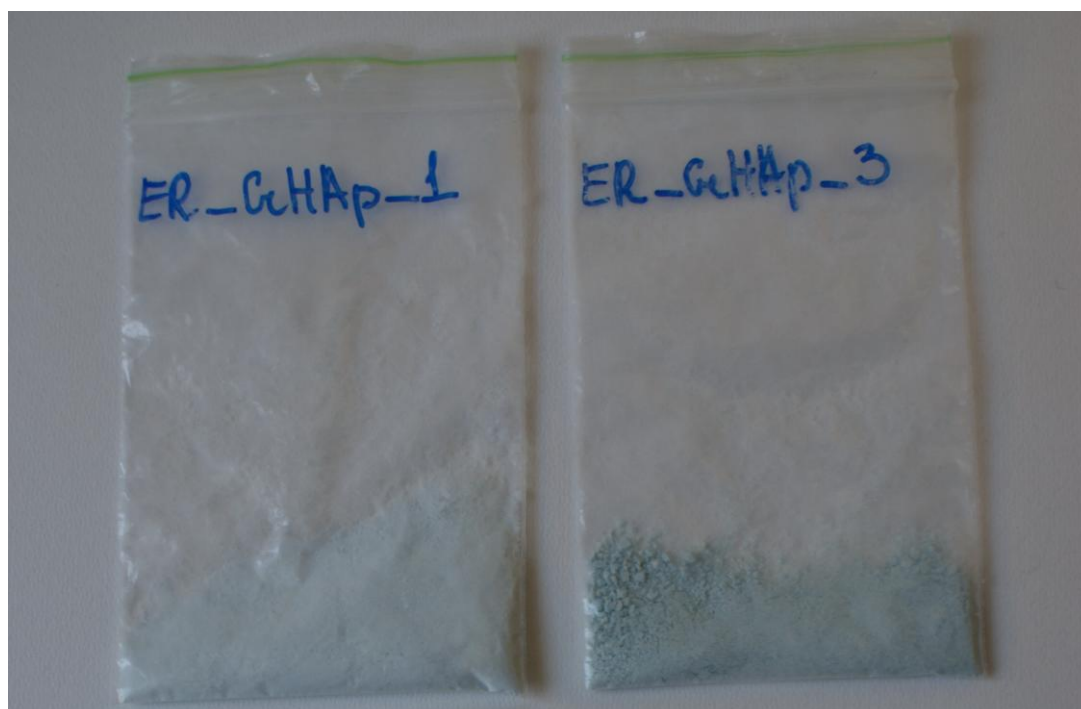
$m_{iesvars}$ – analizējamās vielas iesvars

Praktiski un teorētiski aprēķinātie HAp un CrHAp masas zudumi

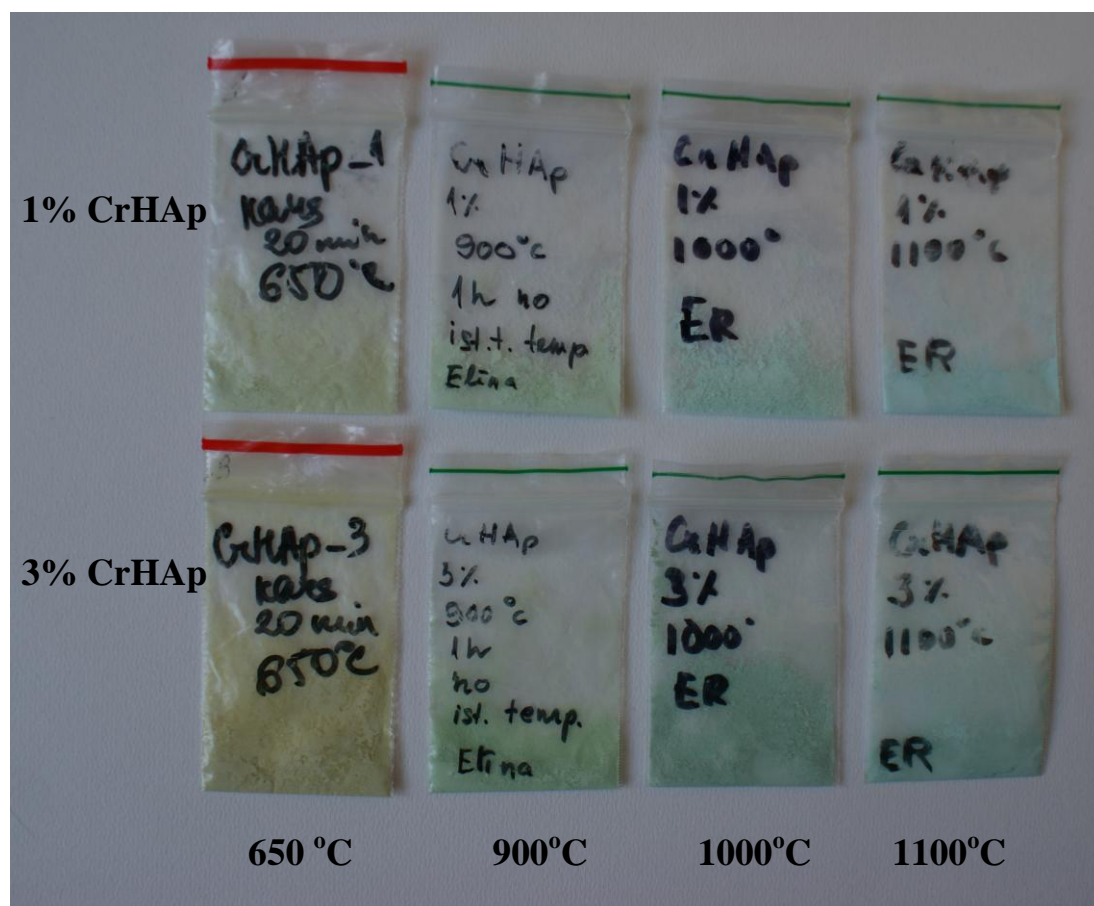
Paraugs	Ņemtais iesvars, mg	Masas zudums, mg	Teorētiski ņemtais masas iesvars, mg	Teorētiski aprēķinātais masas zudums, mg
HAp	10,08	0,0018	10,00	0,001786
1% CrHAp	9,519	0,0019	10,00	0,001996
3% CrHAp	12,13	0,0024	10,00	0,001979

3.3. Amorfās fāzes CrHAp karsēšana.

Pirms karsēšanas apatīti ir viegli zilganā tonī. Termiski apstrādājot apatīti maina savu krāsu. Analizējamie paraugi iegūst zaļganus pastelkrāsas toņus. Paaugstinot temperatūru ik pēc 100 grādiem apatītu krāsu toņi turpina mainīties. Palielinot temperatūru krāsu toņi paliek gaišāki un spilgtāki. 3% CrHAp karsētie paraugi ir izteikti zaļāki nekā 1% CrHAp karsētie paraugi. Pēc tā var secināt, ka ar termisko apstrādi var regulēt un iegūt dažādu toņu krāsu pigmentus. Vielu krāsu ietekmē arī fāze (amorfā fāze - zilgani toņi, kristāliskā fāze - zaļi toņi.).



