

LATVIJAS UNIVERSITĀTE
ĶĪMIJAS FAKULTĀTE

**DZELZS JONUS SATUROŠA HIDROKSILAPATĪTA
IEGŪŠANA UN ANALĪZE**

BAKALaura DARBS

Autors: **Margarita Širokova**

Studenta apliecības Nr.: ms12065

Darba vadītājs: doc., Iveta Ancāne

RĪGA

2016

ANOTĀCIJA

Dzelzs jonus saturoša hidroksilapatīta iegūšana un analīze. Margarita Š., zinātniskais vadītājs doc., Ancāne I. Bakalaura darbs, 46 lpp., 17 attēli, 6 tabulas, 32 literatūras avoti, 2 pielikumi. Latviešu valodā.

Darbā ir veikta dzelzs jonus saturošu hidroksilapatītu sintēze, kvalitatīvā un kvantitatīvā analīze. Apkopota literatūras informācija par hidroksilapatītu īpašībām, to sintēzes iespējām un izmantošanu. Aprakstītas ķīmiskās analīzes metodes, kuras var izmantot metāla jona noteikšanai dažādos paraugos. Eksperimentālajā daļā veikta tīra HAp un FeHAp sintēze ar dažādu dzelzs saturu hidroksilapatītā. Iegūto hidroksilapatītu kvalitatīvais sastāvs noteikts izmantojot, pulvera rentgendifraktometriju, termogravimetriju/diferenciālo termisko analīzi, Furjē transformācijas infrasarkanā spektroskopiju un skenējošo elektronmikroskopu. Kvantitatīvai analīzei izmantota viļņu dispersīvā rentgenfluorescences spektrometrija.

HIDROKSILAPATĪTS, RENTGENDIFRAKTOMETRIJA, VIĻŅU DISPERSĪVĀ RENTGENFLUORESCENCES SPEKTROMETRIJA, FURJĒ TRANSFORMĀCIJAS INFRASARKANĀ SPEKTROSKOPIJA, DIFERENCIĀLĀ TERMISKĀ ANALĪZE – TERMOGRAVIMETRIJA, SKENĒJOŠS ELEKTRONMIKROSKOPS.

ABSTRACT

Synthesis and analysis of iron substituted hydroxyapatite Margarita Š., scientific supervisor doc., Ancāne I. Bachelor thesis, 46 pages, 17 figures, 6 tables, 32 literature references, 2 appendixes. In Latvian.

Work involves iron substituted hydroxyapatite synthesis, quantitative and qualitative analysis of the compound. Literature overview about hydroxyapatite properties, different synthesis methods and its usage. Practical work includes synthesis of clean hydroxyapatite (HAp) and iron substituted hydroxyapatite synthesis with different concentrations of iron. Qualitative analyses of hydroxyapatite powders were performed by X-Ray diffraction and Fourier-transform infrared spectroscopy. For quantitative analyzing was used X-Ray fluorescence spectrometry. From thermal analysis data thermal stability of compound was evaluated.

HYDROXYAPATITE, X-RAY DIFFRACTOMETRY, WAVELENGTH DISPERSIVE X-RAY FLUORESCENCE SPECTROMETRY, FOURIER TRANSFORM INFRARED SPECTROSCOPY, DIFFERENTIAL THERMAL ANALYSIS – THERMOGRAVIMETRY, SCANNING ELECTRON MICROSCOPE.

SATURS

ANOTĀCIJA.....	2
ABSTRACT	3
DARBĀ IZMANTOTIE SAĪSINĀJUMI	5
IEVADS	6
1.LITERATŪRAS APSKATS	7
1.1.Hidroksilapatīti	7
1.2.Hidroksilapatītu iegūšanas metodes.....	11
1.3.FeHap sintēžu metodes.	14
1.4.Analīzes metodes	16
2.EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA.....	20
2.1. Reāģenti un izmantotā aparatūra.....	20
2.2.HAp un FeHAp sintēze.....	21
2.3.Paraugu sagatavošana analīzēm.....	23
3.REZULTĀTI UN TO IZVĒRTĒJUMS	25
3.1. Paraugu kvalitātes novērtējums, izmantojot XRD metodi.....	25
3.2. Parauga kvantitatīva novērtēšana pēc XRF metodes.....	26
3.3. Paraugu sastāva pētīšana, izmantojot FTIR metodi.....	29
3.4. Parauga novērtējums izmantojot DTA/TG analīzes	31
3.3. Parauga novērtējums, izmantojot skenējošo elektronmikroskopu.....	33
SECINĀJUMI	34
LITERATŪRAS SARAKSTS	35
PATEICĪBA	38
PIELIKUMS.....	39

DARBĀ IZMANTOTIE SAĪSINĀJUMI

FTIR – Furjē transformācijas infrasarkanā spektroskopija (*Fourier-transformation infrared spectroscopy*)

HAp – hidroksilapatīts, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (*Hydroxyapatite*)

FeHAp- dzelzs hidroksilapatīts, (*Iron hydroxyapatite*)

AgHAp- sudraba hidroksilapatīts (*Silver hydroxyapatite*)

TG/DTA – termogravimetrija/diferenciālā termiskā analīze (*Thermogravimetry/Differential thermal analysis*)

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

XRD – rentgendifraktometrija (*X-Ray Diffractometry*)

SEM- Skenējošs Elektronmikroskops (*Scanning Elctro Microscope*)

IEVADS

Iedzīvotāju novecošana ir globāla parādība. Ir sagaidāms, ka līdz 2050. gadam cilvēku skaits vecumā no 60 gadiem un virs pirmo reizi vēsturē pārsniegs jauniešu skaitu (vecumā zem 15 gadiem) [1]. Osteoporoze ir izplatīta starp gados vecākiem cilvēkiem, kad slimības rezultātā kauli kļūst poraini, samazinās kaulu masa, tie kļūst trausli un līdz ar to palielinās kaulu lūzumu risks. Lai izveseļotos pēc lūzumiem, ir jāveic protēzes implantācija (parasti tiek izmantoti metāla implanti), tāpēc arvien vairāk palielinās nepieciešamība pēc dažādiem implantiem ortopēdijā un zobārstniecībā, kas nodrošinātu kaulu defektu aizpildīšanu un būtu saderīgi ar apkārtējiem audiem – ļautu tiem saaugt ar implantu veidojošo materiālu. Šādi izmantojami ļoti perspektīvi materiāli ir fosfora minerāli – apatīti. Īpaši plaši izmanto hidroksilapatītu, kas ir cilvēku kaulu sastāvā un nodrošina to cietību.

Tomēr pēdējie pētījumi parāda, ka tīriem hidroksilapatīta implantiem ir zema mehāniskā izturība, kas ierobežo to izmantošanu, tāpēc arvien vairāk tiek pētīti hidroksilapatīta kompozīti, kur hidroksilapatītos tiek leģēti metāla joni, piemēram tādi kā Fe^{3+} joni, kas nodrošina magnētiskās īpašības. Tieši tādiem implantiem piemīt gan labas mehāniskās īpašības, gan arī laba bioaktivitāte [1]. Hidroksilapatīti ar dzelzs metālisko pārklājumu veicina osteointegrāciju, tie ir blīvāki un samazina ap implantu esošo audu bojājumus.

Bakalaura darba mērķis: Sintezēt ar dzelzi aizvietotu un raksturot pulvera kvalitatīvo un kvantitatīvo sastāvu.

Darba uzdevumi:

1. Apkopot literatūru par HAp, to sintēzes iespējām un aizvietošanu ar metāliem.
2. Izmantojot nogulsnešanas metodi, sintezēt FeHAp ar dažādu dzelzs saturu.
3. Kvalitatīvi noteikt sintezēto hidroksilapatītu sastāvu, izmantojot PXRD un FTIR
4. Kvantitatīvi noteikt FeHAp sastāvu izmantojot XRF

1.LITERATŪRAS APSKATS

1.1.Hidroksilapatīti

Fosfors ir trīspadsmītais izplatītākais elements Zemes garozā. Fosforu atklāja alkīmiķis Hennings Brand 1669. gadā. Kā elements tas pastāv vairāku alotropo formu veidā. Fosforam piemīt īpašība, saistīt skābekli, un atšķirībā no tā homologa - slāpekļa, tas tīrā veidā dabā nav sastopams, bet tikai kā fosforskābes atvasinājumi [2].

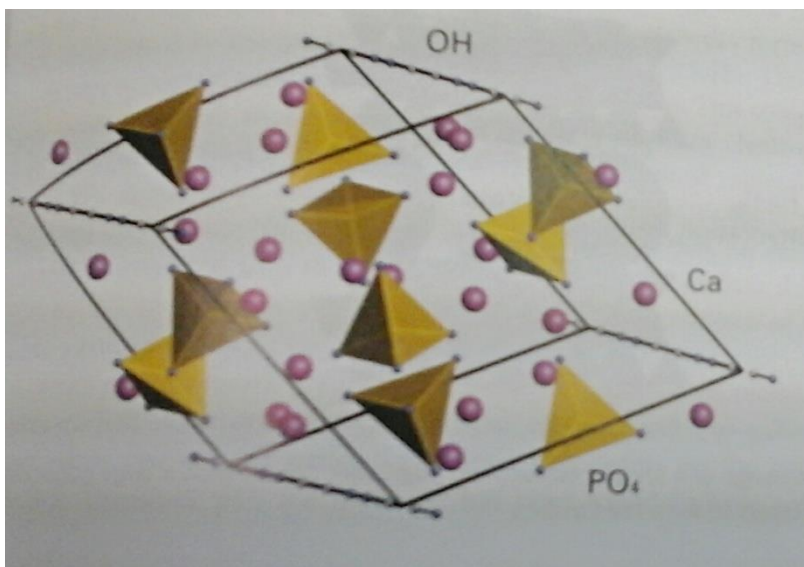
Svarīgākie dabā sastopamie minerāli, kuri satur fosforu, ir kalcija apatīti un fosforīts. Fosforīts ir nogulumiezis, kurš satur ievērojamu kalcija fosfātu daudzumu un sastāv no šķiedrainā vai cietā apatīta ar dažādiem piemaisījumiem (ķīmiskā formula ir $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH}, \frac{1}{2}\text{CO}_3)$), nereti satur kaulu atliekas. Svarīgākie fosfātu minerālu pārstāvji ir hidroksilapatīts, hlorapatīts un fluorapatīts. Šo savienojumu ķīmiskā sastāva formulas ir $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{F}, \text{Cl})$; $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH}, \text{F}, \text{Cl})_2$; $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH}, \text{F}, \text{Cl})_2$ [2] (skat. 1.1.att.).



1.1.att. Minerāli- apatīts (pa kreisi)[3] un turmalīns (pa labi)[4]

Fizikālās īpašības. Hidroksilapatītam ir dažādas krāsas, kas variē no bezkrāsainas līdz pelēkai un dzeltenai. Pēc Mosa skalas, tā cietība atbilst 5,0, bet blīvums ir $3,10 - 3,21 \text{ g/cm}^3$, mehāniskās iedarbības rezultātā minerāls viegli lūzt [5]. Hidroksilapatīta kristāliem raksturīga heksagonālā singonija un tie pieder heksagonāli – dipirimidālajai simetrijas klasei, kuras simetrijas formula ir L6PC [5; 6].

HAp telpiskā struktūra parāda to, ka Ca^{2+} jonus koordinē PO_4^{3-} joni, kā arī OH^- joni, kuri izvietojas stingri noteiktā trīsdimensionālā struktūrā (skat. 1.2.att.).



1.2. att. Hidroksilapatīta kristāla telpiskā uzbūve[7]

Viena no hidroksilapatīta svarīgākajām īpašībām ir to spēja aizstāt jonus (jonu apmaiņa). Tas nozīmē, ka hidroksīdioni var tikt aizstāti ar joniem, kam ir tāds pats izmērs un lādiņš, piemēram Cl^- vai F^- joni. Fosfātjonus var aizvietot ar BO_3^{3-} joniem, un kalcija jonus ar Mg^{2+} , Mn^{2+} , Sr^{2+} , Zn^{2+} u.c. Tādas hidroksilapatīta jonu apmaiņas īpašības ļauj to izmantot biomateriālu inženierzinātnēs, kā arī pat nelielos daudzumos dažu jonu ieviešana var radīt bioloģisko, fizikāli ķīmisko vai mehānisko īpašību izmaiņas un uzlabojumus [8; 9].

Ar sudrabu (Ag^+) aizvietots hidroksilapatīts. Ir pierādīts, ka Ag-HAp piemīt spēcīgas antibakteriālas īpašības, to pierāda šādi mehānismi: Pirmais no tiem liecina, ka mikroorganismi piesaista hidroksilapatīta virsmas elektrostātisko spēku, kur notiek tieša mijiedarbība starp baktērijas šūnas membrānu un sudraba joniem. Tomēr, saskaņā ar otro mehānismu, sudraba joni lēnām tiek atbrīvoti no hidroksilapatīta iekšpuses, kas ļauj tiem palielināt to baktericīdu aktivitāti [8].

Ag-Hap var iegūt ar dažādam sintēzes metodēm:

- 1) Šķīduma metode, izmantojot izejmateriālus, sāls vai skābes, kā arī bāzes un oksīdus;
- 2) Sola-gēla metode;
- 3) Jonu apmaiņas metode starp tīru hidroksilapatītu un sudraba sāls šķīdumu;
- 4) Ultraskaņas aerosola pirolīze;
- 5) Mikroviļņu metode [8].

Ar varu (Cu^{2+}) aizvietots hidroksilapatīts. Vara antibakteriālās īpašības izmanto makrofāgos, kas atkarībā no vara koncentrācijas, palielina to spēju neitralizēt mikroorganismus caur skābekļa eksploziju. Dažiem mikroorganismiem, piemēram, *Mycobacterium tuberculosis*, *Saureus*, un *Salmonella enterica*, ir īpašības, kas aizsargā tos no vara toksiskās iedarbības, lai varētu izdzīvot makrofāgos. Turklāt vara trūkums samazina baktericīda aktivitāti. Vara hidroksilapatīti tiek sintezēti ar šķīduma metodi, kā rezultātā vara joni struktūrā tiek ievadīti, izmantojot vara (II) acetātu $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ vai vara (II) oksīdu [8].

Latvijas Universitāte katru gadu tiek veikti pētījumi par kalcija jonu aizvietošanu hidroksilapatītos, piemēram, Edija Paasa bakalaura darbā [10] tika sintezēti ar varu aizvietoti hidroksilapatīti, izmantojot cietās fāzes sintēzes metodi un kalcija jonu aizvietošanu ar cita metāla amorfās fāzes HAp. Tika plānots aizvietot (1,0 %; 1,5 %; 2,0 %) daļu kalcija jonu ar vara joniem, praktiski iegūta vara masas daļa pēc sintēzes bija 0,96 %, 1,05 % un 1,01 %. Tika secināts, ka, izmantojot spiediena trauka metodi, var sintezēt CuHAp.

Ar cinku (Zn^{2+}) aizvietots hidroksilapatīts. Cinka hidroksilapatītam piemīt, efektīva bioloģiskā aktivitāte un antibakteriālas īpašības. Turpretī 1,3 % cinka jonu saturs izraisa osteoblastu pieaugumu. Ar cinku aizvietotus hidroksilapatītus sintezē, izmantojot šķīduma metodi, kā izejvielu izmantojot cinkanitrāta heksahidrātu $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (kur cinka jonu saturs ir 1,6 %). Turklāt tika pierādīts, ka nelielam cinka jonu daudzumam, kas ievadīts hidroksilapatīta struktūrā ir liela nozīme augšanas procesos un šūnu diferenciācijā [8].

