

Министерство науки и высшего образования
Российской Федерации
Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тверской государственный университет»

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ
ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ,
НАНОСТРУКТУР
И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

**PHYSICAL AND CHEMICAL ASPECTS
OF THE STUDY OF CLUSTERS,
NANOSTRUCTURES AND
NANOMATERIALS**

**FIZIKO-HIMIČESKIE ASPEKTY
IZUČENIÂ KLASTEROV,
NANOSTRUKTUR I NANOMATERIALOV**

МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

выпуск 11

ТВЕРЬ 2019

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Ф50

Рецензирование статей осуществляется на основании Положения о рецензировании статей и материалов для опубликования в Межвузовском сборнике научных трудов «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов».

Официальный сайт издания в сети Интернет:

<https://www.physchemaspects.ru>

Ф50 Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2019. – Вып. 11. – 680 с.

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС 7747789 от 13.12.2011.

Издание составлено из оригинальных статей, кратких сообщений и обзоров теоретического и экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Сборник предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей ВУЗов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре общей физики Тверского государственного университета.

Переводное название: Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials

Транслитерация названия: Fiziko-himičeskie aspekty izučeniâ klasterov, nanostruktur i nanomaterialov

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Print ISSN 2226-4442

Online ISSN 2658-4360

© Коллектив авторов, 2019

© Тверской государственной
университет, 2019

**ПРИМЕНЕНИЕ ТЕОРИИ ФРАКТАЛОВ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ
ПРОЦЕССА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ БРУШИТА В ПРИСУТСТВИИ
ДОБАВОК**

В.М. Киселев, О.А. Голованова

ФГБОУ ВО «Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского»

644077, Россия, Омск, проспект Мира, д. 55-А

v.m.kiselev@chemomsu.ru, golovanoa2000@mail.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.307

Аннотация: Изучена возможность применения метода фрактального анализа для образцов брушита, в том числе модифицированных органическими и неорганическими добавками. Определены зависимости между фрактальными параметрами и характеристиками образцов. Результаты исследования могут применяться для развития экспресс-методов анализа, используемых при изучении синтетических биоматериалов на основе фосфатов кальция.

Ключевые слова: брушит, фрактальный анализ, осаждение, фосфаты кальция, фрактальная размерность, биоматериалы, высыхающие капли

1. Введение

Кальций является распространенным макроэлементом в организме человека, сопровождающим важнейшие процессы его жизнедеятельности. Этот факт обуславливает актуальность изучения Ca -содержащих биоминералов в рамках современных направлений физической химии, биологии и медицины. Несмотря на то, что 98% всего кальция организма входит в состав костной ткани человека в виде кристаллов гидроксилapatита [1], изучение прочих соединений кальция (промежуточных структур, патогенных образований и других) является важной задачей.

Одним из таких соединений является брушит – кальцийфосфатный биоминерал, встречающийся в организме человека как промежуточная стадия в процессе кальцификации новой костной ткани [2]. Ионы, высвобождающиеся при растворении брушита, обеспечивают контактный остеогенез и высокий уровень минерализации, поэтому брушит способствует процессу остеоинтеграции между натуральной костью и имплантом и может применяться в составе материалов, замещающих костную ткань [3]. Так известны изобретения [4, 5], позволяющие получить порошок брушита, используемый в качестве компонента шихты при получении керамических материалов и цементов для костных имплантатов, а также при изготовлении носителей лекарственных средств на основе керамических биodeградируемых материалов.

Изучение брушита как биологического минерала также может способствовать развитию ранней диагностики процесса камнеобразования в организме человека, поскольку он встречается в составе патогенных

минеральных образований, таких, как зубные и почечные камни [6]. При этом минерал существует, как правило, в форме розеткообразных радиально расположенных тонких пластинчатых кристаллов [7]. Брушитсодержащие камни растут очень быстро и имеют высокий уровень рецидивирования [8], поэтому развитие экспресс-методов для их изучения является актуальной задачей.

Использование брушита в составе замещающих биоматериалов требует постоянного контроля характеристик синтезируемых образцов ввиду исключительных требований к ним. Эти факторы обуславливают необходимость проведения многочисленных лабораторных анализов с целью получения необходимых данных. Альтернативным способом изучения структуры и свойств образцов брушита является применение инструмента фрактального анализа, позволяющего исследовать материалы по макроснимкам без их разрушения. В работе изучена возможность применения данного метода для материалов на основе брушита, синтезированных в присутствии органических и неорганических добавок.