3.8. att. Amorfās fāzes CrHAp

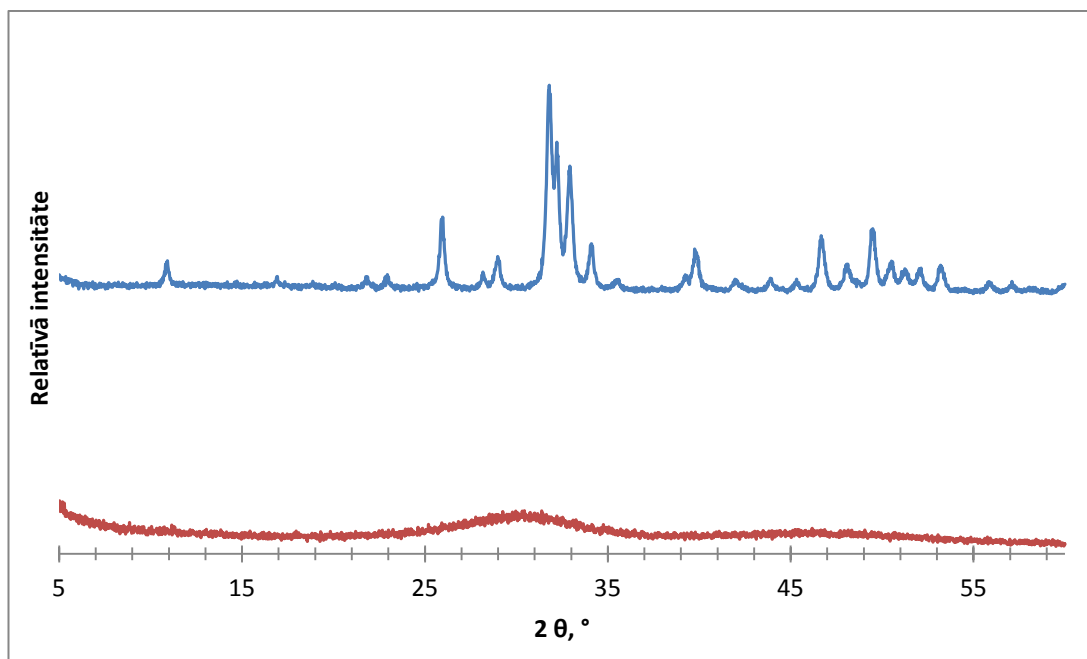


3.9. att. CrHAp apatītu krāsas pēc termiskās apstrādes

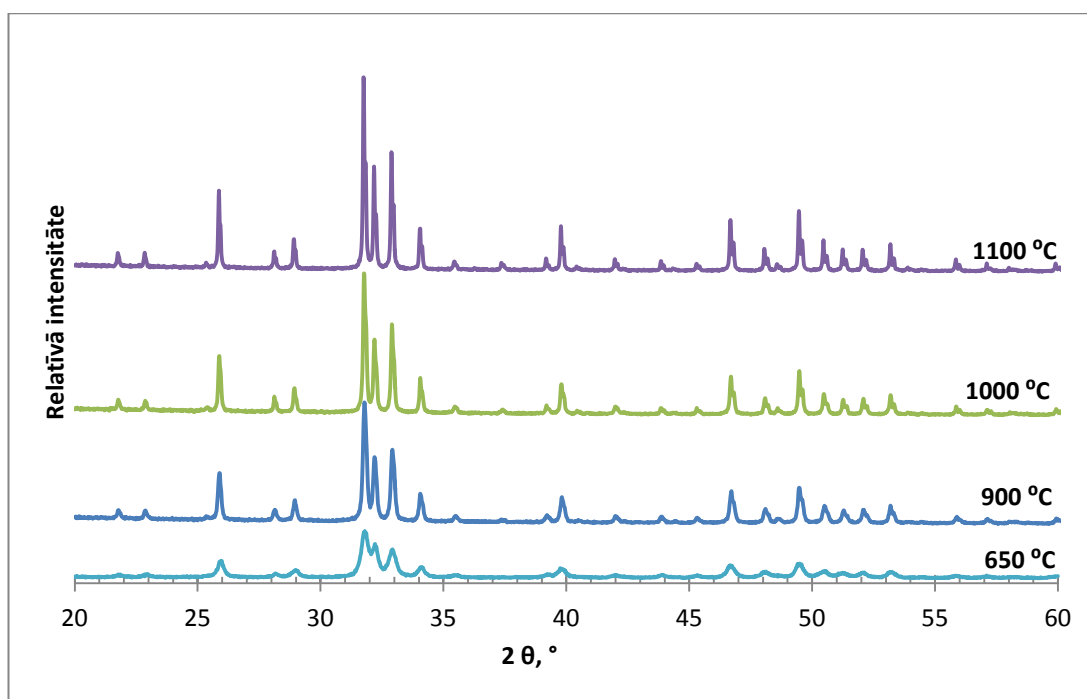
3.4. Fāžu analīze hroma aizvietotiem apatītiem pirms un pēc karsēšanas ar XRD metodi.

Analizējot dažāda sastāva hroma apatītus pirms un pēc karsēšanas ar XRD metodi, var secināt, ka tika uzsintezēti amorfās fāzes HAp, kuri pēc termiskās apstrādes pāriet vielu kristāliskajā fāzē. 3.9 attēlā ir parādīts CrHAp (1%) fāžu salīdzinājums. Termiski apstrādājot CrHAp veidojas dažas blakus fāzes. 1% CrHAp gadījumā difraktoogrammā ir novērojama CaO klātbūtnē. 3% CrHAp difraktoogrammā ir novērojama trikalcija fosfāta (TCP) klātbūtnē. Augstākās temperatūrās apstrādājot amorfās fāzes apatītu, palielinās arī vielu kristalitāte (skatīt 3.10 attēlu). Pārējās difraktoogrammas var aplūkot tālāk 1. pielikumā.

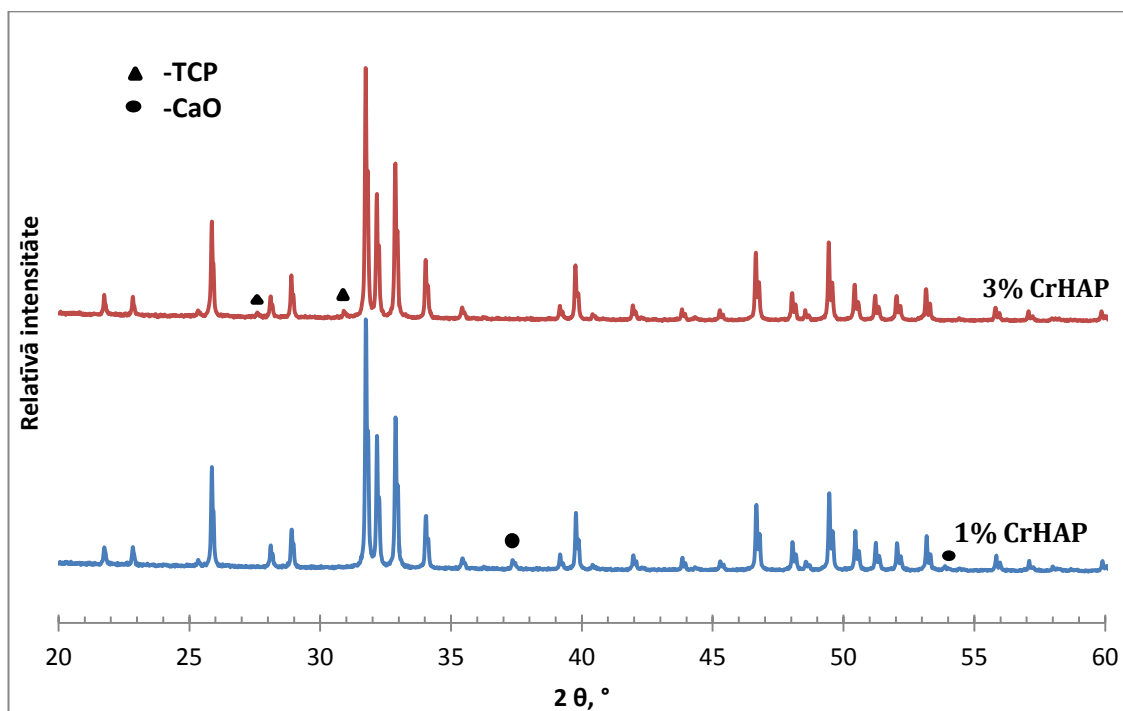
Uzņemot difraktogrammu 3% CrHAp paraugam, kas karsēts spiediena traukā ar ūdeni redzams fona troksnis, kas skaidrojams ar to, ka karsētais paraugs ir daļēji kristālisks, tādēļ arī nevar noteikt, vai vielai ir radušās kādas blakus fāzes. Pēc šīs difraktogrammas var secināt, ka termiski apstrādāto paraugu krāsu neietekmē vielu kristalitāte, bet adsorbētais ūdens.



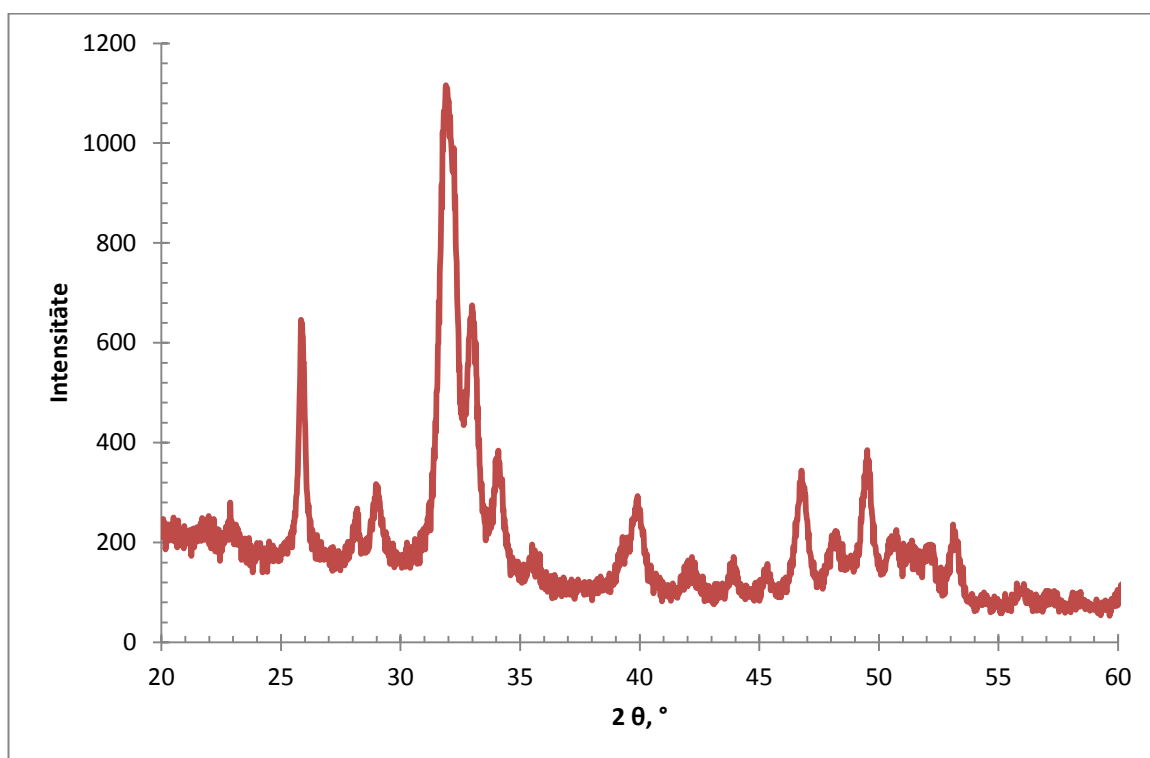
3.9. att. CrHAp (1%) fāžu salīdzināšana pirms karsēšanas (sarkanā līkne) un pēc karsēšanas (zilā līkne)



3.10. att 1% CrHAp kristalitātes salīdzinājums atkarībā no temperatūras ar XRD metodi



3.11. att. Termiski apstrādātu (1100 °C) 1% un 3% CrHAp rentgendifroktogrammas



3.12. att. 3% CrHAp spiedientraukā karsētā parauga (150 °C) uzņemtā rentgendifrakto-gramma