Ar cinku aizvietotu hidroksilapatītu sintezē tika veikta vairākos bakalaura darbos, viena no tiem ir ZnHAp sintēze, izmantojot modificētā kalcija fosfāta amorfās fāzes sintēzes metodi [11]. Plānotais cinka saturs paraugos bija 5 %, 10 %, 15 % un 20 %, bet iegūtais cinka daudzums paraugos bija uz pusi mazāks. Citā bakalaura darbā Laura Komarovska [12] sintezēja ar cinku aizvietotu hidroksilapatītu, izmantojot hidrotermisko metodi, kas ir piemērotāka gadījumos, kad ir

plānots aizvietot lielāku kalcija daudzumu hidroksilapatītos.

Ar galliju (Ga^{3+}) aizvietots hidroksilapatīts. Sakarā ar Ga^{3+} lielo līdzību Fe^{3+} joniem (tiem ir līdzīgs jonu rādiuss, elektronegativitāte, koordinācijas skaitlis, u.c.), gallija joni var aizstāt tos dažādās vielmaiņas reakcijās. Pateicoties šādām īpašībām, gallijs tiek izmantots kā diagnostisks un terapeitisks līdzeklis mīksto un cieto audu metabolisma traucējumu gadījumos. Nesenie pētījumi [8] pierādīja gallija antibakteriālo aktivitāti, kas balstās uz dzelzs jonu maiņu olbaltumvielu metabolismā.

Lauma Bauermeistere savā maģistra darbā [13] pētīja ar cēriju aizvietotus hidroksilapatītus. Šajā darbā tika izmantota sola-gēla un hidrotermālā metode, tika secināts, ka hidrotermāla metode ir efektīvāka.

Marinas Volkovas maģistrā darbā [14] tika sintezēti un analizēti ar mangānu aizvietoti hidroksilapatīti, izmantojot nogulsnešanas metodi. Tika secināts, ka nogulsnešanas metode ir piemērota mangāna hidroksilapatīta sintēzei.

Ar dzelzi (Fe^{3+}) (Fe^{2+}) aizvietots hidroksilapatīts. Dzelzs jonu iekļaušana hidroksilapatītā, ļauj iegūt stiprāku un pēc struktūras izturīgāku implantu [32]. Fe^{3+} nodrošina magnētiskās īpašības, tieši tādiem implantiem piemīt gan labas mehāniskās īpašības, gan arī laba bioaktivitāte [1].

Hidroksilapatītu izmantošana. Dabīgos, fosforu saturošos minerālus, tajā skaitā hidroksilapatītus, ļoti plaši izmanto rūpniecībā, fosforskābes, kā arī dažādu augsnes minerālmēsļu ražošanai [1].

Hidroksilapatītiem jau daudzus gadus ir bijusi liela nozīme biomateriālu inženierzinātnēs, un, pateicoties to labai biosaderībai, tā struktūra atbilst kaulos esošo minerālvielu struktūrai, tāpēc to plaši izmanto dažādu ortopēdisko un dentālo implantu izgatavošanai, farmācijā [8] (skat1.3.att).

Zobus iespējams aizsargāt, lietojot fluoru saturošu zobu pastu, jo tajā esošie fluorīdjoni aizvieto hidroksilapatītā esošos hidroksīdjonus, tādējādi palielinot zobu izturību [14].

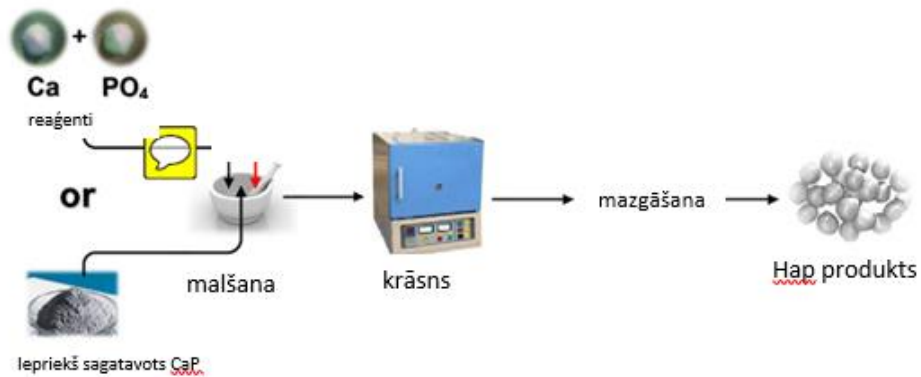


1.3.att. Hidroksilapatīta izmantošanas iespējas [8]

1.2.Hidroksilapatītu iegūšanas metodes

Sausās metodes (*Dry methods*) Sausajās metodēs neizmanto šķīdinātāju, atšķirībā no metodēm, kur tiek izmantots šķīdums. Lielākā daļa sauso metožu neprasa sintēzes apstākļu precīzu kontroli, kas padara šo metodi piemērotu pulvera masveida ražošanai. Labi pazīstamas sausās metodes sintēzes ir tādas kā cietvielu un mehanoķīmiskā sintēze [15]:

Cietvielu sintēze. Cietvielu reakcija, kā relatīvi vienkārša procedūra, var tikt izmantota HAp pulvera masveida ražošanai. Šajā sintēzes metodē prekursorus vispirms samāļ un pēc tam kalcinē ļoti augstā temperatūrā (piemēram, 1000 °C) . Prekursori var būt tādas vielas kā kalcijs un fosfāts vai arī vienkārši iepriekš gatavs CaP sāls. Kalcinēšana augstā temperatūrā noved pie labi kristalizētas struktūras veidošanās. Šīs metodes trūkums ir tāds, ka - HAp pulveris, kas tiek sintezēts ar cietvielas metodi, bieži uzrāda daudzveidību savas fāzes sastāvā, kas saistīts ar jonu mazo difūzijas koeficientu cietā fāzē [10] (skat. 1.4.att.).



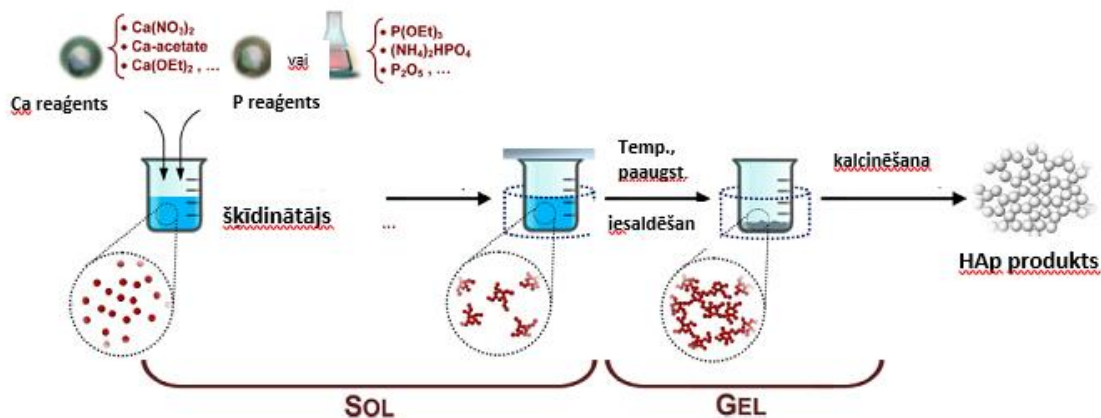
1.4.att. Vispārīga cietvielu sintēzes procesa shēma [15]

Šķīduma ķīmiskās metodes (Wet methods). Šīs metodes lielākā priekšrocība ir iespēja kontrolēt HAP kristālu morfoloģiju un izmērus, salīdzinot ar sauso metodi (*Dry methods*), kur kristāli ir liela izmēra un neregulāras formas. Sintēzes, kas notiek šķidrā vidē, par šķīdinātāju tiek izmantoti organiskie šķīdinātāji vai pārsvarā ūdens, reakcijas tiek veiktas istabas temperatūrā (zemāka, tuva vai augstāka par šķīdinātāja viršanas temperatūru). Turklāt reakcijas var veikt, izmantojot dažādas tehniskās iespējas, izejvielas un papildus aparāturu. Sintēzes, kas tiek veiktas šķidrā vidē, iedala vairākās apakšgrupās:

Ķīmiskā izgulsnēšana. Starp vairākām HAP sintēzes metodēm, ķīmiskā izgulsnēšana ir visvienkāršākā. To parasti veic pie pH vērtības, kas ir lielāka par 4,2 un temperatūrā, kas atrodas robežās starp istabas temperatūru un ūdens viršanas temperatūru (bet ne vairāk). Lai sintezētu HAP nanodaļiņas, ķīmisko izgulsnēšanu var veikt, izmantojot dažādus kalciju un fosfātu saturošus reaģentus, piemēram, kalcija hidroksīdu vai kalcija nitrātu kā Ca²⁺ avotu, un ortofosforskābi vai amonija hidrogēnfosfātu ((NH₄)₂HPO₄), kā PO₄³⁻ avotu. Sintēze notiek, papildinot vienu reaģentu pie otra, nepārtraukti un uzmanīgi to maisot, molārā (Ca/P) attiecība tiek saglabāta stehimoteriski attiecībā pret HAP (1.67). Pēdējais sintēzes solis ir suspensijas tūlītēja mazgāšana, filtrēšana, žāvēšana un sasmalcināšana pulverī [15].

Sola-gēla metode. Sola-gēla metode bija viena no pirmajām HAP sintezēs metodēm šķīdumā. Tomēr dažādu substrātu pārklāšanai, ir liela nozīme sola-gēla HAP apstrādē, un tikai daži pētījumi ir tieši vērsti uz sola-gēla sintēzi, lai iegūtu HAP nanodaļiņas. Sola-gēla metode piedāvā izmantot reaģentu molekulāro sajaukšanu, uzlabojot iegūtā ķīmiskā pulvera

viendabīgumu. Cita nozīmīga sola-gēla metodes priekšrocība ir HAp iegūšana zemās temperatūrās (skat. 1.5.att).



1.5.att. Vispārīga shēma HAp nanodaļiņu sintēzei, izmantojot sola-gēla sintēzi [15]

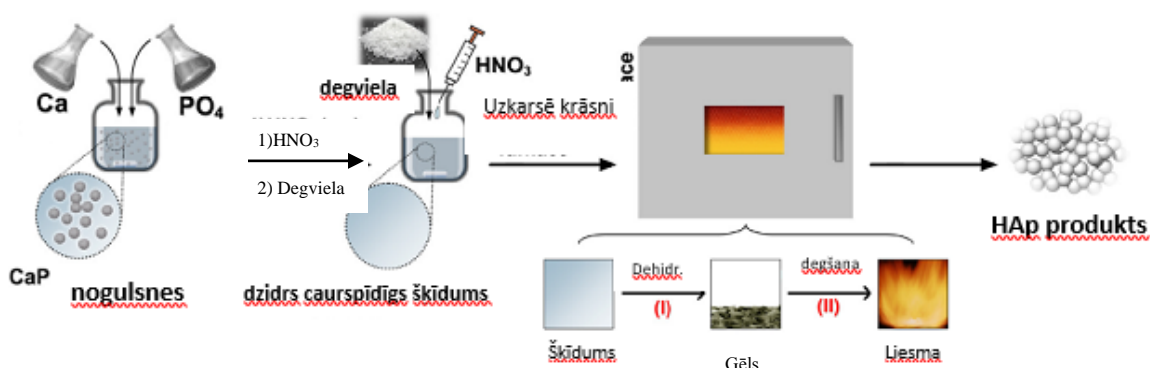
Hidrolīze. HAp nanodaļinas var sintezēt, hidrolizējot kalcija fosfātu saturošus savienojumus, tādus kā dikalcija fosfāta anhidrīds (DPCA), dikalcija fosfāta dihidrāts, trikalcija fosfāts, saskaņā ar šādiem (vienkāršotiem) reakciju vienādojumiem:

1. $10\text{CaHPO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 + 4\text{H}_3\text{PO}_4$
2. $10\text{CaHPO}_4 + 12\text{OH}^- \rightarrow \text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 + 4\text{PO}_4^{3-} + 10\text{H}_2\text{O}$
3. $6\text{CaHPO}_4 + 4\text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 + 6\text{H}_2\text{O}$
4. $6\text{CaHPO}_4 + 4\text{CaCO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 + 4\text{H}_2\text{CO}_3$
5. $10\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 + 18\text{H}_2\text{O} + 12\text{H}^+ + 4\text{PO}_4^{3-}$
6. $6\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 + 18\text{H}_2\text{O}$
7. $10\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 + 2\text{PO}_4^{3-} + 6\text{H}^+$
8. $10\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 6\text{OH}^- \rightarrow 3\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 + 2\text{PO}_4^{3-}$

Hidrotermālā metode. Hidrotermiskā sintēze parasti notiek ūdens šķīdumā, paaugstinātā temperatūrā un spiediena ietekmē. Hidrotermisko sintēzi var uzskatīt par to pašu ķīmisko izgulsnēšanu, kurā nosusināšana notiek augstā temperatūrā - virs ūdens viršanas temperatūras-autoklāvā vai spiedvertnē. Ir pierādīts, ka temperatūra un pH ir nozīmīgākie HAp nanodaļiņu struktūras un morfoloģisku īpašību ietekmējošie faktori. Otrās fāzes ģenerācija (parasti kalcija oksīds) un dažu izejvielu augstā cena ir lielākie trūkumi šajā sintēzē. Ir pierādīts, ka izdalītais CaO slikti ietekmē HAp bioaktivitāti [15, 16].

Augstas temperatūras metode. Metodes pamatā ir prekursoru daļēja vai pilnīga sadedzināšana augstā temperatūrā. Šīs metodes apakšmetode ir degšana.

Degšana. Dedināšana vai šķīduma sadegšana ir parasta metode, ko izmanto, lai ražotu dažādas oksīda keramikas. Tā tiek uzskatīta par daudzsološu metodi. Šīs metodes galvenā ideja ir ātri iegūt augstas tīrības pakāpes HAp pulveri, kas tiktu iegūts kā vienas darbības rezultāts. Process ietver sevī ļoti ātru eksotermiskas un pašorganizējošas reducēšanās reakcijas ūdens vidē, starp oksidētājiem (kalcijs nitrāts un HNO_3) un piemērotu organisku degvielu (piemēram, glicīns, urīnviela, saharoze, citronskābe un dzintarskābe). Šī procesa pirmā stadija ir kalcijs nitrāta ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$) un amonija hidrogēnfosfāta ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$) sajaukšana, pēc tam pievieno koncentrētu slāpekļskābi, lai izšķīdinātu izveidojušās baltās nogulsnes. Vienas vai vairāku organisko degvielu sajaukums tiek integrēts pagatavotajā šķīdumā. Reakcija sākas, sildot šķīdumu krāsni zemās temperatūrās (apmēram 300°C), tad temperatūru pēkšņi palielina līdz maksimālai temperatūrai, notiek degšana. Pēdējais solis ir maisījuma atdzesēšana, lai izraisītu maksimālo nukleāciju un lai novērstu jebkādu turpmāko daļiņu augšanu [15] (skat. 1.6.att).