3.5. Hroma bagātināta apatītu sastāva noteikšana ar FTIR metodi.

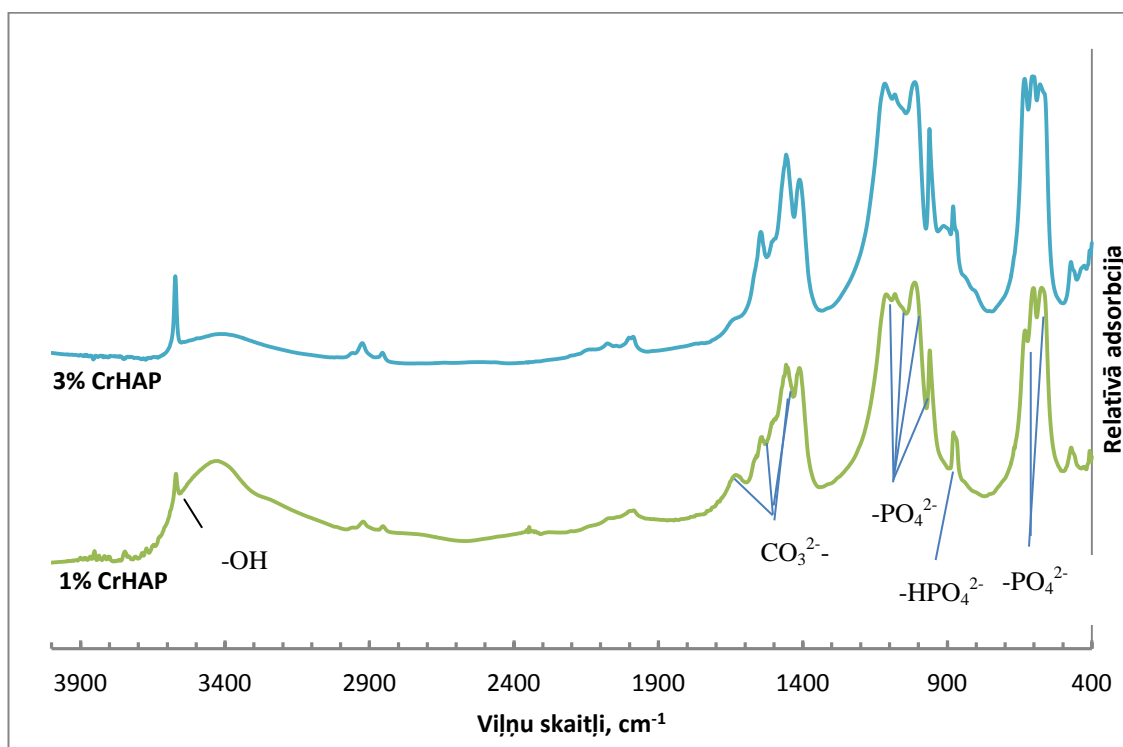
Analizējot FTIR spektrus var secināt, ka palielinot Cr daudzumu HAp, palielinās arī saišu svārstību intensitātes. 1% CrHAp un 3% CrHAp uzņemtie spektri ir līdzīgi (skatīt 3.12 att.). Analizējamos spektros uzrādas hidroksilapatītam raksturīgā hidroksilgrupa pie viļņa skaitļa 3569 cm^{-1} . Diapazonā no $3800\text{--}3420\text{ cm}^{-1}$ uzrādās hidroksilapatītā adsorbētais ūdens. Tas nozīmē, ka 650°C viss adsorbētais ūdens nav zudis, kas tika apstiprināts arī TG analizē, pēc 650°C līdz 1000°C norisinās nepārtraukts masas zudums. Pie viļņa skaitļiem $1631, 1542, 1458, 1412\text{ cm}^{-1}$ parādās hidroksilapatītam raksturīgās karbonātgrupas. Šie rezultāti apstiprina XRF rezultātus. Fosfātgrupa ir daļēji aizvietojusies ar karbonātgrupu joniem. Fosfātgrupas uzrādas pie viļņa skaitļiem $1111, 1081, 1013, 960, 631, 601, 573, 471\text{ cm}^{-1}$. Pie viļņa skaitļa 879 cm^{-1} ir novērojama neliela adsorbēcija, kas ir raksturīga hidrogenfosfātgrupai. XRD rezultātos neuzrādās neviens hidrogenfosfāta savienojums. Eksperimentāli uzņemto spektru salīdzinājums ar literatūras datiem ir apkopots 3.3. tabulā. Pie viļņa skaitļiem $2921, 2347$ un 1986 spektrā parādās trīs neatšifrētas adsorbācijas. Dažādās temperatūrās apstrādāto paraugu uzņemtajos spektros izteiktas izmaiņas nav novērojamas, atšķirības ir novērojamas tikai spektru intensitātēs.

Uzņemtie CrHAP amorfās fāzes spektri ir neizteikti un funkcionālās grupas ir grūti identificējamas. Viļņa skaitļu apgabalā, kur uzrādas adsorbētais ūdens, ir ļoti izteikts spektra izliekums, kas norāda, ka amorfās fāzes CrHAP ūdens daudzums ir vairāk, nekā karsētajos CrHAP paraugos.

3% CrHAP, kas karsēts spiediena traukā, FTIR spektrs ir izteikts, viela ir pārgājusi no amorfās fāzes uz kristālisko fāzi. Adsorbētā ūdens apgabalā novērojams izteikts izliekums. Spiediena traukā karsēšanas gaitā, CrHAP krāsa palika neizteikti tumši zilāka, vielas krāsu tonis ir gandrīz tāds pats kā amorfajai fāzei. Pēc šī spektra var secināt, ka vielas krāsu toni nosaka apkārt esošais adsorbētais ūdens.

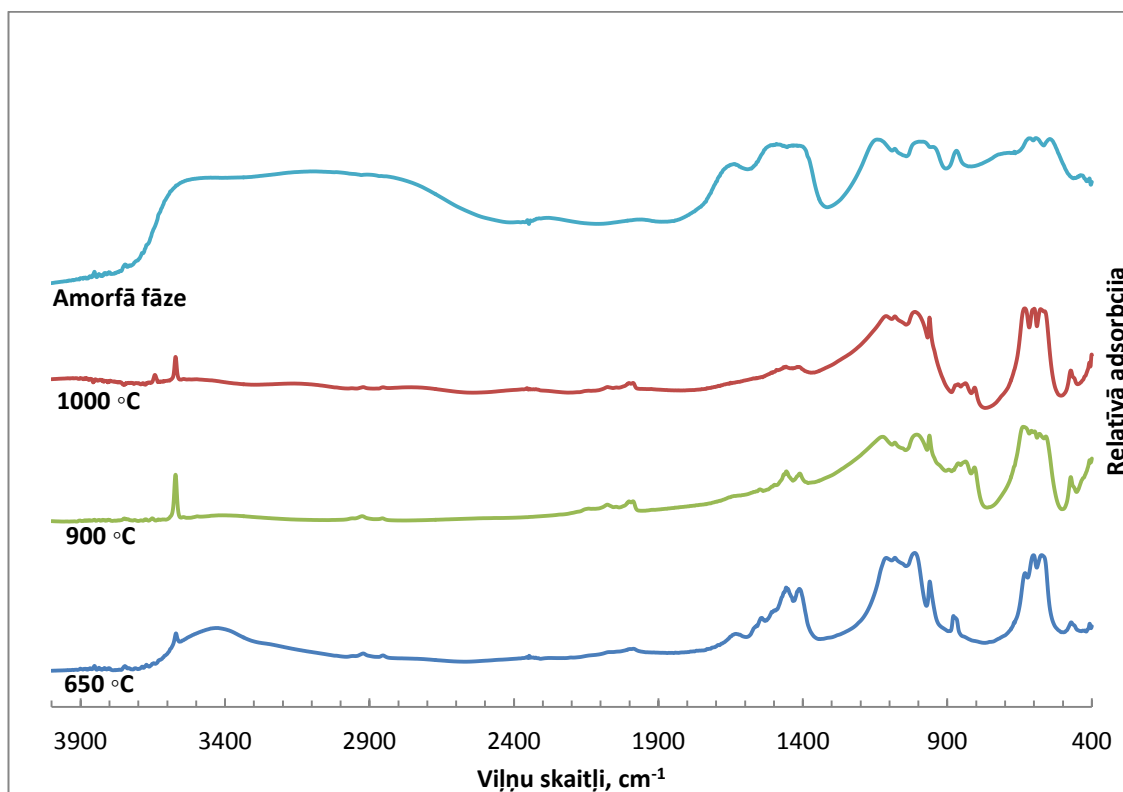
CrHAp funkcionālo grupu salīdzinājums ar literatūrā atrasto un eksperimentāli uzņemtajiem spektriem (¹⁷, ⁸, ¹⁸)

CrHAp funkcionālās grupas	Literatūrā funkcionālo grupu viļņu skaitļi, cm ⁻¹	1% CrHAp, cm ⁻¹	3% CrHAp, cm ⁻¹
OH	3680, 3673, 3657, 633	3569	3571
OH (v ₁)	3400	-	-
OH (v ₃)	3200	-	-
PO ₄ ³⁻ (v ₄)	630, 605, 603, 567, 560, 566	631, 601, 573	632, 606, 579
PO ₄ ³⁻ (v ₃)	1095, 1090, 1040, 1035	1111, 1081, 1013	1116, 1082, 1012
PO ₄ ³⁻ (v ₂)	468	471	472
PO ₄ ³⁻ (v ₁)	965, 960	960	962
HPO ₄ ²⁻	879	879	880
CO ₃ ²⁻ (v ₄)	764, 734	-	-
CO ₃ ²⁻ (v ₃)	1650, 1555, 1455, 1423	1631, 1542, 1458, 1412	1545, 1457, 1411
CO ₃ ²⁻ (v ₂)	862	-	-
H ₂ O	3439	3420-3800	3420-3800
H ₂ O(v ₂)	1630	-	-

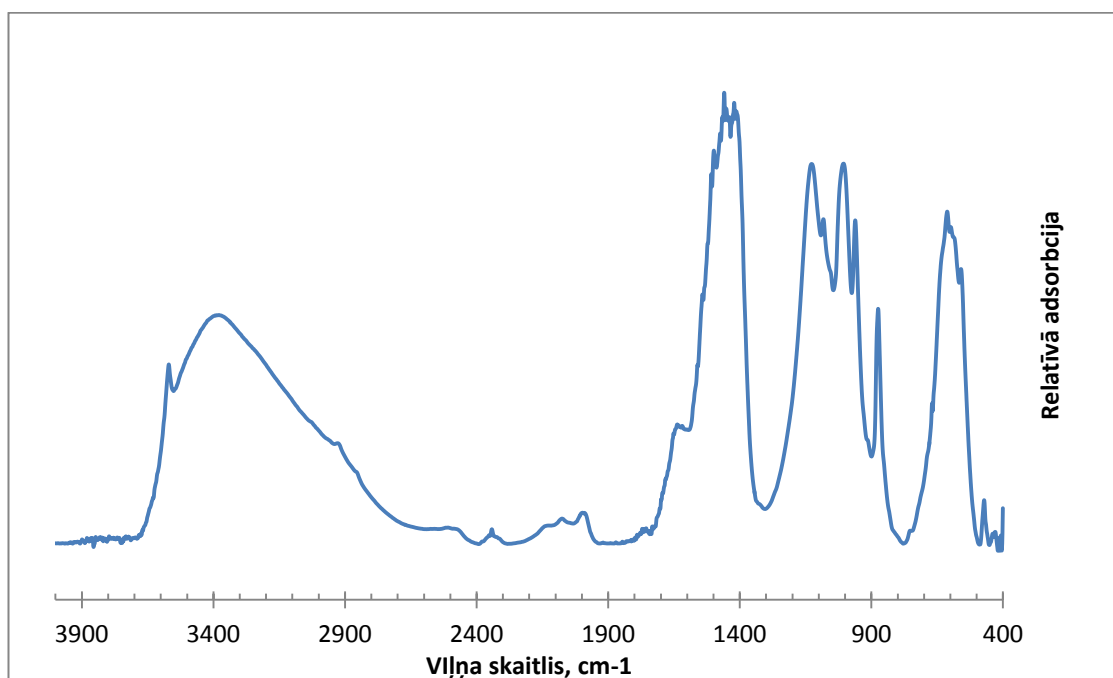


3.12. att. 1% un 3% CrHAp FTIR spektru salīdzinājums kas termiski apstrādās 650

°C



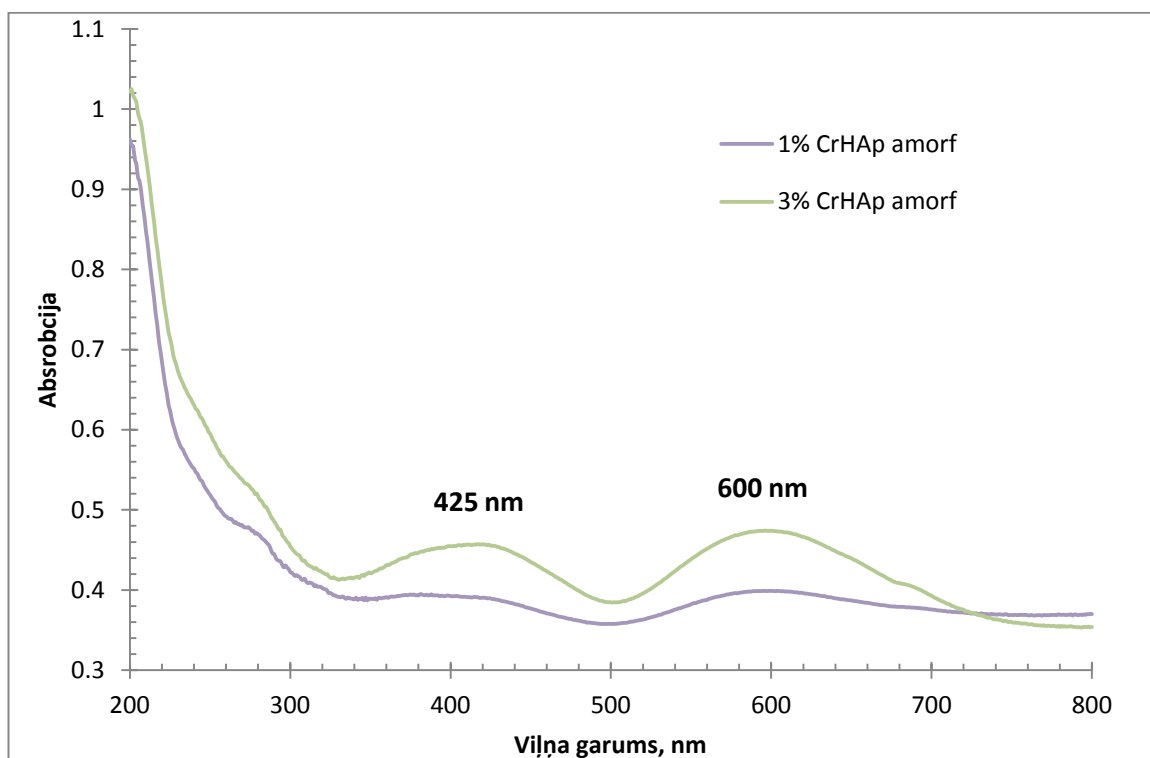
3.13. att. 1% CrHAp dažādās temperatūrās karsēto paraugu FTIR spektru salīdzinājums



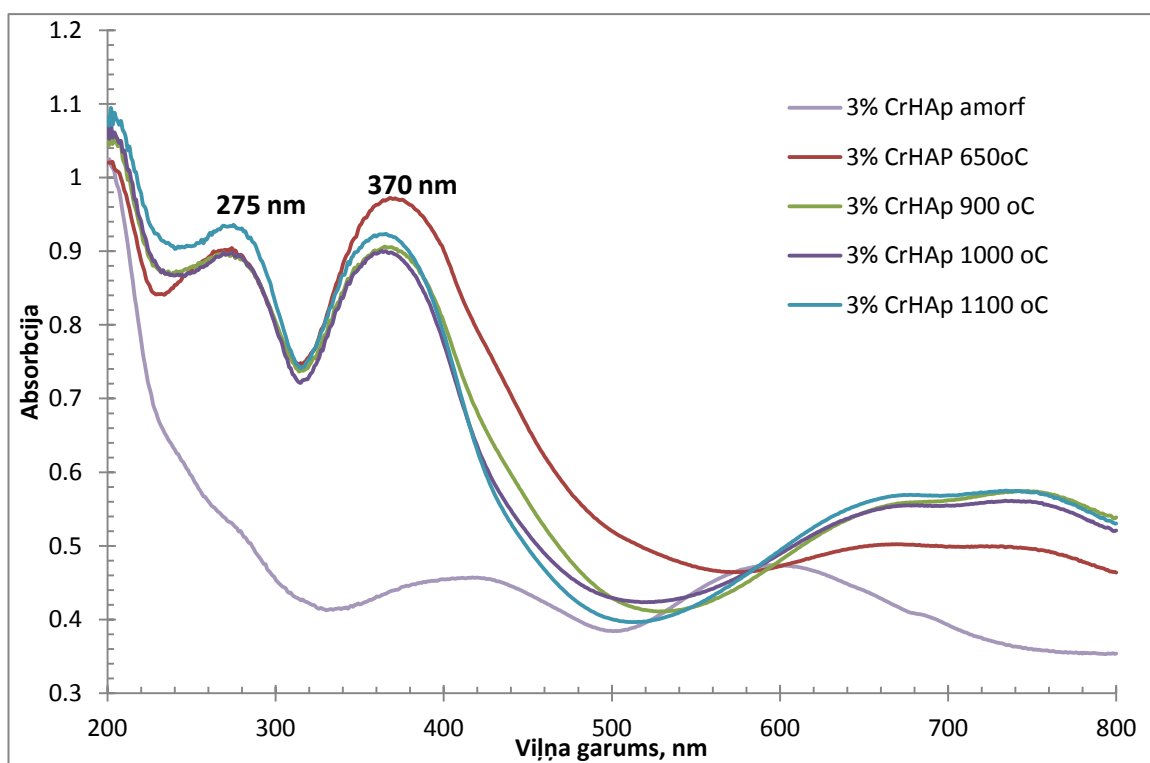
3.15. att. 3% CrHAp spiediena traukā ar H₂O karsētā parauga FTIR spektrs

3.6. Hroma bagātināta apatītu sastāva analīze ar UV-VIS spektroskopiju.

Palielinot Cr daudzumu hidroksilapatītā, palielinās HAp gaismas absorbcijas spējas. 3.16 attēlā var redzēt 1% CrHAp un 3% CrHAp amorfās fāzes intensitāšu atšķirības. Amorfe CrHAp visizteiktāk absorbē UV/VIS starojumu pie 425 nm, kas atbilst absorbētās redzamās gaismas stariem. Pie 600 nm amorfās fāzes apatīti absorbē ornažās krāsas gaismas starus. Tā kā ornažās gaismas stari tiek absorbēti intensīvāk, amorfās fāzes CrHAp ir zilganā tonī, nevis dzeltenā. Amorfās fāzes CrHAp neabsorbē UV starojumu, tikai redzamos gaismas starus. Veicot termisko apstrādi, absorbcijas intensitāte ievērojami palielinās (Skatīt 3.17 att). Kristāliskajiem CrHAp UV gaisma absorbējas pie 275 nm un 370 nm. Kristāliskie CrHAp absorbē UVA, gan UVB gaismas starus. Robežās no 510 – 750 nm tiek absorbēta redzamās gaismas viļņi. Visintensīvāk gaismas viļņi tiek absorbēti pie 660 nm. CrHAp absorbē sarkanās gaimas starus, tāpēc karsētie paraugi ir zaļos toņos.