1.6.att. Vispārīga shēma HAp nanodaļiņu sintēzei, izmantojot degšanu [15]

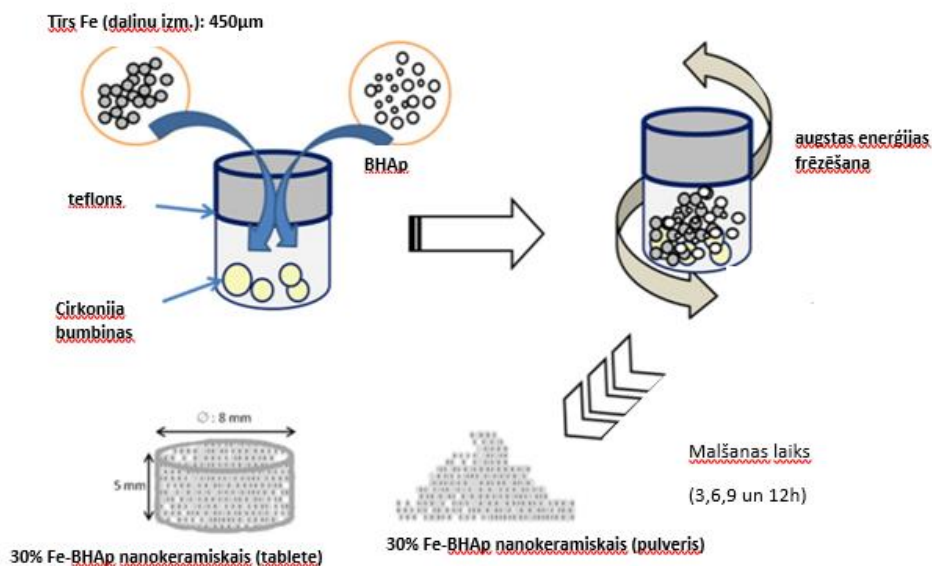
1.3.FeHap sintēžu metodes.

Dzelzs ir viens no lētākajiem un bagātīgākajiem metāliem. Kopumā pētot literatūru par FeHAp sintēzi, pārsvarā tiek izmantotas ķīmiskās izgulsnēšanas metode. Vienā no ķīmiskās izgulsnēšanas metodēm tiek izmantotas izejvielas $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ un $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Noteikts daudzums $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ tiek izšķīdināts destilētā ūdenī (1000 mL), šķīdumam pievieno $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, to karsē 60°C temperatūrā uz elektriskās plītiņas.

$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ izšķīdina 1000 mL destilētā ūdenī un pievieno iepriekšējam šķīdumam (pH 10, to regulē, izmantojot $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ šķīdumu, un silda, kamēr šķīdums sāk vārīties. Pēc tam šķīdumu filtrē un mazgā uz filtra ar destilētu ūdeni, iegūtās nogulsnes žāvē divpadsmit stundas [17].

Citā ķīmiskās izgulsnēšanās metodē izmantotās izejvielas ir $\text{Ca}(\text{OH})_2$, H_3PO_4 un $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. 3.71 g $\text{Ca}(\text{OH})_2$ tika izšķīdināts 250 mL destilēta ūdens. Šķīdums tika sildīts 30 min uz elektriskās plītiņas 98,5 °C temperatūrā. 2 mL koncentrētas H_3PO_4 šķīdināja 250 mL ūdens, to pievienoja $\text{Ca}(\text{OH})_2$ šķīdumam ar ātrumu 4 mL/min, kamēr netika sasniegts izvēlētais pH. Pēc izvēlēta pH sasniegšanas tika pievienots $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ kristālhidrāts (pH stabilizē, izmantojot $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ šķīdumu), šķīdums tika karsēts un maisīts 2h 98,5 °C temperatūrā. Pēc 24h šķīdumu filtrēja, nogulsnes 3 reizes mazgāja ar destilētu ūdeni un pēc tam žāvēja 12h 100 °C temperatūrā [1].

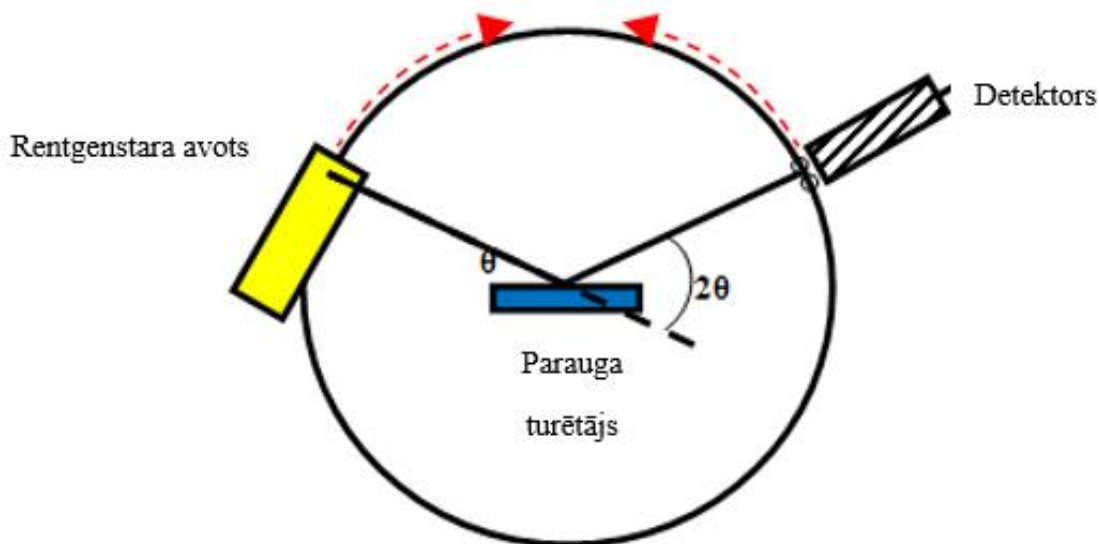
Vienā no literatūras avotiem [18], kas veltīts FeHAp sintēzei, tiek minēta mehāniskās sintēzes metode (*Mechanosynthesis*), kuras pamatā ir mehānisks aktivizēšanas efekts, kas rodas daļiņu sadursmju frēzēšanās laikā. Sākumā sagatavo tīru hidroksilapatītu no liellopu kauliem. Kaulus sagriež 5 cm garos gabaliņos un skalo ar destilētu ūdeni un acetonu. Pēc tam kaulus vāra visu nakti, tad žāvē 48 stundas 160 °C temperatūrā, lai attīrītu kaulus no taukvielām un piemaisījumiem. Nākamais solis ir termiskā sadalīšanās: kaulus karsē 3 stundas 350 °C temperatūrā, lai pārlicinātos, ka tajos nav palikušas taukvielas, tad temperatūru palielina līdz 750 °C un karsē vēl 4 stundas, lai kaulus pilnīgi pārvērstu hidroksilapatītā. Visbeidzot kaļķainais, baltais HAp tiek sasmalcināts pulverī, literatūrā [18] norādīts, ka to sauc par liellopu hidroksilapatītu (*angl., BHAp*). Lai sintezētu FeHAp, pie izveidotā hidroksilapatīta tika pievienots 1,5 g dzelzs pulvera. Pulvera maisījumi tika samalti kopā, izmantojot speciālu iekārtu (SPEX SamplePrep 8000M MixerMill, USA) un noteiktu laiku, 3, 6, 9 un 12 stundas [skat., 1.7 att.,].



1.7.att. Shematisks mehāniskas sintēzes attēlojums [18]

1.4. Analīzes metodes

Pulvera rentgendifraktometrija (PXRD). Rentgenstruktūranalīze ir viena no vielas struktūras pētīšanas difrakcijas metodēm. Šīs metodes pamatā ir rentgenstaru difrakcija uz trīsdimensiju kristālrežģi [19]. Pulvera difraktometrija parasti tiek izmantota fāzes identifikācijai un fāzes kvantitatīvai analīzei. Katrai saliktai kristāliskai vielai atomu izvietojums kristālos ir atšķirīgs, līdz ar to atšķiras šo savienojumu rentgendifraktogrammas. Atomi izkļiedē rentgenstarojumu visos virzienos, tādēļ, pārvietojot detektoru apkārt paraugam, tiek noteikti virzieni, kuros ir intensīvāka starojuma izkļiede (difrakcija). Rentgenstaru difrakcija veidojas jebkurā kristāliskā vielā, kuras kristāliskajā režģī atomi ir sakārtoti regulāri un noteiktos attālumos. Pulvera rentgendifraktometrs sastāv no rentgenstara avota, divapļu leņķmēra, parauga, detektora, un datora instrumentu kontrolei un datu analīzei [20] (skat., 1.8. att.).

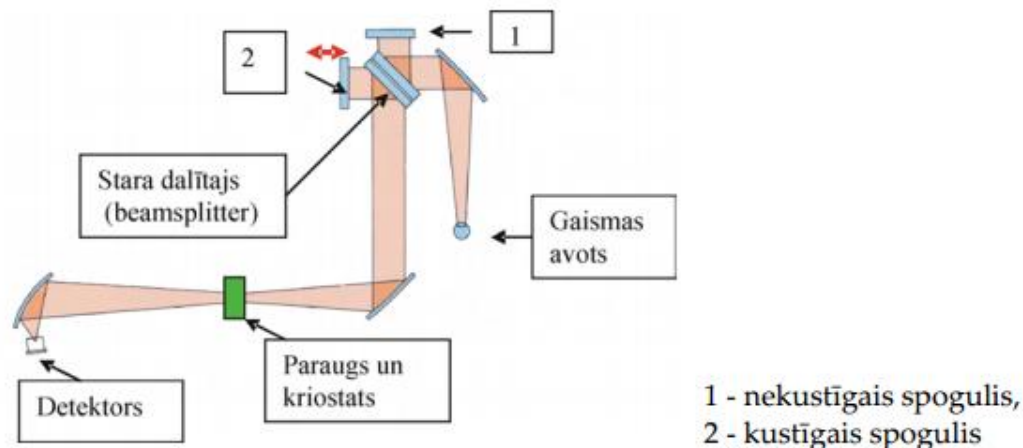


1.8.att. Pulvera rentgendifraktometrijas shēma[21]

Furjē transformācijas infrasarkanā starojuma spektrometrija (FT-IR). Infrasarkanā (IS) Furjē spektroskopija vai Furje Transform Infra-Red (FTIR) spektroskopija ir moderna metode, kura, līdz ar datortehnikas attīstību, tiek plaši pielietota pēdējos gados. FT-IR spektrometru gaismas spēja ir daudz lielāka par to, kas ir spektrometriem, kuru darbības pamatā ir gaismas dispersija (monohromatori), jo metodes izmantošanas laikā tiek reģistrēta interferogramma no gaismas avota pilnā spektra. Tā ir vielu nesagraujoša, puskvantitatīva un ātra metode vielu identificēšanai. Ņemot vērā to, ka IS gaismas avotu intensitāte parasti ir ļoti zema, FT-IR spektroskopijas metodes pielietošana ļauj pētīt daudzas parādības, kuras principā nevar novērot, lietojot citus spektroskopiskos instrumentus. Metode pielietojama gan kvalitatīvās, gan kvantitatīvās analīzes veikšanai [20].

Furjē transformāciju spektrometra sastāvā ir IS gaismas avots, interferometrs, parauga kamera un IS detektors. Interferometrs (Maikelsona tipa) sastāv no: kustīga spoguļa, nekustīga spoguļa (abi spoguļi novietoti perpendikulāri viens otram) un staru dalītāja (beamsplitter). Staru dalītājs ir aparāts, kas veic daļēju atspoguļojumu, tas ir veidots, noguldot plānu germānija kārtiņu uz plakanā KBr substrāta. Gaisma no IS avota tiek virzīta uz staru dalītāju, kurā puse no gaismas atstarojas un nonāk uz nekustīgā spoguļa un otra daļa gaismas nonāk uz kustīgā spoguļa. Pēc gaismas atstarošanas no spoguļiem abi gaismas stari tiek atjaunoti staru dalītājā. Tā kā kustīgā spoguļa pozīcija tiek mainīta, veidojas interferences aina, kas nonāk parauga kamerā un tad uz gaismas detektora. Detektors reģistrē gaismas intensitātes atkarību no kustīgā spoguļa pozīcijas.

Tā kā spoguļa pārvietošanās notiek ar noteiktu ātrumu, tad kustīgā spoguļa pozīcija ir saistīta ar laiku, kas detektoram ļauj reģistrēt gaismas intensitātes atkarību no laika. Tieši šī gaismas intensitātes atkarība no laika raksturo interferogramu [20, 22, 24].



1.9.att. Furjē spektrometra shēma [23]

Viļņu dispersīvā rentgenstaru fluorescences spektrometrija (WD-XRF). Šī metode ir viena no visplašāk izmantotajām fluorescences analīzes metodēm. WD-XRF analīzes metodei ir raksturīga precizitāte, ātrums un vienkāršība parauga sagatavošanā, tā ļauj noteikt elementu parauga sastāvu. Veicot rentgenfluorescento analīzi ar primāro rentgenstarojumu (iegūts piemēram, izmantojot iepriekš aprakstīto rentgenlampu) no atomu iekšējiem enerģijas līmeņiem, tiek izsisti elektroni, līdz ar to šajās vietās parādās tukšumi, kas aizpildās ar elektroniem no augstākiem enerģijas līmeņiem [25]. Šajās pārejās izdalās katram ķīmiskajam elementam raksturīgs rentgenstarojums [26].

Diferenciālā termiskā analīze (DTA) un termogravimetrija (TG). Lai noteiktu sintezēto paraugu termisko stabilitāti, lieto divas termiskās analīzes metodes – diferenciāli termisko analīzi un termogravimetriju.

Diferenciālā termiskā analīze (DTA). Šo metodi izmanto, lai identificētu savienojumu un kvalitatīvi noteiktu analizējamo vielu ķīmisko sastāvu. DTA metode ir balstīta uz faktu, ka vielu sildot, notiek reakcijas un fāžu izmaiņas, kas balstās uz siltuma absorbciju vai emisiju. Tiek karsēts gan analizējamais paraugs, gan arī standarta paraugs. Abi paraugi veido termopāri, un

rezultātā temperatūras atšķirība starp paraugiem tiek reģistrēta grafiski kā virkne virsotņu. Siltuma daudzums un temperatūra, kas veido fāžu pārmaiņas katram elementam vai savienojumam, ir individuālas, tāpēc vielu kvalitatīvā analīze notiek, salīdzinot DTA līknes, kas tiek iegūtas no analizējamā parauga un standartparauga [27].

Termogravimetrija. Analīzes metode, kas balstās uz vielas masas izmaiņām atkarībā no temperatūras. Šīs izmaiņas tiek parādītas kā siltuma līknes.

TGA parasti izmanto pētniecībā un testēšanā, lai noteiktu materiāla īpašības, sadalīšanās temperatūru, absorbētā mitruma saturu materiālos, sadalīšanās punktus sprāgstvielu un šķīdinātāju atliekām. To bieži lieto arī, lai novērtētu korozijas oksidēšanās kinētiku augstās temperatūrās [28].

Skenejošs elektronmikroskops. SEM ir mikroskopa veids, kurā gaismas staru vietā parauga apgaismošanai un tā palielināta attēla izveidošanai izmanto ar magnētiskajām lecām vadāmu elektronu kūli. Attēls tiek veidots izmantojot elektromagnētisko starojumu. Attēla palielinājums un izšķirtspēja ir atkarīga no elektromagnētiskā starojuma viļņu garuma: jo īsāks viļņu garums, jo augstāka izšķirtspēja. Šāda tipa mikroskops dod iespēju novērot objektu virsmas reljefu un tā nianšes. Piem., bioloģijā, izmantojot šo mikroskopa veidu, ir iespējams skaidri novērot šūnas un tās organoīdu uzbūvi trīs dimensijās. Gaismas mikroskopam izšķirtspēja ir 0,25 μm, savukārt SEM izšķirtspēja ir ap 0,2 nm. SEM pamatelementi ir elektronu lielgabals, vakuuma sistēma, paraugu kamera ar paraugu turētājiem, lēcu sistēma un dažādi detektori [29].