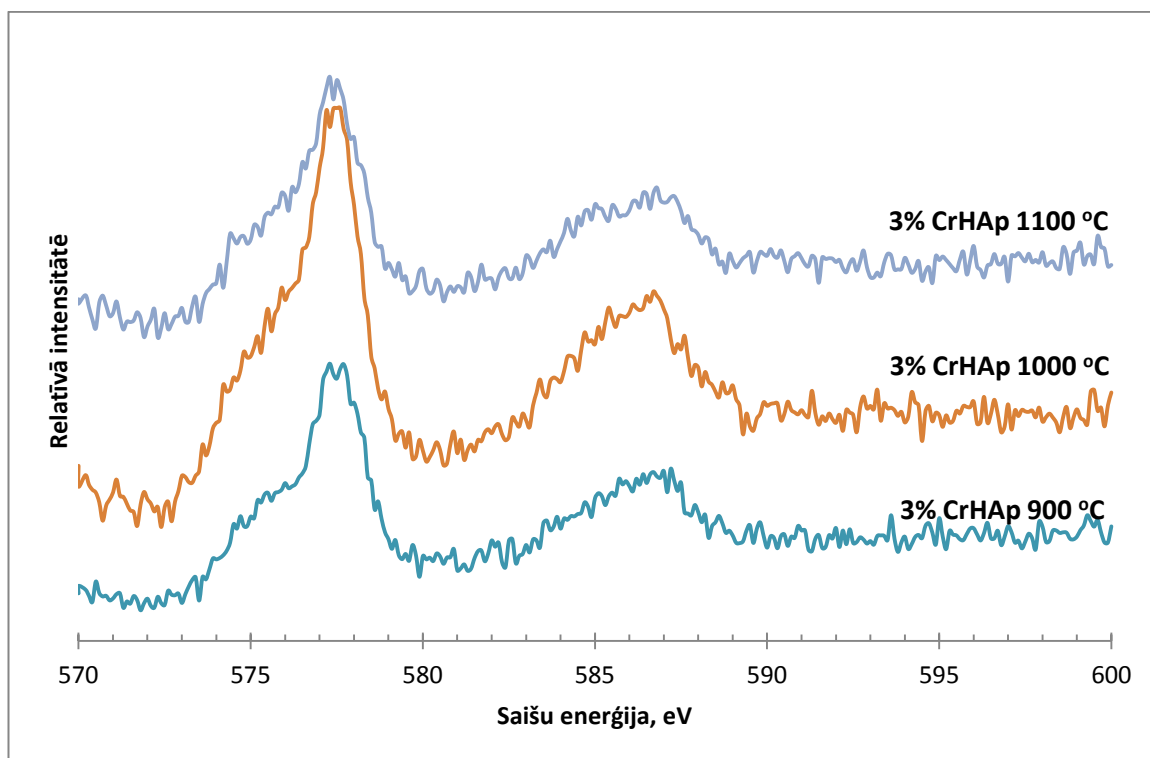
3.16. att. CrHAp amorfās fāzes UV-VIS absorbcijas salīdzinājums savā starpā



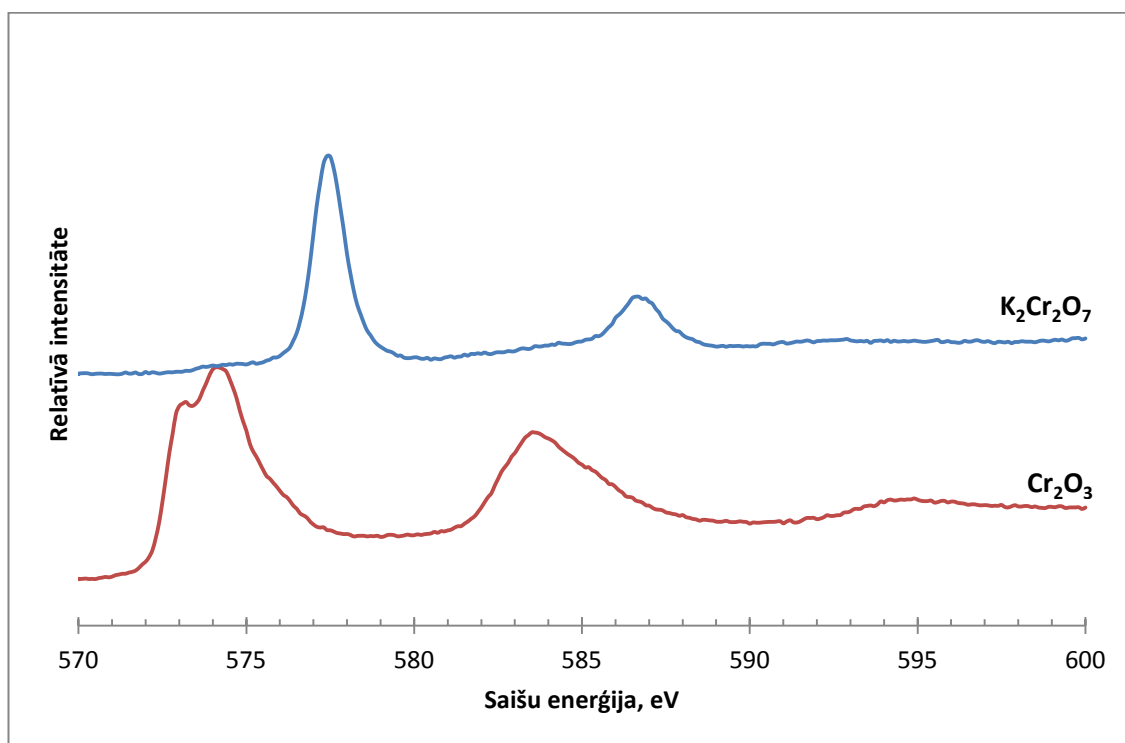
3.17. att. 3% CrHAp amorfās fāzes un 3% CrHAp karsēto paraugu UV-VIS absorbcijas salīdzinājums savā starpā

3.7. Hroma bagātināta apatītu sastāva analīze ar XPS metodi.

Ar XPS metodi tika noteikta hroma oksidēšanās pakāpe termiski apstrādātajiem CrHAp. Visintensīvākā saišu enerģija ir 579,4 eV un 588,8 eV (skatīt 3.17. att). Lai salīdzinātu un noteiktu oksidēšanās pakāpi CrHAp, tika uzņemts XPS references materiāliem. Cr³⁺ jonu noteikšanai kā references materiāls tika izmantots Cr₂O₃. Cr⁶⁺ joniem kā references materiāls tika izmantots K₂Cr₂O₇ (skatīt 3.18. att). Cr₂O₃ saišu visintensīvākā enerģija ir pie 576,2 eV un 585,7 eV. K₂Cr₂O₇ visizteiktākā intensitāte ir pie 579,5 eV un 585,7 eV. Salīdzinot analizējamo CrHAp saišu enerģijas ar references materiāliem, apstiprinās, ka termiski apstrādātajiem CrHAp hroma oksidēšanās pakāpe ir 6+. Sintēzes gaitā tika izmantoti Cr³⁺ joni, pēc tā var secināt, ka termiski apstrādājot CrHAp Cr³⁺ joni oksidējas par Cr⁶⁺ joniem.



3.17. att. Termiski apstrādāto 3% CrHAp XPS salīdzinājums savā starpā



3.18. att. References materiālu XPS spektri

SECINĀJUMI

1. Sintēzes metode ir piemērota CrHAp amorfās fāzes iegūšanai. Sintēzes metode ir ātra, viegli realizējama.

2. Termiski apstrādājot CrHAp amorfo fāzi var veikt fāžu maiņu uz kristālisko. Fāžu maiņas rezultātā norisinās arī CrHAp krāsu maiņa. Termiski apstrādājot CrHAp augstās temperatūrās, var regulēt krāsu toņu gaišumu, kas skaidrojams ar adsorbētā ūdens masu zudumiem un Cr³⁺ jonu oksidēšanos par Cr⁶⁺ joniem, ko apstiprina XPS dati. Pēc 900 °C rodas CaO un Ca₃(PO₄)₂ blakus fāzes.

3. Amorfās fāzes HAp un CrHAp kristalizējās intervālā no 578 °C – 583 °C. Palielinot Cr daudzumu HAp, nedaudz palielinās to kristalizācijas temperatūra.

4. Veicot FTIR spektru analīzi, tika apstiprinātas visas hidroksilapatītām raksturīgās funkcionālās grupas. Daļa fosfātjonu ir aizvietojušies ar karbonātijoniem, kas labi saskan ar XRF datiem.

5. Amorfās fāzes CrHAp neabsorbē UV gaismu. Termiski apstrādātie CrHAp absorbē gan UVA, gan UVB gaismas starus. Amorfās fāzes CrHAp absorbē oranžo un violeto gaismu, bet termiski apstrādātie CrHAp absorbē sarkano redzamo gaismu.

IZMANTOTĀ LITERATŪRA

1. Hooleman, A. F.; Wiber, E.; *Inorganic Chemistry*; Berlin: de Gruyter, 1995; pp 677 – 678.
2. Ralph, J.; Hydroxyapatite. <http://www.mindat.org/min-1992.html> (skatīts 28.05.2013).
3. Prepamtion, S. H.; Charachtelization and Antibacterial Property of Cerium Substituted Hydroxapatite Nanopatticles. *Journal of rare earths* 25, **2007**. 3–7.
4. Fathi M. H.; Hanifi A.; Mortazavi V.; Preparation and bioactivity evaluation of bone-like hydroxyapatite nanopowder. *Journal of materials precessing technology* 202. **2008**, 536-542.
5. Ozawa, M.; Satake, K.; Suzuki R.; Removal of aqueous chromium by fish bone waste originated hydroxyapatite. *Journal of Material Science Letters* 22 **2003**. 513–514.
6. Resende, N. S.; Nele, M.; Salim, V. M. M.; Effects of anion substitution on the acid properties of hydroxyapatite. *Thermochimica Acta*. 451, **2006**. 16–21.
7. Yasukawa, A.; Yokoyama, T.; Kandori, K.; Ishikawa, T.; Ion-exchange of magnesium–calcium hydroxyapatite solid solution particles with Cd^{2+} ion. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 317, **2008**, 123–128 .
8. Mostafa, N. Y.; Brown, P. W.; Computer simulation of stoichiometric hydroxyapatite: Structure and substitutions. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 68, **2007**, 431–437.
9. Rudzītis, G.; Feldmanis, F.; Neorganiskā ķīmija. Zvaigzne, 1977, pp 415-416.
10. Cabrera-Vique, C.; Bouzas, P. R.; Chromium and manganese levels in convenience and fast foods: In vitro study of the dialyzable fraction. *Food Chemistry* 117, **2009**, 757–763.
11. Araujo, T. S.; Macedo, Z. S.; Oliveira, P. A. S. C.; Valerio, M. E. G.; Production and characterization of pure and Cr^{3+} -doped hydroxyapatite for biomedical applications as fluorescent probes. *Journal of Materials Science* 42, **2007**, 2236–2243.
12. Sallam, M. S.; Synthesis and characterization of hydroxyapatite contain chromium. *Journal of Biophysical Chemistry*, **2012**, 278–282.
13. Wakamura, M.; Kandori, K.; Ishikawa, T.; Influence of chromium (III) on the formation of calcium hydroxyapatite. *Polyhedron* 16, **1997**.

14. De Araujo, T. S.; De Souza, S. O.; De Sousa, E. M. B; Araújo, M. S.; Production and thermal stability of pure and Cr³⁺-doped hydroxyapatite. *Journal of Physics: Conference Series* 249, **2010**, 012049.
15. Gross, K. A.; Jersova, A.; Rey, D. C.; Viksna, A.; Formation of nanosized strontium substituted hydroxyapatites. *Mater. Sci. Eng. 012032*, **2012**. 38
16. Ozel, E.; Turan, S.; Production and characterisation of iron-chromium pigments and their interactions with transparent glazes. *Journal of the European Ceramic Society* 23, 17Jansen, M.; Karpov, A.; Kazin, P.; Ceramic Pigments on apatite basis. US20050223955 A1;27.26.2003, **2005**.
18. Ternane, R.; Cohen-adad, M. T.; Panczer, G.; Goutaudier, C.; Dujardin, C.; Structural and luminescent properties of new Ce³⁺ doped calcium borophosphate with apatite structure. *Solid State Sciences* 4, **2002**, 53–59.
19. Muñoz, R; Environmental study of Cr₂O₃–Al₂O₃ green ceramic pigment synthesis. *Journal of the European Ceramic Society* 24, **2004**,2087–2094.
20. Gorodylova, N.; Kosinová, V.; Dohnalová, Ž.; Bělina, P.; Šulcová, P.; New purple-blue ceramic pigments based on CoZr₄(PO₄)₆. *Dyes and Pigments* 98, **2013**, 393–404.
21. Martos, M.; Martínez, M.; Cordoncillo, E.; Escribano, P.; Towards more ecological ceramic pigments: Study of the influence of glass composition on the colour stability of a pink chromium-doped ceramic pigment. *Journal of the European Ceramic Society* 27, **2007**, 4561–4567.
22. The, F; Chromium Analogs of Apatite and Spodiositel. *Inorganic chemistry* 207, **1964**, 78–83.
23. Dinniebier, R. E.; Billinge S. J. L.; Powder diffraction theory and practice. RSC – UK, **2008**, 1 – 6
24. Eco girl cosmoboy, <http://ecogirlcosmoboy.files.wordpress.com/2011/11/xrf-principle.gif> (skatīts 29.05.2013)
25. Morrison, G. H.; *Analytical Chemistry's Instrumentation Advisory Panel* 1982-86; American chemical society: USA, 1986; pp 296.-300.
26. Handbook of analytical methods for materials, <http://mee-inc.com/xray-photo.html> (skatīts 28.05.2013)
- 27 .Bhadeshia, H. K. D. H.; *Thermal analysis techniques*. University of Cambridge, *Materials Science & Metallurgy*: UK, **1983**. 1- 4.

28. Scott, R. P. W.; *Physical Chemistry Resources, Thermal analysis*. Book 5.
[tiešsaiste]

http://physicalchemistryresources.com/Book5_sections/pc_ec_titleandcontents_10132009.htm (skatīts 28.05.2013).

29. FTIR Analysis - Fourier Transform Infrared Spectroscopy,

http://articles.ides.com/testing/2008/ftir_analysis.asp (skatīts 29.05.2013)

30. Derrick, M. R.; Stulik, D.; Landry J. M.; *Infrared Spectroscopy in Conservation Science*; The Getty Conservation Institute: Los Angeles, **1999**, 8

31. Keck interdisciplinary surface science center, Fourier Transform infrared spectroscopy <http://www.nuance.northwestern.edu/KeckII/Instruments/FT-IR/> (skatīts 27.05.2013)

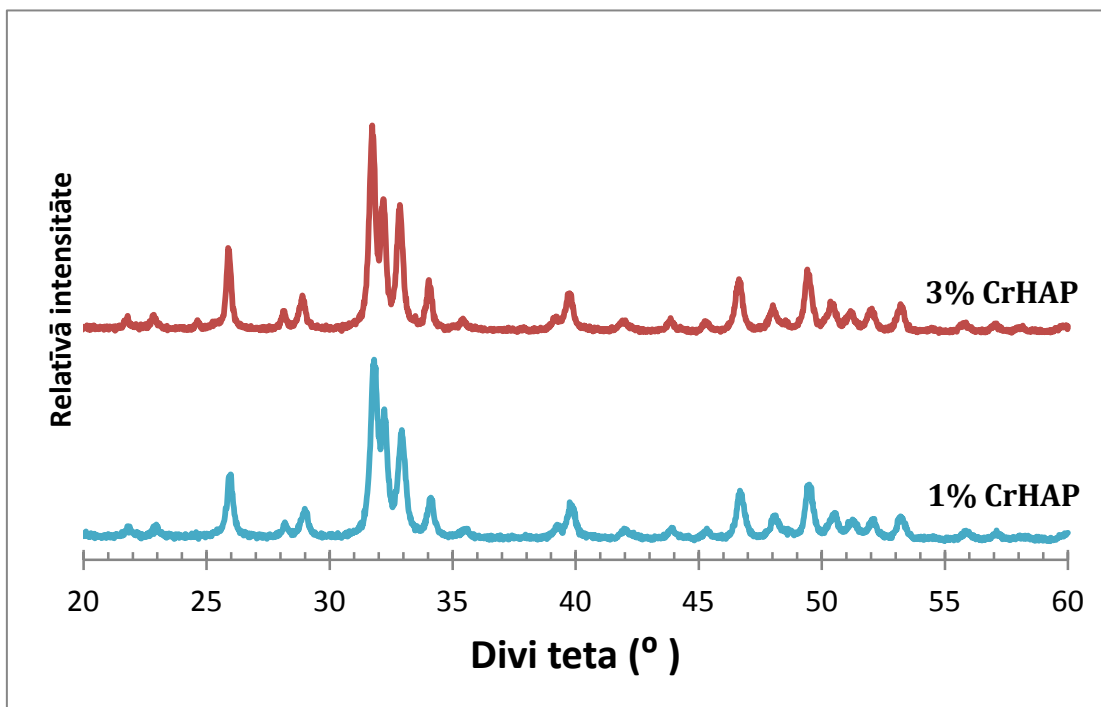
32. UV visible spectroscopy,

<http://www2.chemistry.msu.edu/faculty/reusch/VirtTxtJml/Spectrpy/UV-Vis/uvspec.htm#uv1>
(skatīts 29.05.2013)

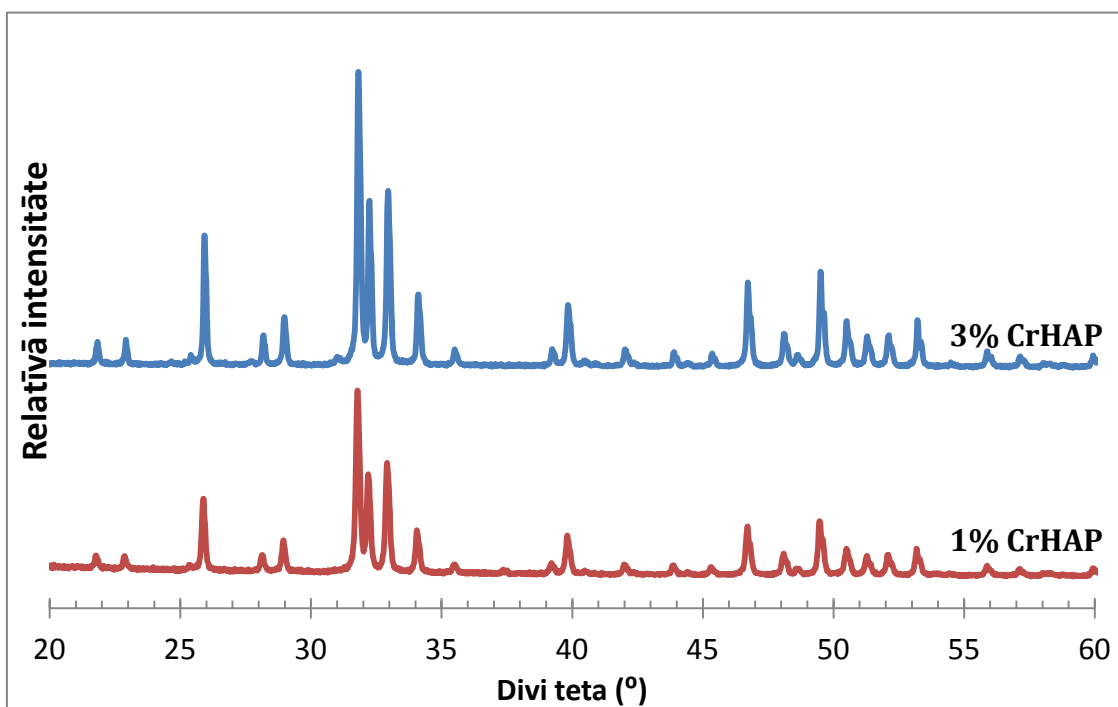
PATEICĪBAS

Vēlos izteikt pateicību *National Taipei University of Technology* Prof. Thomas CK Yang, Peng Po Yang, ,par palīdzību XPS, UV – VIS spektru uzņemšanā, sekmīgai Bakalaura darba veikšanai.