2.EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA

2.1. Reāģenti un izmantotā aparatūra

Reāģenti

- Kalcija nitrāta tetrahidrāts, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, tīrs, Enola. Kaitīgs, kairinošs (H272, H319, P220, P305+P351+P338)).
- Kalcija hidroksīds, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, tīrs, Enola. Kairinošs, (H318, P280-P305+P351+P338)
- Amonija hidrogēnfosfāts, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, analītiski tīrs, Penta. Kairinošs (H315, H319, H335, P261, P305+P351+P338).
- Konc. amonjaka šķīdums, $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, analītiski tīrs, Chempur. Kodīgs, kaitīgs, bīstams videi (H302, H314, H335, H400, P261, P273, P280, P305+P351+P338, P310).
- Dzelzs (III) nitrāta nanohidrāts, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, tīrs, Enola. Kaitīgs, kairinošs (H314, P280-P303 + P361 + P353-P304 + P340 + P310-P305 + P351 + P338)
- Reāģentu drošības un riska frāžu atšifrējumu skatīt 1. pielikumā.

Aparatūra

- Laboratorijas svāri Kern, $\pm 0,01\text{g}$;
- Elektriskā plītiņa – magnētiskais maisītājs BiOSAN MSH 300;
- Rentgendifrakotmetrs Bruker D8 Advance;
- Viļņu dispersās rentgenfluorescences spektrometrs Bruker S8 Tiger;
- Caurstarošanas FTIR spektrometrs PerkinElmer FT-TF Spectrometer Spectrum Two;
- Derivatogrāfs EXTAR 6000 TG/DTA 6300;
- SEM (Scanning Electron Microscope) Hitachi S-4800;
- Žāvskapis AB UTENOS Elektrotehnika Snol 24/200 220V 50Hz 1.0kW

2.2.HAp un FeHAp sintēze

Darbā FeHAp sintēzei tiek izmantota ķīmiskās izgulsnēšanas metode, bet tiek izmantotas dažādas izejvielas un atšķirīgs vides pH.

HAp sintēze pēc 1. met. Izmantotās izejvielas ir Ca(OH)_2 un H_3PO_4 . 3,71g Ca(OH)_2 izšķīdināja 250 mL destilēta ūdens. Šķīdumu sildīja 30 min uz elektriskās plītiņas $98,5^\circ\text{C}$ temperatūrā. 2mL koncentrētas H_3PO_4 šķīdināja 250 mL ūdens, to pievienoja Ca(OH)_2 šķīdumam ar ātrumu 4 mL/min, kamēr netika sasniegts izvēlētais pH 5. Šķīdumu karsēja un maisīja 2 h $98,5^\circ\text{C}$ temperatūrā. Pēc 24 h šķīdumu filtrēja, nogulsnes 3 reizes mazgāja ar destilētu ūdeni un pēc tam žāvēja 12 h 100°C temperatūrā [1]. Pamatā ir vielas nogulsnēšana atbilstoši 2.1. reakcijas vienādojumam:



FeHAp sintēze pēc 1. met. Izmantotās izejvielas ir Ca(OH)_2 , H_3PO_4 un $\text{Fe(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. 3,71g Ca(OH)_2 izšķīdināja 250 mL destilēta ūdens. Šķīdumu sildīja 30 min uz elektriskās plītiņas $98,5^\circ\text{C}$ temperatūrā. 2 mL koncentrētas H_3PO_4 šķīdināja 250 mL ūdens, to pievienoja Ca(OH)_2 šķīdumam ar ātrumu 4 mL/min, kamēr netika sasniegts izvēlētais pH 5. Pēc izvēlēta pH sasniegšanas pievienoja $\text{Fe(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ kristālhidrātu (pH noturēja, izmantojot $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ šķīdumu). Šķīdumu karsēja un maisīja 2 h $98,5^\circ\text{C}$ temperatūrā. Pēc 24 h šķīdumu filtrēja, nogulsnes 3 reizes mazgāja ar destilētu ūdeni un pēc tam žāvēja 12 h 100°C temperatūrā [1]. Pirmajā metodē izmantoto izejvielu daudzums parādīts 2.1. tabulā.

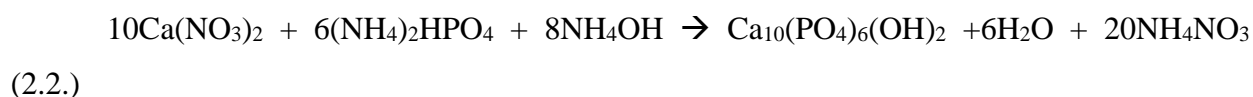
2.1. tabula

Sintēzēs izmantotās izejvielas (1. met.)

1.sintēzes metode/Izejvielas	Ca(OH)_2 (g)	H_3PO_4 konc (mL)	$\text{Fe(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (g)	pH
2 % FeHAp	3,71	2	0,40	5-6
4 % FeHAp	3,71	2	0,81	5-6

Tīrs HAp	3,71	2	-	5-6
----------	------	---	---	-----

HAp sintēze pēc 2. met. Izmantotas izejvielas $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ un $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. 9,00 g $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ šķīdināja 250 mL destilēta ūdens, 3,96 g $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ šķīdināja 125 mL destilēta ūdens. Abus šķīdumus salēja kopā, rādas baltas, receklainas nogulsnes. Maisījuma pH 10, ko regulēja, izmantojot $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ šķīdumu. Iegūto šķīdumu karsēja 2 h 90°C temperatūrā. Pēc tam šķīdumu filtrēja un mazgāja uz filtra ar destilētu ūdeni, iegūtās nogulsnes žāvēja gaisā divpadsmit stundas. Pamatā ir vielas nogulsnešana atbilstoši 2.2. reakcijas vienādojumam.



FeHAp sintēze pēc 2. met. Izmantotas izejvielas $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ un $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. 9,00 g $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ šķīdināja 250 mL destilēta ūdens, šķīdumam pievienoja noteiktu daudzumu (2 % vai 4 %) $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. 3,96g $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ šķīdināja 125 mL destilēta ūdens un pievienoja iepriekšējam šķīdumam, rodas gaiši brūnas-dzeltenīgas nogulsnes. Maisījuma pH 10, ko regulēja, izmantojot $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ šķīdumu. Šķīdumu sildīja, kamēr tas sāka vārīties un karsēja 2 h 90°C temperatūrā. Pēc tam šķīdumu filtrēja un mazgāja uz filtra ar destilētu ūdeni, iegūtās nogulsnes žāvēja gaisā divpadsmit stundas. Otrajā metodē izmantoto izejvielu daudzums attēlots 2.2. tabulā.

2.2. tabula

Sintēzēs izmantojamo izejvielu daudzumi (2 met.)

2.sintēzes metode/Izejvielas	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (g)	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (g)	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (g)	pH
2 % FeHAp	9,00	3,96	0,32	10
4 % FeHAp	9,00	3,96	0,64	10
Tīrs HAp	9,00	3,96	-	10

2.3. Paraugu sagatavošana analīzēm

Lai kvalitatīvi un kvantitatīvi izpētītu iegūtas vielas, tika veiktas dažādas analīzes. Pirms to veikšanas, paraugu ir nepieciešams sagatavot analīzēm.

XDR. Paraugs tika smalki saberzts pietā, tā lai veidotos viendabīgs pulveris un ar stikla plāksnīti iepresēts kivetē tā, lai veidotos vienmērīga, glūda virsma. Pēc tam paraugs tika ievietos rentgendifraktometra paraugu turētājā. Analīzi veica leņķa 2Θ intervālā 15 – 60. Precīziem rezultātiem tiek izmantota viena un tā pati kivete.

XRF. Pirms analīzes paraugs tika saberzts pietā. Parauga turētājā iestiprināja 5 μm biezu polipropilēna plēvi, kurā ieber pēc iespējas vairāk analizējamās vielas. Parauga turētāju ar vielu ievieto aparātā un norāda analīzei nepieciešamos parametrus, kuri apkopoti 2.3. tabulā.

2.3. tabula

XRF analīzes parametri

Parauga turētāja diametrs	8 mm
Spiediens	Atmosfēras
Analīzes atmosfēra	Hēlijs (He)
Noteikšanas režīms	Full Analysis
Analīzes veids	Oxides
Maksimālā jauda	4 kW

FTIR – KBr tabletē. Pētāmo paraugu sasmalcina pulverī un rūpīgi samaisa ar KBr pulveri. KBr mikrokristāli ir pietiekami plastiski, lai augstā spiedienā veidotu gaismas caurlaidīgu matricu, kurā ir vienmērīgi sadalīta pētāmā viela. Sagatavoto pulveri ievieto speciālā presformā, nepieciešamais spiediens sasniedzams lietojot hidraulisko presi (nepieciešamais spiediens $\sim 5 \cdot 10^3 \text{ kg/cm}^3$ presēšanas laiks 1-30 min)

TG/DTA. Šajā analīzes metodē tika izmantoti keramiskie trauciņi, kuros tika iesvērti paraugi un ievietoti autosamplerā. Karsēšanu veica 30 – 1200°C temperatūrā ar ātrumu 10°C/min. Analīzes parametrus un datu apstrādi veica ar programmu Muse measurment COM1 TG/DTA 6300. TG/DTA analīzes parametrus skatīt 2.4. tabulā.

2.4. tabula

TG/DTA darbības parametri

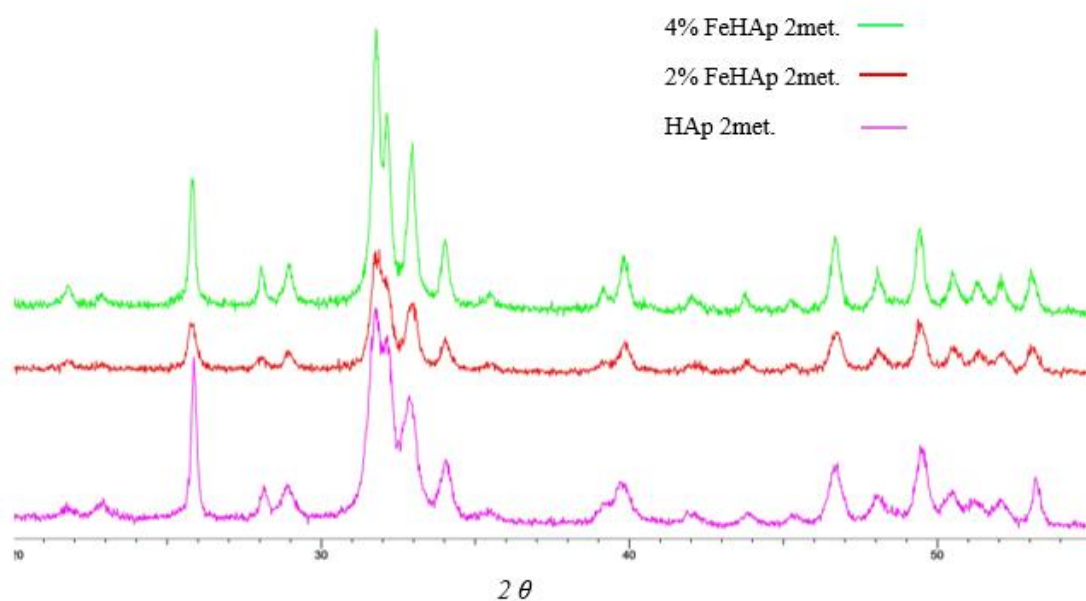
Sākuma temperatūra, °C	30
Beigu temperatūra, °C	1200
Karsēšanas ātrums, °C/min	10

SEM. Šajā analīzes metodē tiek izmantota divpusēja oglekļa lente, kura tiek sagriezta sešos vienādos gabalos. Uz katras lentes uzber nelielu parauga daudzumu. Lentē uzlīmē uz parauga turētāja un to ievieto parauga kamerā. Izmantotie palielinājumi ir: x25k un x100k.

3.REZULTĀTI UN TO IZVĒRTĒJUMS

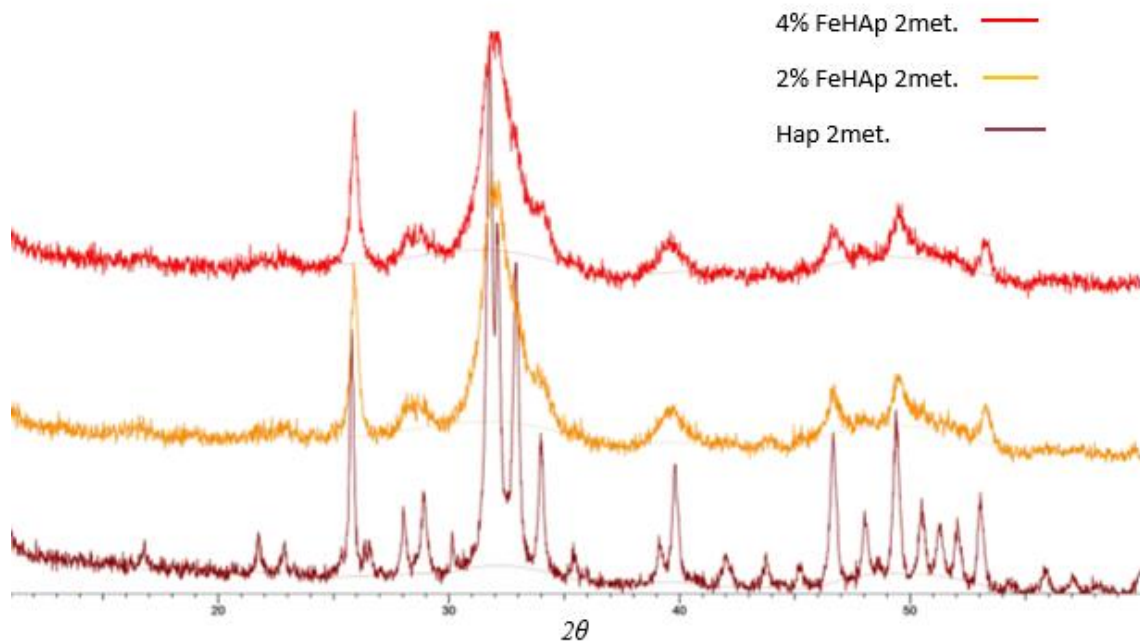
3.1. Paraugu kvalitātes novērtējums, izmantojot XRD metodi

Aplūkojot iegūtos analīzes rezultātus sintēzei, kas tika veikta skābā vidē var novērot, ka iegūtās tīra HAp un 4% FeHAp rentgendifratogrammas ir ļoti līdzīgas, 4% FeHAp ir kristālisks, piemaisījumi nav novērojami. Salīdzinot fona intensitāti starp paraugiem, var redzēt ka 2% FeHAp tā ir palielinājusies. 4% FeHAp fona intensitāte ir vēl izteiktākā, kas arī liecina par to, ka dzelzs saturs šajā paraugā ir lielāks.



3.1.att. Dzelzs aizvietotu HAp difrakciju ainās (1. met.)

Salīdzinot analīzes rezultātus sintēzei, kas tika veikta bāziskā vidē, var redzēt ka, palielinoties dzelzs saturam paraugos, ir samazinājusies kristalizācijas pakāpe. Palielinoties dzelzs saturam, fona intensitāte arī palielinās, kā arī joslas platumus paliek lielāks. Pēc iegūtajām analīzēm var secināt, ka HAp struktūrā ir iekļāvušies dzelzs joni, aizvietojojt kalcija jonus.