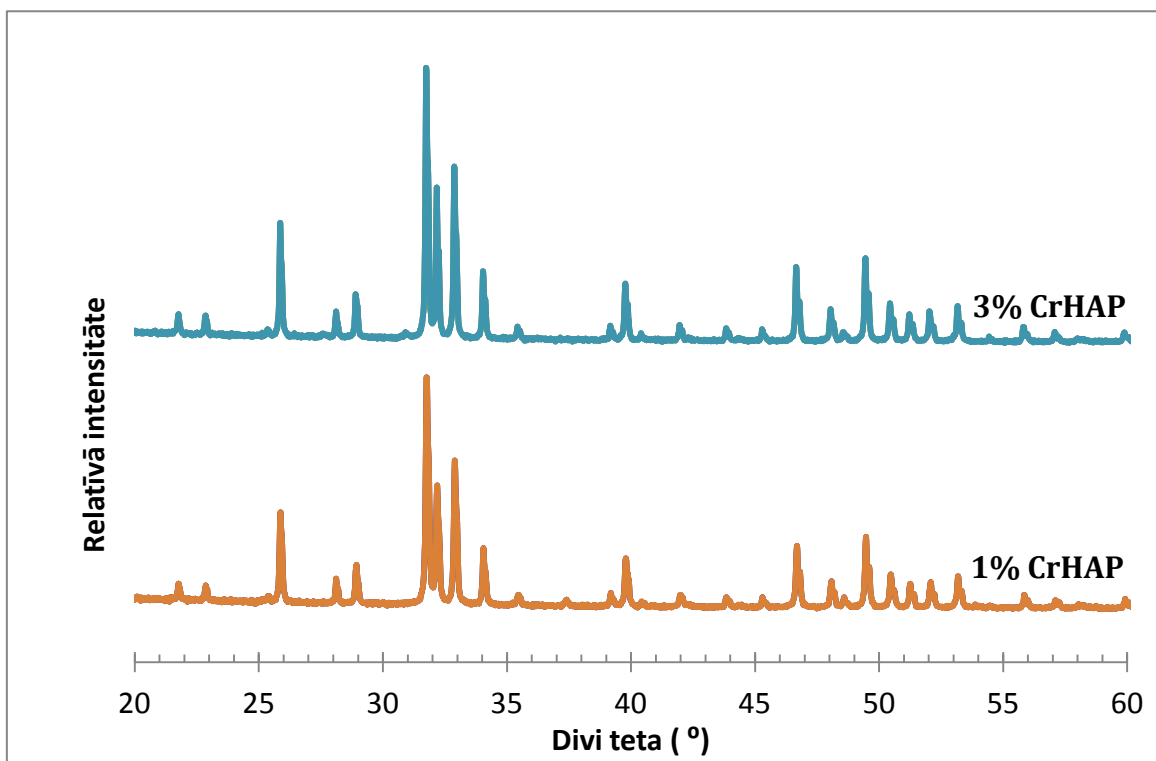
CrHAp paraugu uzņemtās rentgendifraktoqrammas