3.2..att. Dzelzs aizvietotu HAp difrakciju ainas (2. met.)

3.2. Parauga kvantitatīva novērtēšana pēc XRF metodes

Analizējot iegūtos hidroksilapatītus, tika novērots, ka bez fosfora, kalcija un dzelzs tie nelielos daudzumos satur citus elementus, piemēram, stronciju, magniju, alumīniju un silīciju, tomēr to saturs paraugos ir niecīgs, mazāk par 1%, tāpēc tie netika ņemti vērā. Šo elementu klātbūtni var izskaidrot ar to, ka sintēzē izmantotie reaģenti tika iegūti no dabā esošiem minerāliem, un tādi elementi, kā stroncijs, magnijs, alumīnijs un silīcijs dabā ir plaši izplatīti. Izmantojot XRF metodi, tika noteikts sintezēto paraugu kvantitatīvais sastāvs oksīdu veidā. Lai iegūtu informāciju par elementu kvantitatīvo sastāvu, ir nepieciešams pārrēķins no oksīdu masas daļām uz elementu masas daļām. To iespējams izdarīt, izmantojot 3.1. formulu:

$$W_{El.} = \frac{i * W_{oks.} * M_{El.}}{M_{oks.}} \quad (3.1.)$$

,kur

i – indekss pie nosakāmā elementa oksīda formulas;

W_{oks} , % - masas daļa % nosakāmā elementa oksīdam hidroksilapatītā;

M_{El} – nosakāmā elementa molmasa, g/mol;

M_{oks} – oksīda molmasa, g/mol;

W_{El} – nosakāmā elementa masas daļa % hidroksilapatītā.

Piemērs (2 % FeHAp 1. met.):

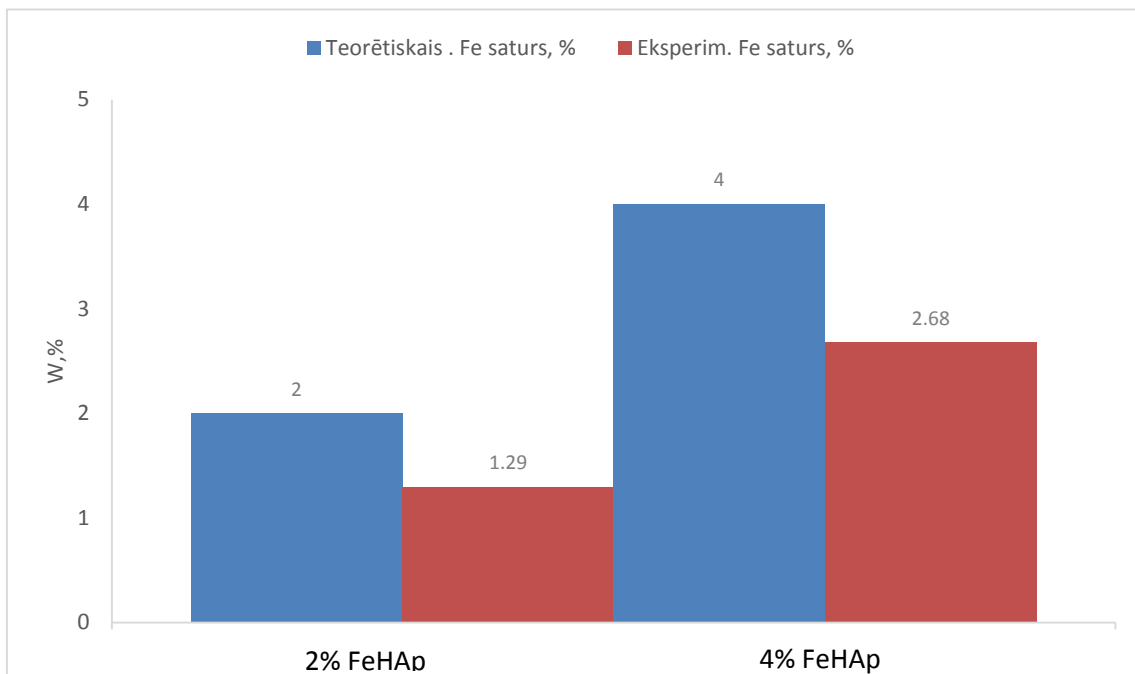
$$W_{\text{Ca}^{2+}} = \frac{1 * 59,74 * 40,08 \text{ g/mol}}{56,08 \text{ g/mol}} = 42,70\%$$

3.1. tabulā aplūkojams analizējamo paraugu sastāvs oksīdu un elementu veidā.

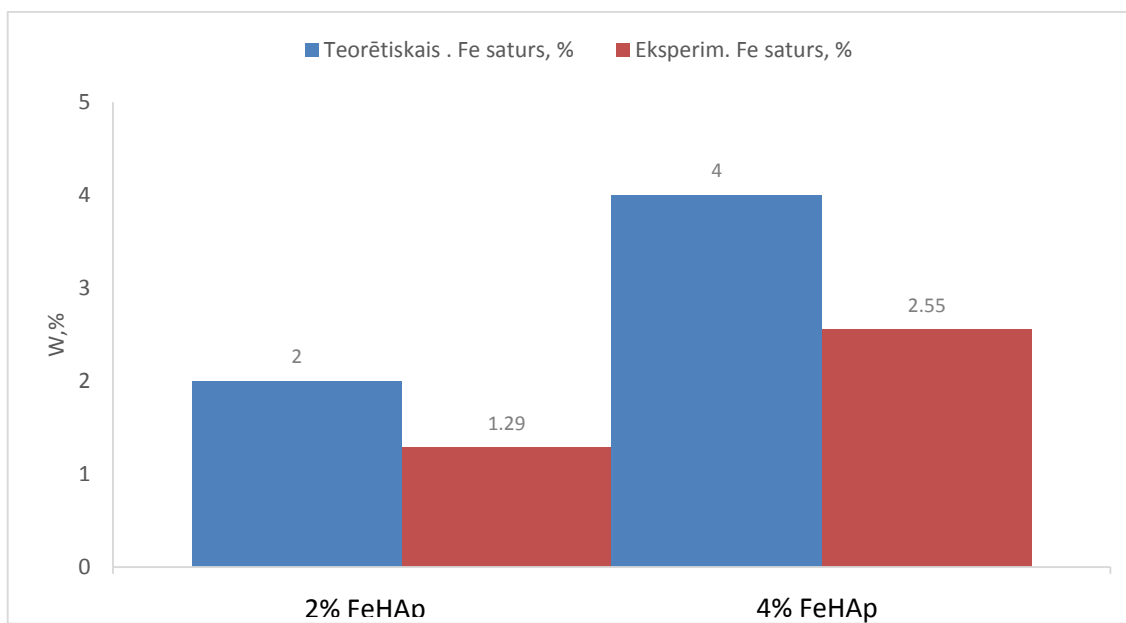
3.1. tabula

Analizējamo paraugu sastāvs oksīdu un elementu veidā

Paraugs	Teor. Fe saturs, %	CaO, %	P ₂ O ₅ , %	Fe ₂ O ₃ , %	Ca, %	P, %	Fe, %
Sintēzes 1. metode							
	2	59,74	37,89	1,85	42,70	21,35	1,29
4 % FeHAp	4	57,89	37,75	3,83	41,38	21,27	2,68
HAp	–	60,22	38,31	–	43,05	21,59	–
Sintēzes 2. metode							
2% FeHAp	2	57,71	40,34	1,84	41,25	22,73	1,29
4 % FeHap	4	56,11	40,24	3,65	40,11	22,67	2,55
HAp	–	59,78	40,1	–	42,73	22,60	–



3.3.att. Teorētiskā un praktiskā dzelzs satura salīdzinājums sintēzēm pēc 1. metodes



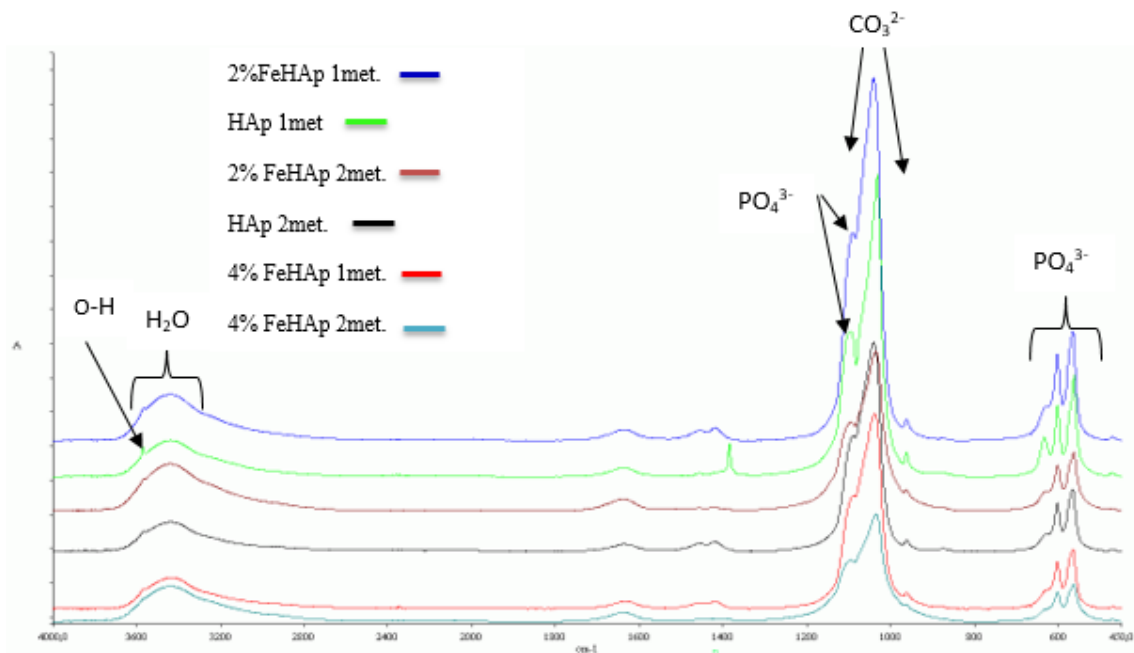
3.4. att. Teorētiskā un praktiskā dzelzs satura salīdzinājums sintēzēm pēc 2. metodes

Pēc 3.1. tabulas var redzēt, ka, palielinoties dzelzs saturam apatītā, kalcija un fosfora saturs samazinās. Var novērot, ka hidroksilapatīta savienojumos nelielā daudzumā ir iekļāvis arī dzelzs (par ko liecina arī parauga krāsas maiņa), un, salīdzinot praktiski iegūto dzelzs saturu ar teorētiski aprēķināto dzelzs saturu paraugos, novērojams, ka praktiski izdevies iegūt nedaudz mazāku dzelzs daudzumu apatītos. Izmantojot otro sintēzes metodi, rezultāti praktiski nemainās.

3.3. un 3.4. attēlos ir aplūkojams teorētiskā un praktiskā dzelzs satura salīdzinājums sintēzēm.

3.3. Paraugu sastāva pētīšana, izmantojot FTIR metodi

Sintezēto paraugu funkcionālo grupu raksturošanai tika uzņemti FTIR spektri. Analizētajos spektros neuzradās citas absorbcijas joslas, kas liecinātu par piemaisījumiem. Diapazonā no 3600-2800 cm^{-1} uzradās hidroksilapatītā absorbētais ūdens. Var novērot ka 4 % un 2 % dzelzs saturoši paraugi, kas sintezēti pēc otrās metodes, satur visvairāk absorbēta ūdens, jo tiem ir visizteiktākā josla diapazonā no 3600-2800 cm^{-1} un ir novērojams izteikts izliekums, savukārt, absorbcijas maksimums 3570 cm^{-1} (HAp paraugs sintezēts pēc 1. metodes) rāda ar ūdeņradi nesaistītas O-H valences svārstības. Tomēr pārējiem sintezētiem paraugiem neuzrādās O-H valences svārstībām raksturīgie absorbcijas maksimumi. Tas varētu būt izskaidrojams ar to, ka dzelzs ir ievietojies starp hidroksilgrupām, tādā veidā veidojot saites ar skābekļa joniem. Līdz ar to dzelzs aizvietotiem HAp FT-IR spektros neuzrādās O-H valences svārstībām raksturīgie absorbciju maksimumi. Fosfātjonu grupa uzradās visos paraugos pie viļņu skaitļiem 962, 602, 564, 1039, 1090 cm^{-1} . Pie viļņu skaitļiem 1632-1420 cm^{-1} parādās hidroksilapatītam raksturīgas karbonāt grupas. Karbonātgrupa daļēji aizvietoja fosfātgrupu hidroksilapatīta kristālrežģī, par ko liecina viļņu skaitļi 1423, 1455 cm^{-1} [30]. Pēc iegūtajiem spektriem var novērot, ka karbonāt, fosfāt un hidroksil-grupas intensitāte tīram HAp ir mazāka nekā Fe saturošam HAp, kas var liecināt par to, ka dzelzs ir integrējies hidroksilapatītā, kā arī, salīdzinot iegūtos spektrus ar literatūras avotā [31] iegūtajiem rezultātiem atšķirības nav novērojamas. 3.2. tabulā apkopotas literatūrā atrasto HAp ķīmisko saišu absorbcijas joslas.



3.5. att. FTIR spektri sintezētājiem FeHAp paraugiem

3.2.tabula

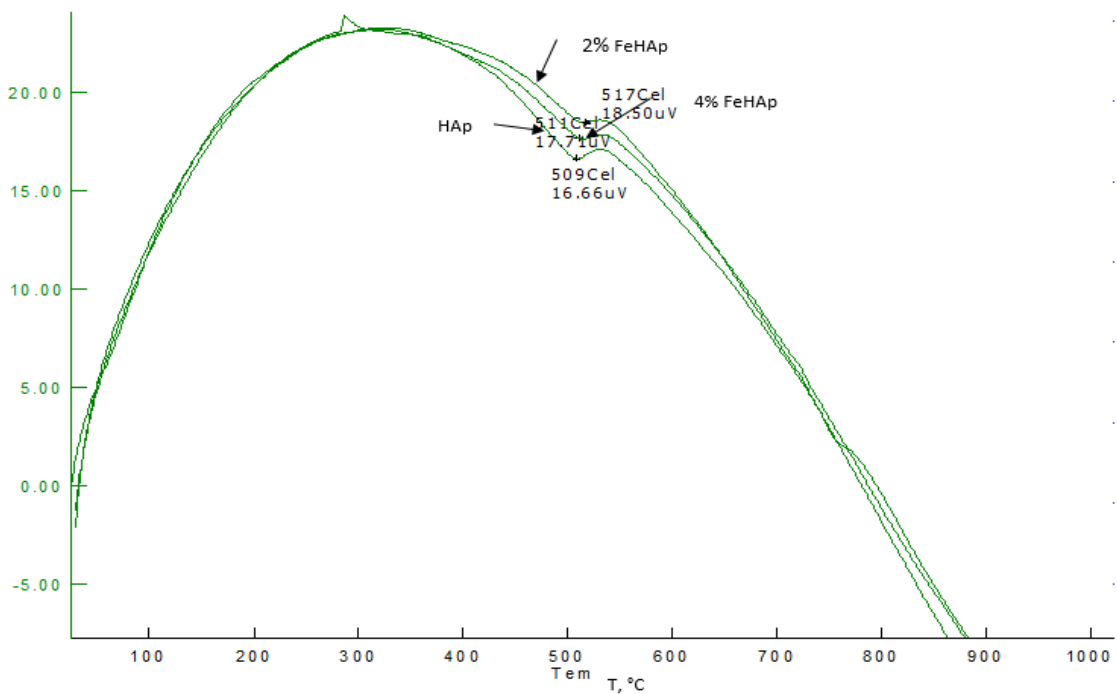
Ķīmisko saišu absorbcijas joslas [31]

Ķīmiskā grupa	Absorbcijas josla, cm^{-1}	Apraksts
CO_3^{2-}	873; 1450; 1640 ; 1650 870 un 880; 1460 un 1530	Aizvieto fosfātjonus Veidojas B-tipa HAp
OH^-	3500; 630 un 3540; 3570 un 3420; 1650	OH^- joni pierāda, ka ir HAp klātbūtni
Absorbēts ūdens	2600 – 3600	Termiski apstrādājot absorbcijas josla sašaurinas
HPO_4^{2-}	875; 880	Raksturo HAp par kalcija deficītu. Attiecas uz nestehiometrisko

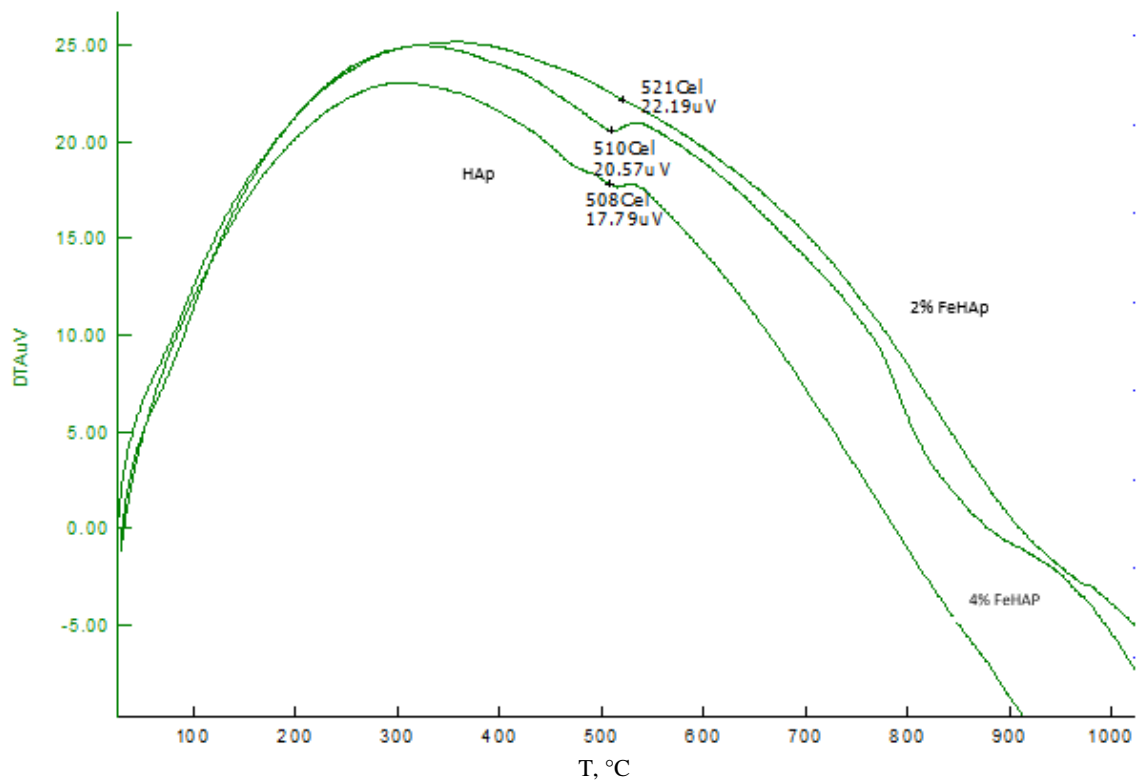
		HAp
PO ₄ ³⁻	460	v2 valentās svārstības
	560 – 600; 602 un 555	v4 valentās svārstības
	960	v1
	1020 – 1120; 1040; 1000 – 1100	v3 valentās svārstības
NO ₃ ⁻	820 un 1380	Sintēzes atlikums, kurš pazūd karsēšanas procesā

3.4. Parauga novērtējums izmantojot DTA/TG analīzes

FeHAp un HAp analīzes rezultāti ir apkopoti 3.6. un 3.7. attēlos. Grafikā var redzēt, ka temperatūrā ap 500 °C līknes strauji kritās, kas liecina par to, ka šajā temperatūrā paraugi zaudē lielāko daļu absorbētā ūdens daudzuma. Norisinās endotermiskais process – dehidratācija. Temperatūras apgabala pie 700-900°C temperatūras eksotermiskais process, viela pāriet kristāliskajā fāzē, tomēr literatūras avotos nekas nav minēts par FeHAp kristalizācijas temperatūru.

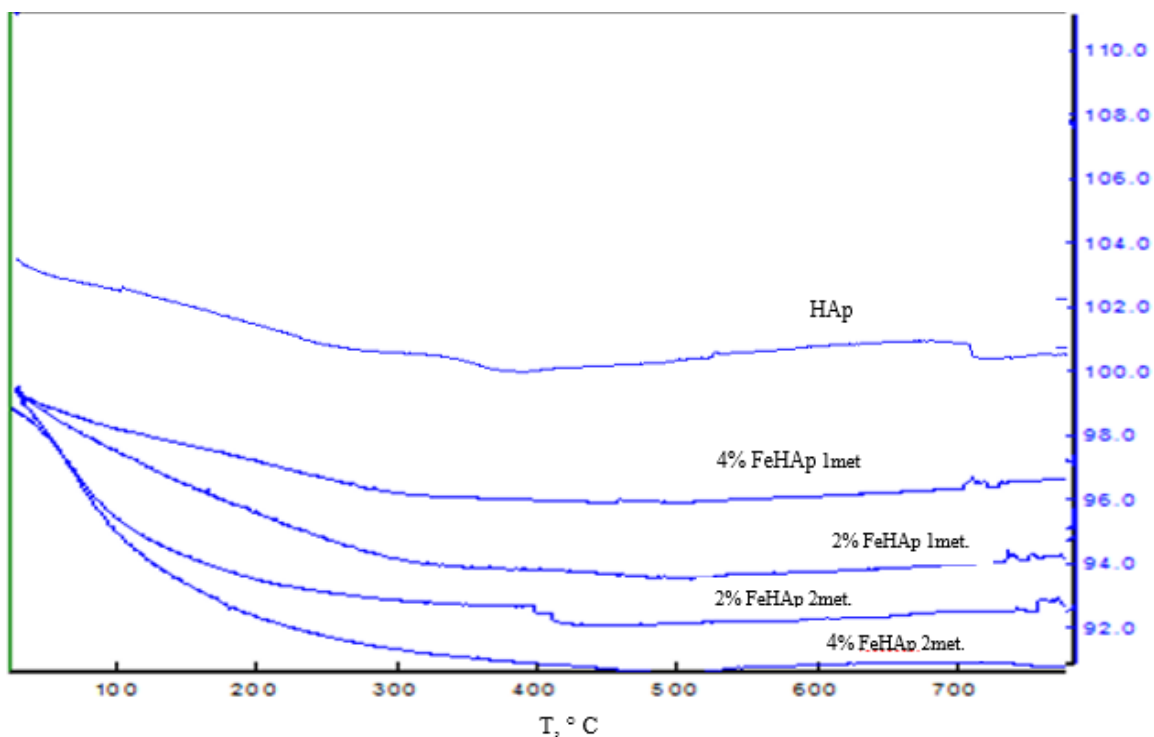


3.6. att. DTA līknes (1. sintēzes metode)



3.7. att. DTA līknes (2. sintēzes metode)

TGA analīzes dati redzami 3.8. attēlā. Kā redzams, visiem paraugiem diapazonā no 300-500 °C var novērot strauju masas zudumu, kas var būt saistīts ar to, ka, palielinoties temperatūrai, tiek zaudēts ūdens, amonjaks un NO_3^- joni, jo tie ir gaistoši blakusprodukti. Tiek pieņemts, ka šie blakusprodukti tiek absorbēti uz virsmas, jo literatūrā nav atrasts pierādījums, kas norāda uz to, ka NO_3^- ir iekļauts HAp struktūrā. Iespēja, ka amonija joni tiek iekļauti HAp struktūrā, ir ļoti zema, jo tiem ir lielāks izmērs [32].



3.8.att. FeHAp un HAp TG līknes

3.3. Parauga novērtējums, izmantojot skenējošo elektronmikroskopu

SEM tika izmantots, lai pārbaudītu iegūto paraugu morfoloģiju un noteiktu vai dažādas sintēzes metodes ietekmē kristālu struktūru. SEM iegūtie rezultāti ir redzami 2. pielikumā 1.-6.att. Kā var redzēt attēlos, kas tika uzņemti ar x100k palielinājumu visos paraugos kristāliem ir garena forma, un, palielinoties dzelzs saturam paraugos, kristālu izmērs nedaudz palielinās, kas ir saistīts ar to, ka dzelzs jonu rādiuss ir mazāks nekā kalcija jonu rādiuss [17].

SECINĀJUMI

1. Nogulsnēšanas metode ir piemērota ar dzelzs aizvietotu hidroksilapatītu sintēzei no kalcija hidroksīda, fosforskābes un dzelzs(III) nitrāta nanohidrāta pie pH 5, sintēze aizņem vairāk laika, nekā norādīts literatūras avotā un ir samēra lēna.
2. Nogulsnēšanas metode ir piemērota ar dzelzs aizvietotu hidroksilapatītu sintēzei, kā izejvielas izmantojot kalcija nitrātu, amonija hidrogēnfosfātu un dzelzs(III) nitrāta nanohidrātu pie pH 10, sintēzes gaita ir samēra ātra.
3. Dzelzs jonu veiksmīga iekļaušana hidroksilapatīta struktūrā tika apstiprināta, veicot kvalitatīvās XRD un FTIR analīzes. Veicot FTIR analīzi, tika apstiprinātas visas hidroksilapatītam raksturīgās funkcionālās grupas.
4. Izmantojot WD-XRF kvantitatīvo analīzi, tika noteikts, ka, veicot sintēzi ar dažādām izejvielām un dažādā šķīduma pH, praktiski iekļautais dzelzs daudzums gandrīz neatšķiras.
5. SEM analīze parāda, ka hidroksilapatītiem kristāli ir garenī, samēra lieli un, palielinoties dzelzs daudzumam, to kristālu forma nedaudz palielinās.

LITERATŪRAS SARAKSTS

1. Yan Li.; Chai Teck Nam.; Chui Ping Ooi. *Iron (III) and manganese (II) substituted hydroxyapatite nanoparticles: Characterization and cytotoxicity* [tiešsaite]. J. Phys. 2009. <http://iopscience.iop.org/1742-6596/187/1/012024> [skatīts 15.03.2016]
2. Holleman, A.F.; Wiberg, E. ;. *Inorganic Chemistry*. London, Academic Press, 2001; lpp 677-678.
3. Atsauce uz saiti [tiešsaite] pieejams internetā. <http://www.mineralminers.com/html/apaminfo.htm> (skatīts 14.03.2016)
4. Atsauce uz saiti [tiešsaite] pieejams internetā. http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Tourmaline_Mineral_Macro_2.JPG (skatīts 14.03.2016)
5. Apatite - mineral information and data. [tiešsaite]
Pieejams internetā: <http://www.mindat.org/min-1992.html> (skatīts 15.03.2016)
6. Sedmalis U.; Šperberga I.; *Kristalogrāfija un kristālķīmija*. Rīgas Tehniskā universitāte Silikātu materiālu institūts, Rīga, 2006, 213 lpp.
7. Atkins P.; Overton T.; Rourke J.; Weller M.; Armstrong F. *Inorganic Chemistry*. Oxford University Press, New York, 2006, 822 p.627p.
8. Joanna K.; Dagmara K.R.; *Substituted Hydroxyapatites with Antibacterial Properties* [tiešsaite]. Warsaw, 2014. <http://www.hindawi.com/journals/bmri/2014/178123/> [skatīts 15.03.2016]
9. Eric M. Rivera-Muñoz.; *Hydroxyapatite-Based Materials: Synthesis and Characterization* [tiešsaite]. <http://www.intechopen.com/books/biomedical-engineering-frontiers-and-challenges/hydroxyapatite-based-materials-synthesis-and-characterization> [skatīts 15.03.2016].
10. Paas, E. Ar varu aizvietotu apatītu sintēze un to raksturošana. Bakalaura darbs. LU Ķīmijas fakultāte, Rīga, 2014.
11. Zepa, Z. Cinka jonus saturoša kalcija deficīta hidroksilapatīta iegūšana un analīze. Bakalaura darbs. LU Ķīmijas fakultāte, Rīga, 2015.

12. Komarovska, L. Ar cinku aizvietotu hidroksilapatītu pētījumi. Bakalaura darbs. LU Ķīmijas fakultāte, Rīga, 2013.
13. Bauermeistere L. Ar cēriju aizvietotu hidroksilapatītu pētījumi. Maģistra darbs. LU Ķīmijas fakultāte, Rīga, 2012.
14. Zepa Z.; Širokova M.; Hidroksilapatīta sintēze no olu čaumalām. Kurasa darbs. LU Ķīmijas fakultāte, Rīga, 2013.
15. Mohammad-Taghi Khorasani.; Ehsan Dinpanah-Khoshdargi.; Ahmad Jamshidi. Synthesis methods for nanosized hydroxyapatite with diverse structures. *Acta Biomater.* **2013**, 7591–7621.
16. Amit Kumar Nayak. Hydroxyapatite Synthesis Methodologies: An Overview. *Int. J. ChemTech Res.* **2010**, Vol.2, No.2, 903-907.
17. Gamal G.A.; Al-Mufadi F.A.; Said A.H. Effect of Iron Additives on the Microstructure of Hydroxyapatite. *ETASR.* **2013**, Vol.3, 532-539.
18. Nordin J.A.; Prajitno D.A.; Saidin S.; Nur H.; Hermawan H. Structure–property relationships of iron–hydroxyapatite ceramic matrix nanocomposite fabricated using mechanosynthesis method. *Mater. Sci. Eng., Proc. Conf.* **2015**, 294-299.
19. Nalkho Techno Комплексные решения для лабораторий.
<http://www.nalkho.com/information/xrd/> (skatīts 19.03.2016)
20. Frank A. Settle.; *Handbook of Instrumental techniques for Analytical chemistry*; Prentice Hall PTR : Upper Saddle River, N.J., 1997. pp 252-257
21. Catalyst characterization -XRD analysis.
<http://nptel.ac.in/courses/103103026/module2/lec12/2.html> (skatīts 19.03.2016)
22. Douglas A.Skoog.; F.James Holler.; Stanley R. *Crouch Principles of Instrumental analysis 6th Edition*; Belmont, CA, 2007 442-443
23. Grigorjeva L. Cietvielu un materiālu fizikas laboratorija. Laboratorijas darba apraksts. LU Fizikas un matemātikas fakultāte, Rīga, 2005.
24. Brian C. Smith, *Fundamentals of Fourier Transform Infrared spectroscopy*, CRC press, Boca Raton, 1996.