1.att. Termiski apstrādātu (650 °C) 1% un 3% CrHAP rentgendifraktoqrammas

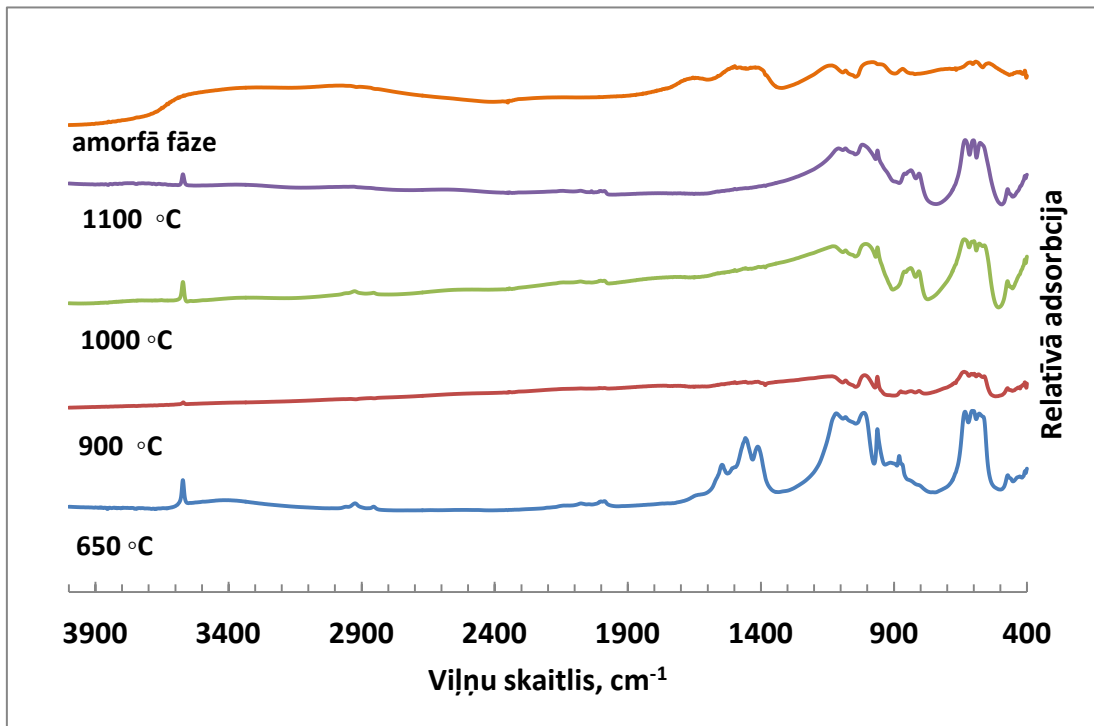


2. att. Termiski apstrādātu (900 °C) 1% un 3% CrHAP rentgendifraktoqrammas

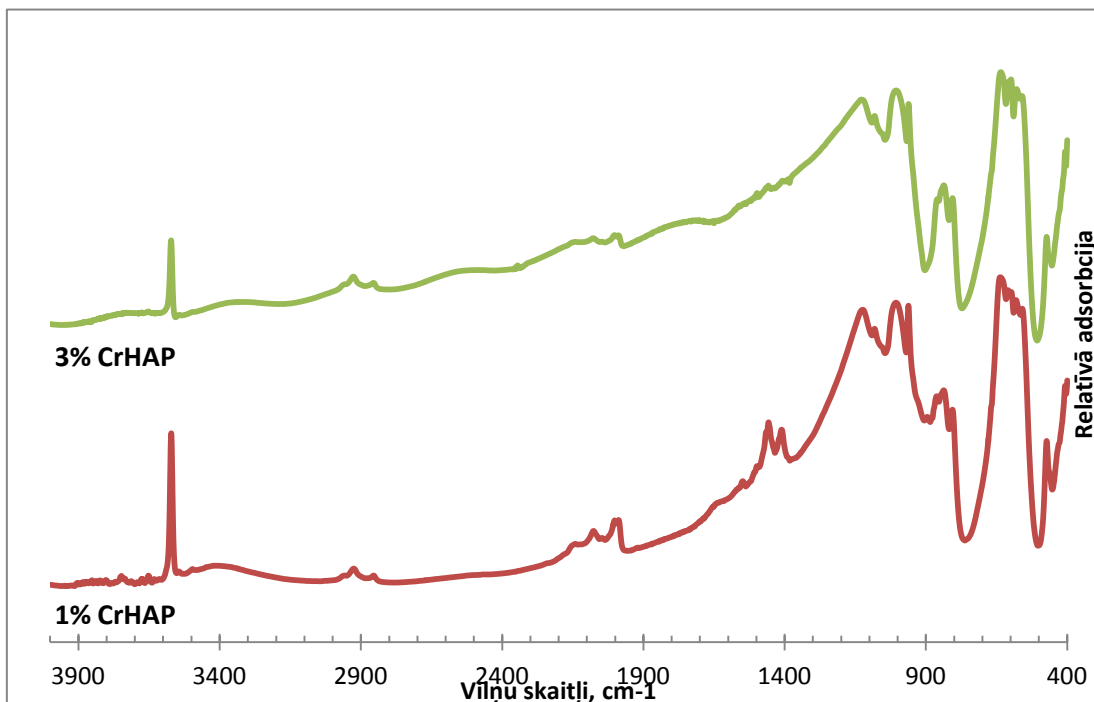


3. att. Termiski apstrādātu (1000 °C) 1% un 3% CrHAp rentgendifroktogrammas

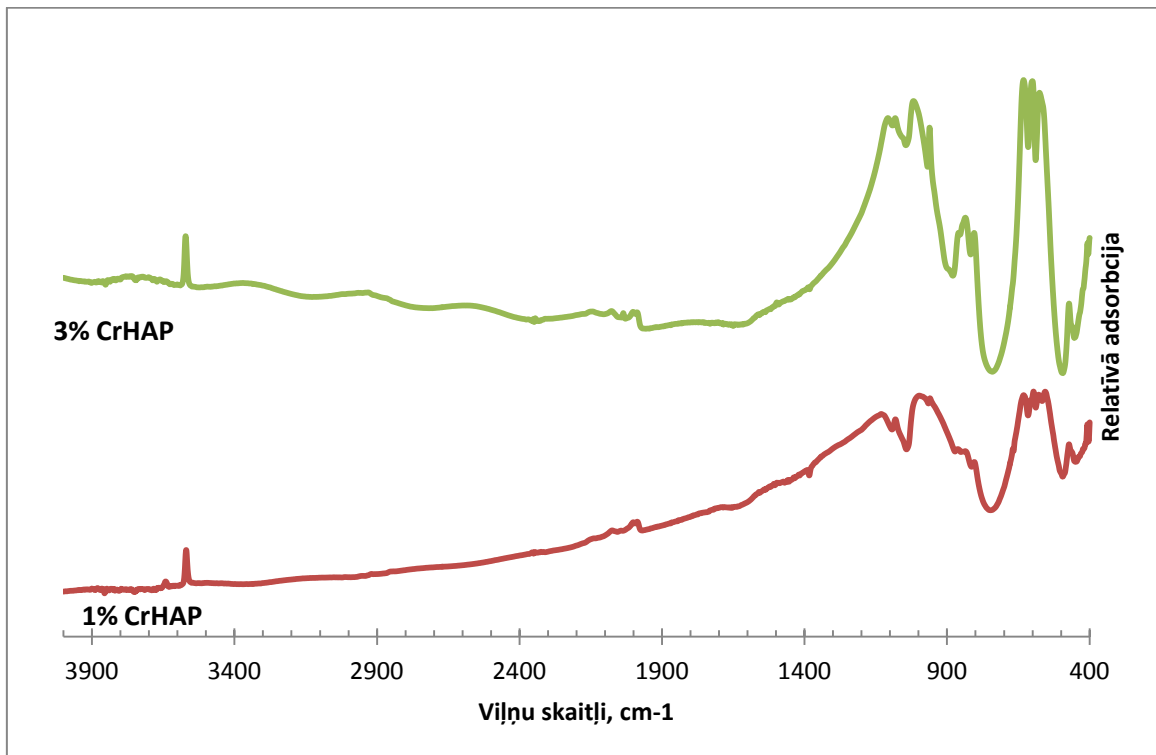
Uzņemties FTIR spektri CrHAp



1. att. 3 % CrHAp dažādās temperatūrās karsēto paraugu FTIR spektru salīdzinājums

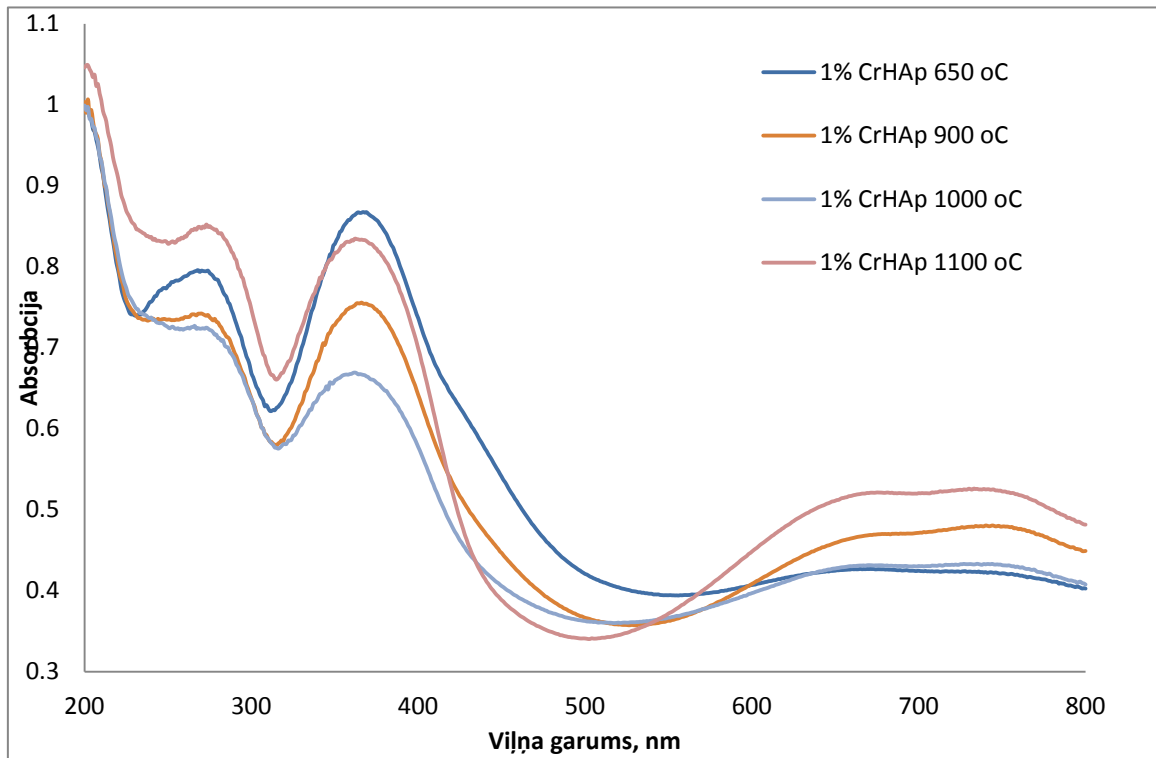


2. att. 1% un 3% CrHAp FTIR spektru salīdzinājums kas termiski apstrādās 1000 °C



3. att. 1% un 3% CrHAp FTIR spektru salīdzinājums kas termiski apstrādās 1100 °C

Uzņemtie UV-VIS spektri CrHAp



1.att. 3% CrHAp amorfās fāzes un 3% CrHAp karsēto paraugu UV-VIS salīdzinājums savā starpā

Sintezēto CrHAp krāsu salīdzinājums



1.att. 1, 3, 5, 10 % CrHAp krāsu paraugi pēc termiskās apstrādes 650, 1000, 1100 °C



2. att. FTIR spektru analīzei sapresētās 1, 3, 5, 10% CrHAp termiski apstrādāto paraugu tabletes

Pieņemtā tēze starptautiskajā konferencē *International symposium on Apatite and Correlative Biomaterials, Nantes, France 5-8 June 2013* (mutiskā prezentācija)

Synthesis of chromium substituted hydroxyapatites

E. Rozite¹, KA Gross², A Jersova¹, L Pluduma², A Viksna¹, SW Yang³, PY Peng³, CK Yang³, A Kareiva⁴

- 1) Faculty of Chemistry, University of Latvia, Latvia
- 2) Institute of Biomaterials and Biomechanics, Riga Technical University, Latvia
- 3) Dept of Chemical Engineering, National Taipei University of Technology, Taiwan
- 4) Faculty of Chemistry, University of Vilnius, Lithuania

E-mail: kgross@rtu.lv

Keywords: chromium, hydroxyapatite, characterization, synthesis

Abstract:

Apatite in bone contains metal ions and the apparent lack of complications suggests that the body can accommodate foreign cations. Hydroxyapatite (HAp) can accommodate different cations such as strontium (Sr), iron (Fe), zinc (Zn) and chromium (Cr). Substituted cations affect the processability and the resulting biological behaviour. Chromium modified apatites have received very little attention to date.

Chromium is an important component in biochemical processes, and it's also found in bones. This provides the rationale to investigate chromium substituted apatites for bone repair. The daily allowable chromium intake is 35-45µg. Unfortunately Cr (VI) is toxic and carcinogenic, but Cr (III) ions are not considered as a health hazard. Other oxidation states include Cr (IV) and Cr (V).

This work involves the synthesis of four chromium substituted apatites from a low crystallinity precursor. Synthesis of apatites was conducted so as to replace calcium ions with chromium (III) ions at different molar contents (1%, 3%, 5%, 10%). Thermal stability was determined and the crystallized calcium phosphate analyzed by qualitative phase analysis and quantitative elemental analysis. Thermal stability of hydroxyapatites was determined by differential thermal analysis and thermogravimetry. X-ray photoelectron spectroscopy explored the oxidation state of Cr in the low crystallinity precursor and the crystallized apatite. Higher concentrations of chromium increased the crystallization temperature. Calcium ions replaced chromium at less than the theoretically expected value. The inclusion of Cr leads to a decrease in the crystallinity pointing to a lower structural order, Fig 1. Concentrations up to about 5% could be included, but

at 10% substitution, the apatite structure was no longer retained. XPS studies revealed an oxidation state of Cr (IV) in the crystallized Cr apatites.

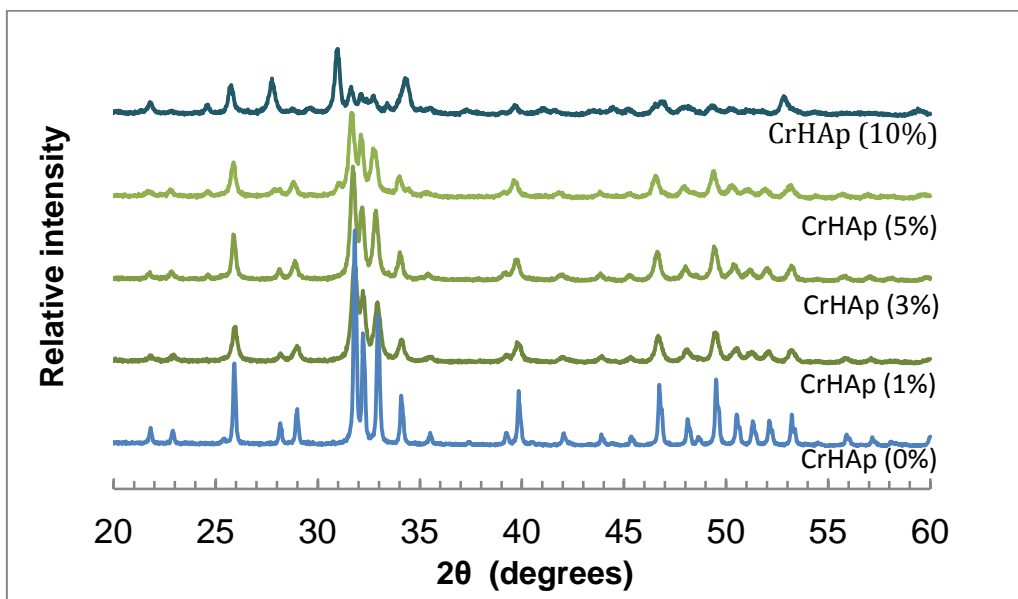


Figure 1. Chromium modified hydroxyapatite after crystallization at 650 °C showing incorporation up to 5% Cr.