25. X Ray Fluorescence Presentation. <http://home.wlu.edu/~kuehns/geo311/f09/xrf.pdf>
(skatīts 22.03.2016)
26. Actiņš A.; Rentgenmetodes ķīmijā. Lekciju konspekts. LU Ķīmijas fakultāte. Pieejams internetā <http://estudijas.lu.lv/course/view.php?id=3124> (skatīts 25.03.2016)
27. Differential thermal analysis. <http://www.britannica.com/science/differential-thermal-analysis> (skatīts 25.03.2016)
28. Thermogravimetric Analysis TGA. <http://instrument-specialists.com/applications/thermogravimetric-analysis-tga/> (skatīts 25.03.2016)
29. Elektronmikroskopija. Skannējošie Elektronmikroskopi (SEM). <http://www.armgate.lv/lv/iekartas/zinatniski-petnieciska-aparatura/elektronmikroskopija#85> (skatīts 02.05.2016)
30. Khairy Mohamed Tohamy Ereiba.; Mostafa A.G.; Gamal G.A.; Said. In vitro study of iron doped hydroxyapatite. *J. Biophys. Chem.* **2013**, 122-130.
31. Berzina-Cimdina L.; Borodajenko N.; Research of calcium phosphates using Fourier Transform Infrared Spectroscopy. RTU Institute of General Chemical Engineering, Latvia.
32. Morrissey R.; Rodriguez-Lorenzo L.M.; Gross K.A. Influence of ferrous iron incorporation on the structure of hydroxyapatite. *J. Mater. Sci.: Mater. Med.* 2005, 387-393.

PATEICĪBA

Vēlos pateikties visiem, kuri palīdzēja darba tapšanā un sniedza praktiskus padomus bakalaura izstrādes laikā, īpaši

- profesoram A. Actiņam par konsultāciju rentgendifraktometrijā;
- Latvijas Valsts koksnes ķīmijas institūtam un Elīnai Ikkerei IS spektru uzņemšanā;
- LU Ķīmiskās fizikas institūta darbiniekiem SEM bilžu uzņemšanā.

PIELIKUMS

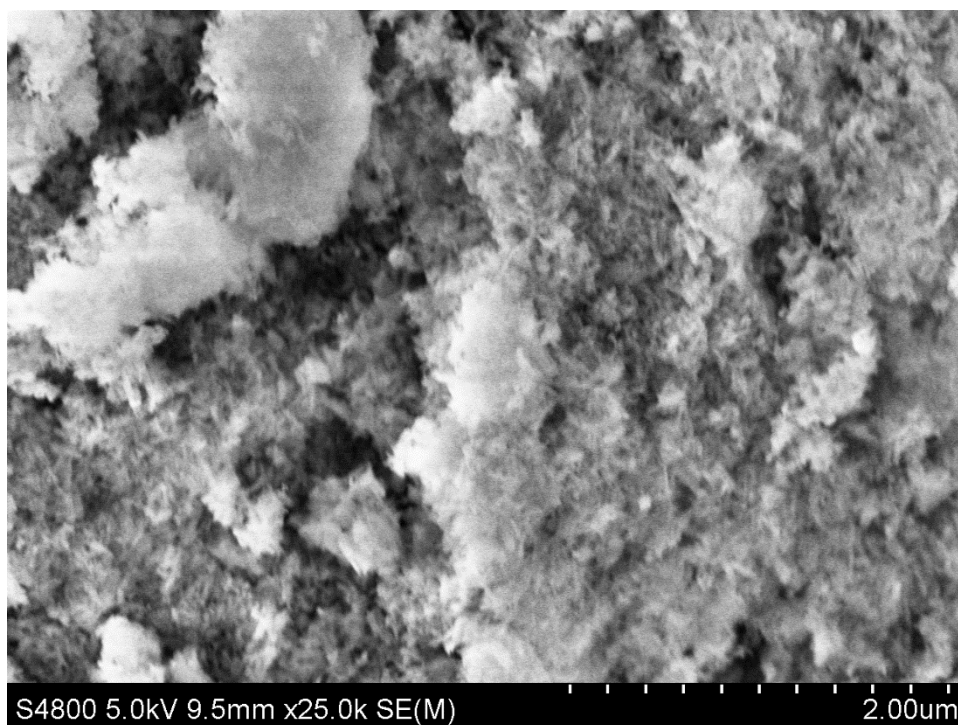
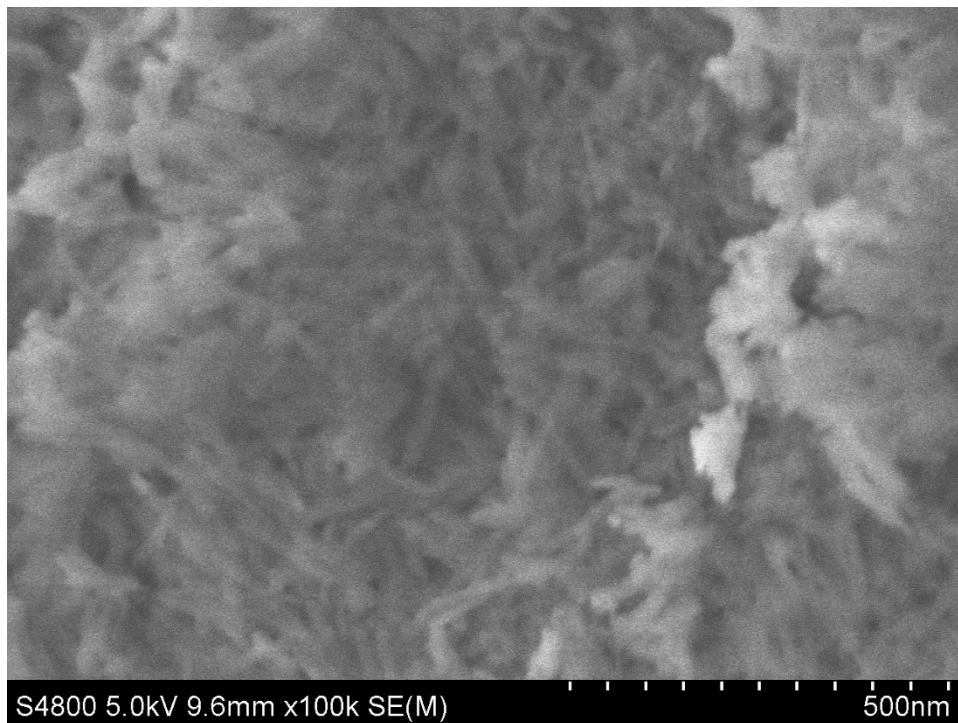
1.pielikums

Reaģentu drošības fāžu atšifrējumi

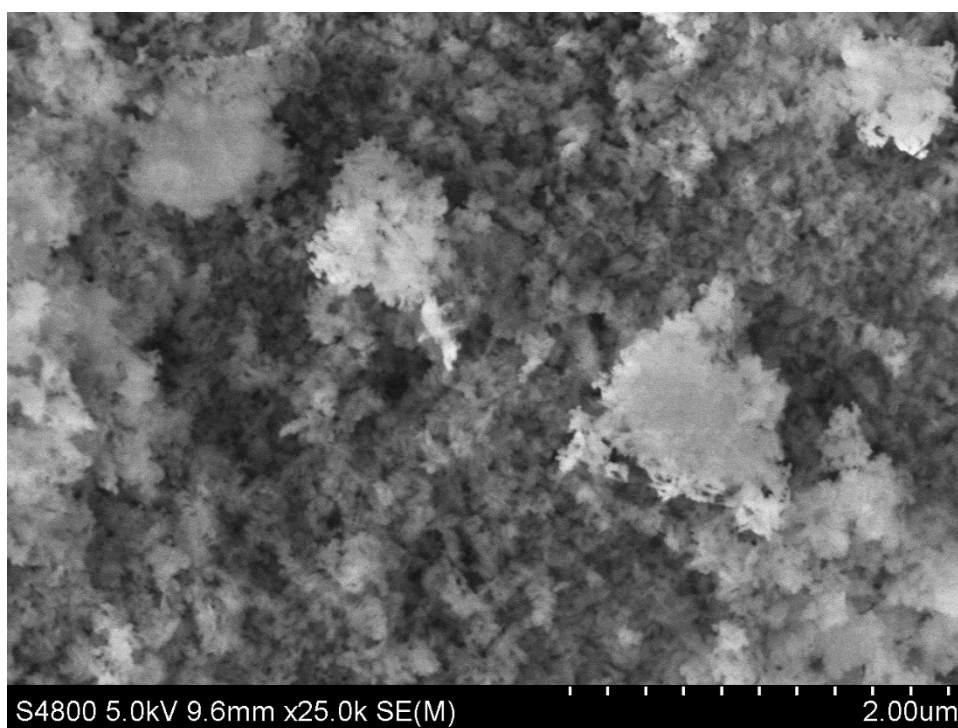
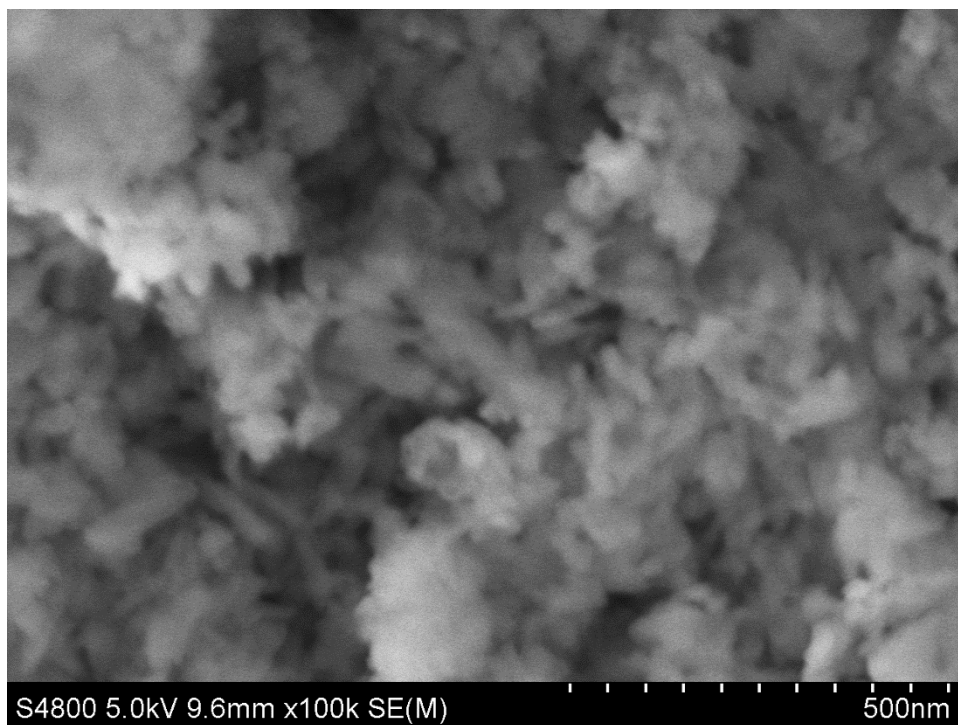
Apzīmējums	Skaidrojums
H302	Kaitīgs, ja norij.
H314	Izraisa smagus ādas apdegumus un acu bojājumus.
H315	Kairina ādu.
H318	Izraisa nopietnus acu bojājumus.
H319	Izraisa nopietnu acu kairinājumu.
H335	Izraisīt elpceļu kairinājumu.
H400	Ļoti toksisks ūdens organismiem.

Reaģentu riska frāžu atšifrējumi

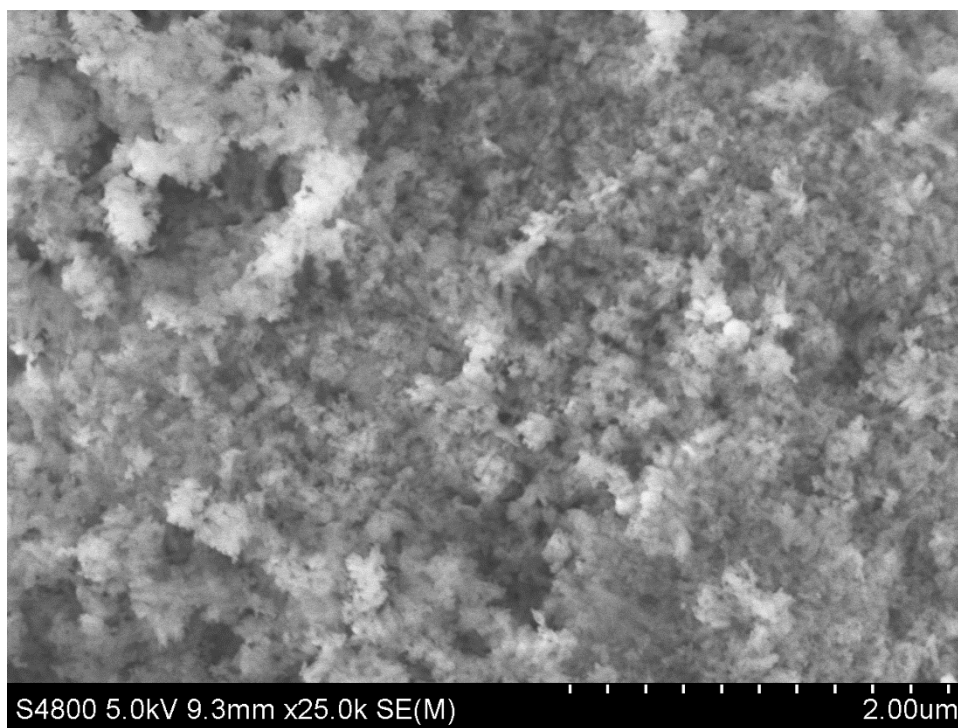
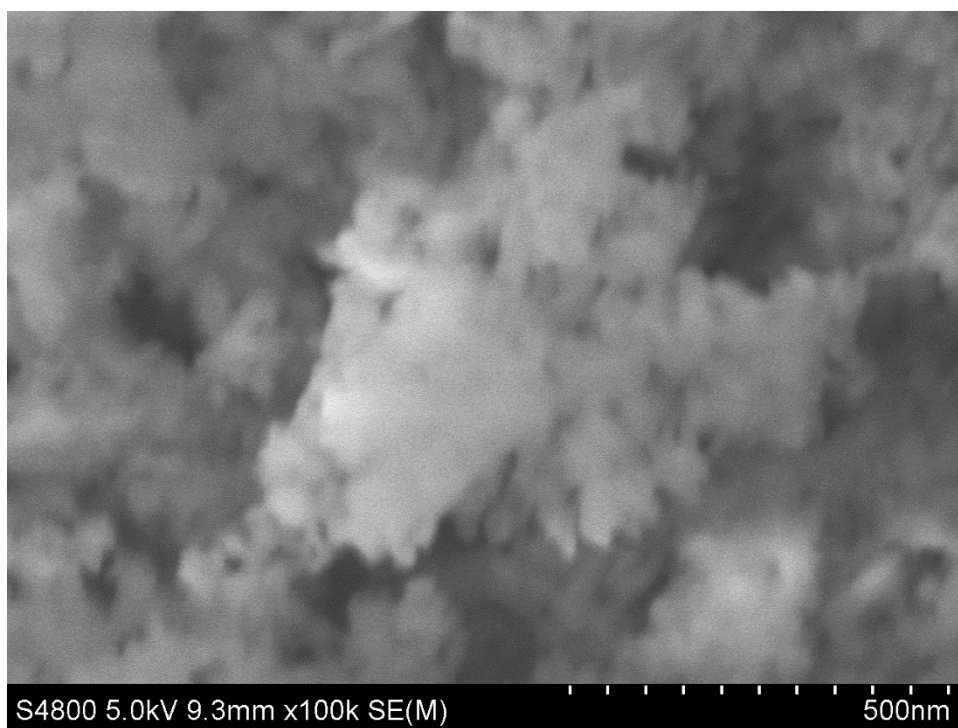
Apzīmējums	Skaidrojums
P220	Turēt/uzglabāt vietās, kur nav piekļuves drēbēm/uzliesmojošiem materiāliem.
P261	Izvairīties ieelpot putekļus.
P273	Izvairīties no izplatīšanas apkārtējā vidē.
P280	Izmantot aizsarg cimdus/acu aizsargus/sejas aizsargus
P305+P351+P338	SASKARĒ AR ACĪM: uzmanīgi skalot ar ūdeni vairākas minūtes. Izņemt kontaktlēcas, ja tās ir ievietotas un ja to ir viegli izdarīt. Turpināt skalot.
P310	Nekavējoties sazinieties ar saindēšanās informācijas centru vai ārstu.



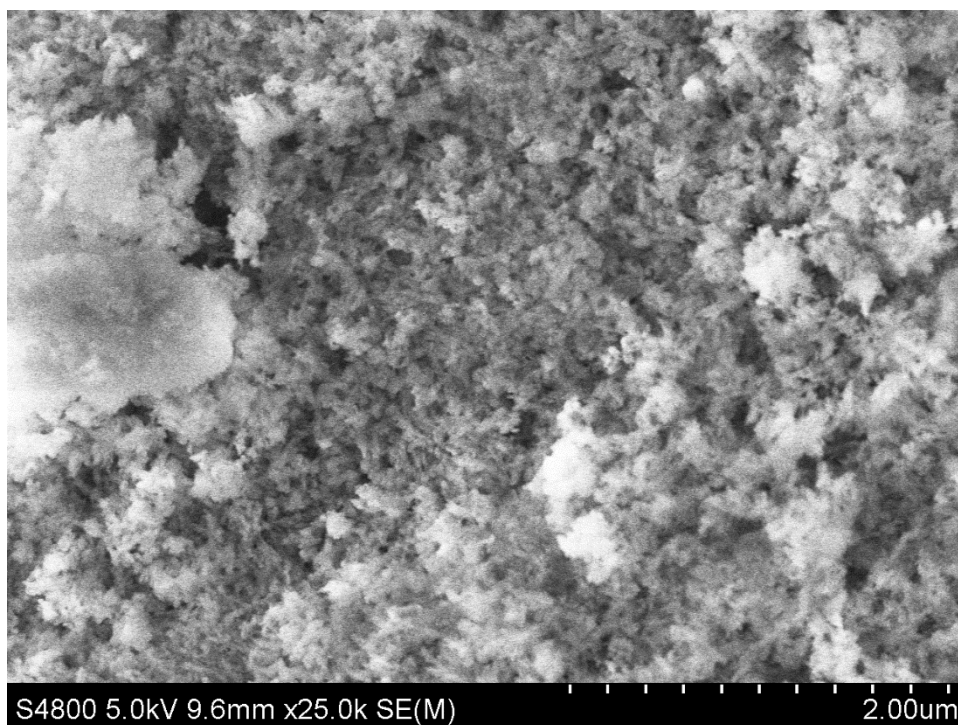
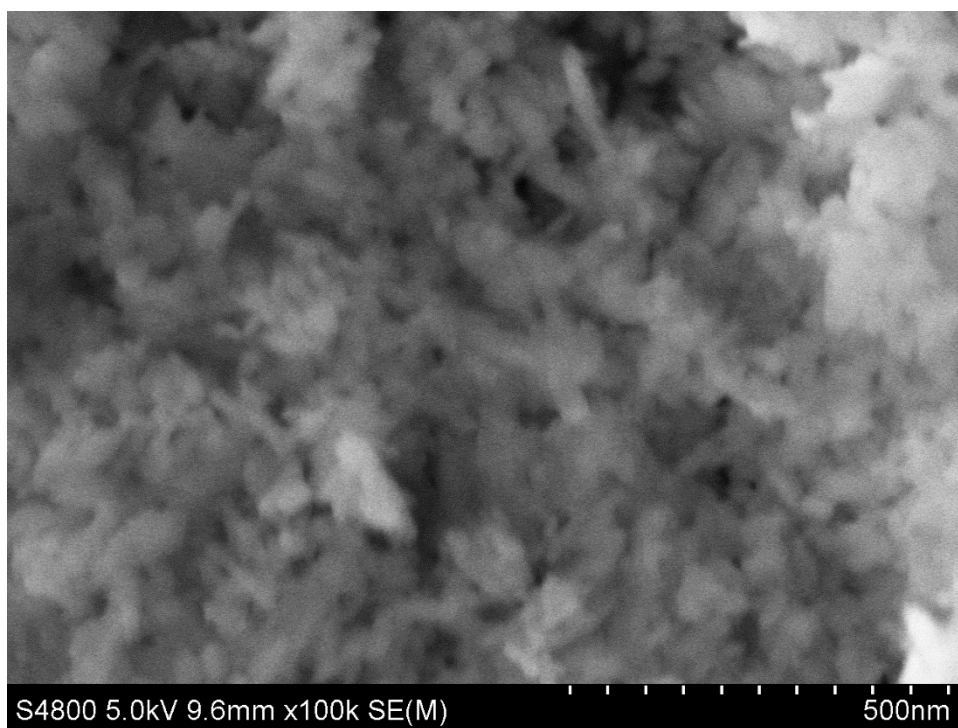
1.att. SEM iegūtie rezultāti tīram HAp 1. met.



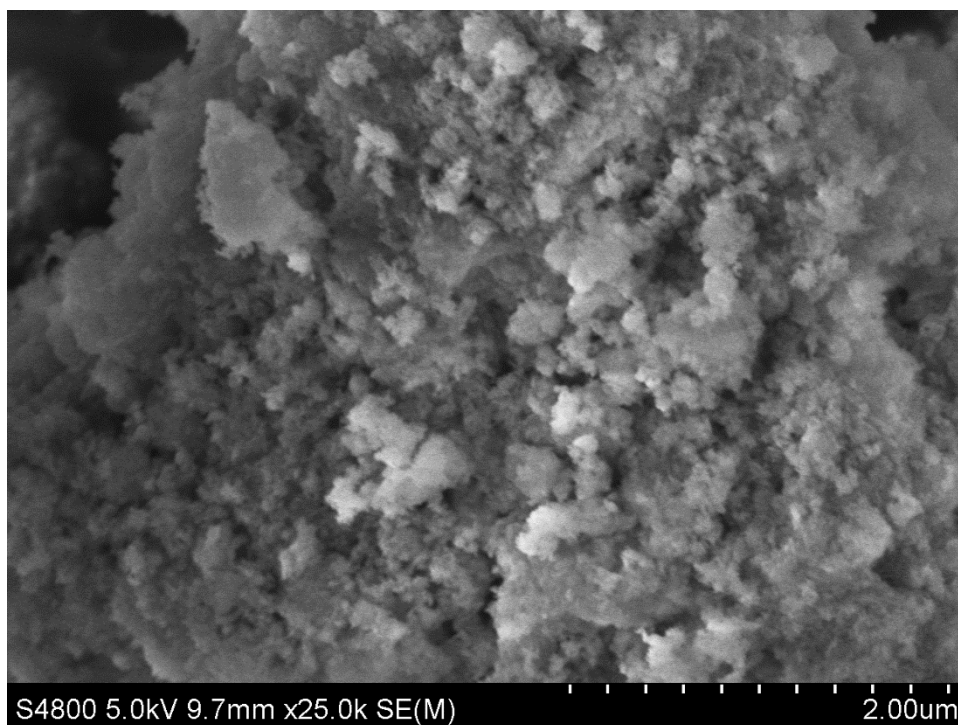
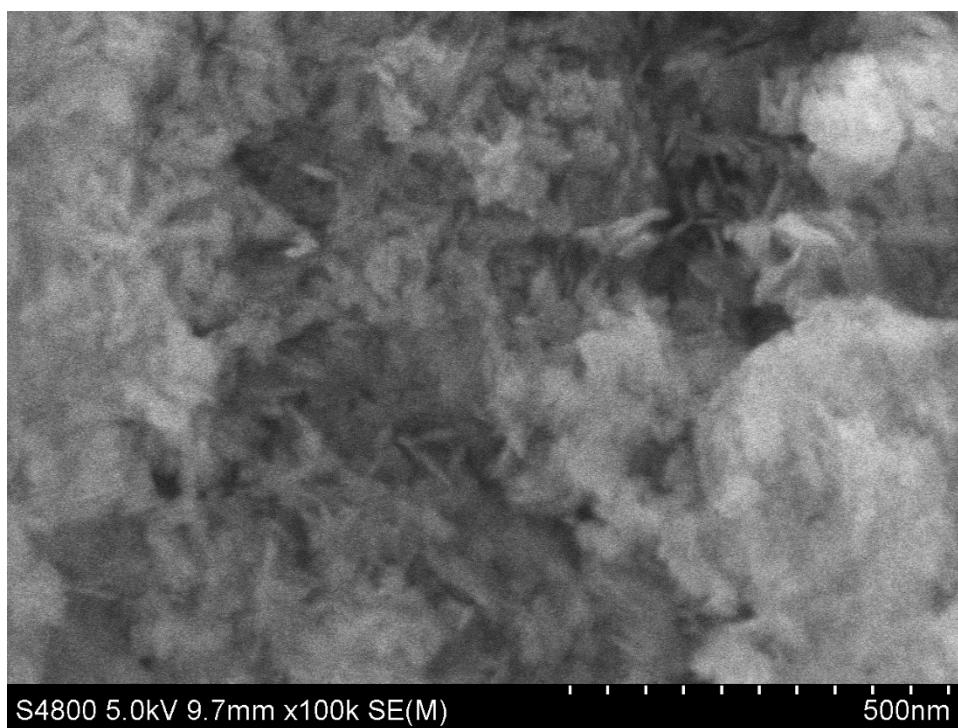
2.att. SEM iegūtie rezultāti 2 % FeHAp 1. met.



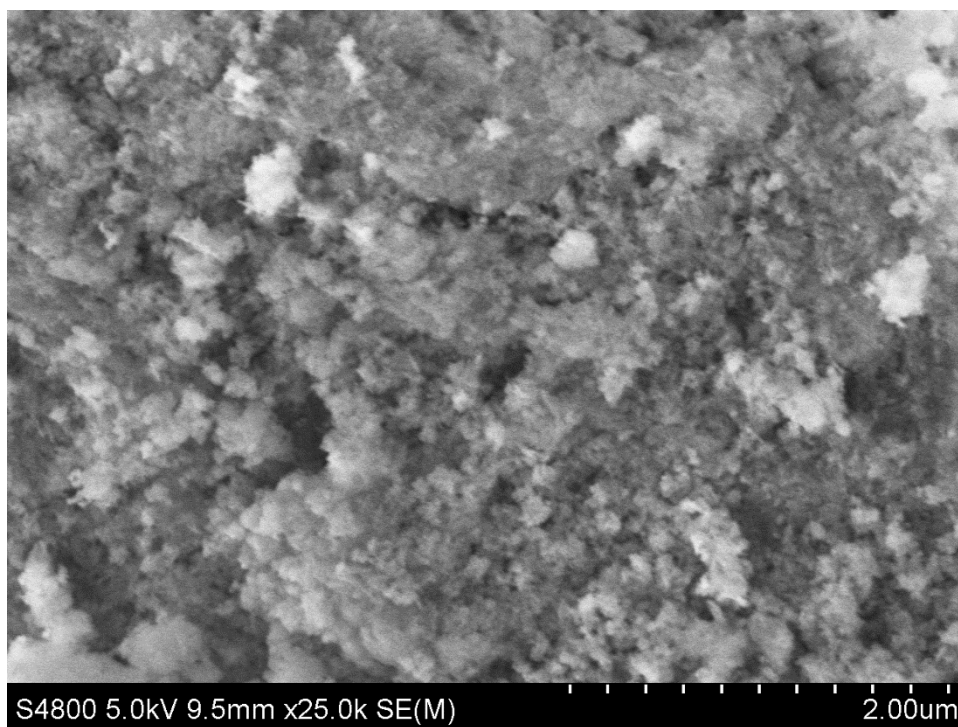
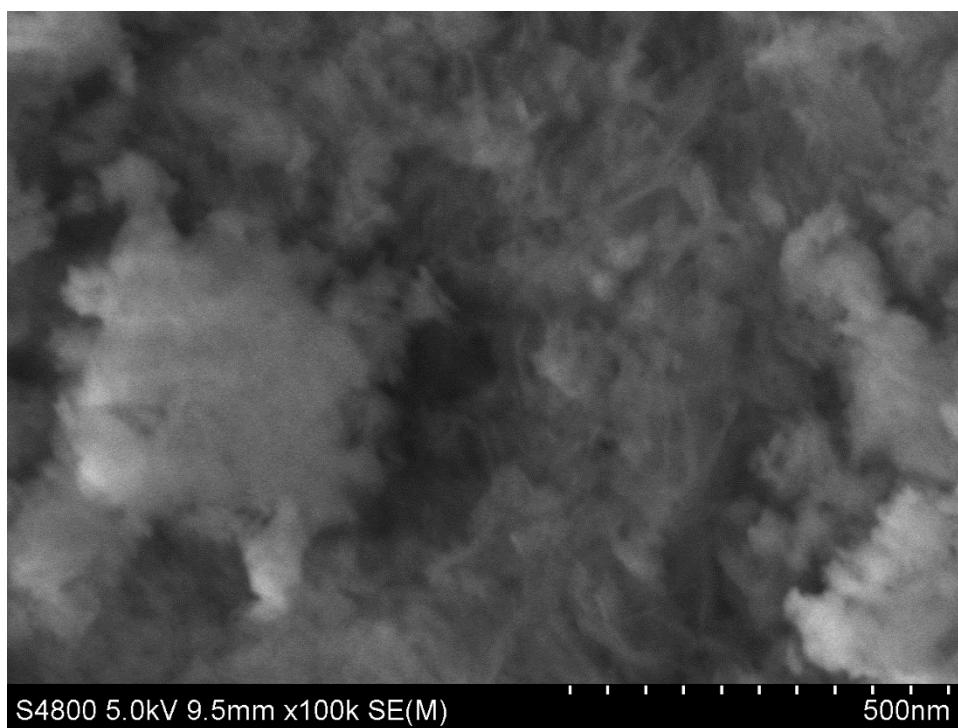
3.att. SEM iegūtie rezultāti 4 % FeHAp 1. met.



4.att. SEM iegūtie rezultāti tīram HAp 2. met.



5.att. SEM iegūtie rezultāti 2 % FeHAp 2. met.



6.att. SEM iegūtie rezultāti 4 % FeHAp 2. met.

Bakalaura darbs „Dzelzs jonus saturoša hidroksilapatīta iegūšana un analīze” izstrādāts LU Ķīmijas fakultātē.

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

Autors: _____ Margarita Širokova
(personiskais paraksts) (paraksta atšifrējums)

Rekomendēju/nerekomendēju darbu aizstāvēšanai

Vadītājs docente Dr. chem. Iveta Ancāne: _____
(personiskais paraksts) (datums)

Recenzents asoc.prof., Dr. chem. Jānis Švirksts: _____
(personiskais paraksts) (datums)

Darbs iesniegts Ķīmijas fakultātē: _____ (datums)

Dekāna pilnvarotā persona, metodiķe: _____ Vija Gutāne
(personiskais paraksts)

Darbs aizstāvēts Bakalaura gala pārbaudījuma komisijas sēdē:

_____ protokols Nr. _____
(datums) (protokola Nr.)

Komisijas sekretāre, lektore: _____
(personiskais paraksts) (paraksta atšifrējums)