2. Методика эксперимента

Объектом исследования являются кристаллические структуры брушита, полученные осаждением при смешении растворов $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ и $(NH_4)_2HPO_4$ по методике, описанной в [9]. При этом концентрации исходных растворов (0,02–0,07 М), позволяющие получить подходящие образцы для метода фрактального анализа, определены в предыдущих исследованиях [10].

В работе проведен синтез чистых образцов брушита и в присутствии органических и неорганических добавок ($Na_3C_6H_5O_7$, CH_3COONa , Na_2SiO_3 , Na_2SO_4 , $NaCl$, NaF , $NaHCO_3$, $NaOOC(O)CH_3$, глюкоза, желатин) с варьированием концентраций в широком диапазоне ($pC = 0,5 \div 5,6$). Добавки были введены в исходные растворы нитрата кальция или гидрофосфата аммония (в зависимости от их природы).

По величине остаточной концентрации ионов кальция и фосфат-ионов в растворе оценивалась величина произведения растворимости осажденной фазы, молярное соотношение Ca/P и степень полноты протекания реакции. Определение концентрации ионов кальция проводили методом прямой потенциометрии с использованием ионоселективного электрода, определение фосфат-ионов по методу молибденовой сини на приборе КФК-2 с красным светофильтром ($\lambda_{eff} = 690$ нм) и кюветами с толщиной слоя 2 см.

Изучение фазового состава полученных образцов проводили методом РФА на дифрактометре D8 Advance (Bruker) в $Cu-K_\alpha$ излучении.

Условия съемки: напряжение 40 кВ, ток накала 40 мА, диапазон углов $2\theta \sim 5-80^\circ$, шаг сканирования $0,05^\circ$ время интегрирования сигнала 10 с в точке. Для получения дополнительной информации о составе полученных образцов использован метод ИК-спектроскопии с применением ИК-спектрометра «ФТ-801» с записью спектра исследуемых образцов в диапазоне от 4000 до 500 см^{-1} .

Помимо получения кристаллических порошков, в течение определенного времени с момента начала синтеза (5–120 минут), на предметное стекло наносили реакционную смесь и высушивали для дальнейшего исследования. Создание макроснимков и наблюдение морфологических изменений высыхающих капель и осадков проводились с использованием микроскопа МБС-10 и цифровой фотокамеры «Canon» при увеличении $\times 10-40$.

В работе применялся алгоритм анализа фрактальной размерности [11], позволяющий выделить фрактальные структуры на снимке при наличии шумов для последующего расчета по фрактальной зависимости:

$$S = AL^D \quad (1)$$

где S и L – площадь поверхности и линейный размер изображения, A – размерный множитель, D – фрактальная размерность.

Метод основан на преобразовании исходного снимка в монохромное изображение, представленное в виде бинарной матрицы из точек, которые превышают заданный порог яркости. Для полученных образцов брушита определен порог яркости $P = 70-90$, являющийся оптимальным для идентификации фрактальных объектов (наличие плато на графической зависимости $D(P)$ и минимальные отклонения от фрактального уравнения).

3. Результаты и их обсуждение

Результаты обработки макроснимков с применением метода фрактального анализа представлены в виде трехмерных диаграмм $D - pC - \tau$, отражающих зависимость фрактальной размерности структуры от концентрации введенной добавки и времени осаждения (с момента начала синтеза до 40 мин) при $P = const$ (примеры представлены на рис. 1).

Фрактальная размерность брушита, в т.ч. полученного при кристаллизации в присутствии добавок, возрастает при увеличении времени кристаллизации. Ранее проведенные исследования [10] показали, что вектор изменения фрактальной размерности зависит от соотношения Ca/P , которое влияет как на скорость осаждения и укрупнения кристаллов, так и на морфологию получаемого осадка.

Структуры брушита, полученные при синтезе с добавками, характеризуются кривой $D(\tau)$ с наличием экстремумов и точек перегиба, в

отличие от зависимости для чистого компонента, близкой к линейной [10]. Добавки оказывают влияние на процесс кристаллизации и конечную форму образующихся осадков [12], что, в свою очередь, влияет на фрактальную размерность.

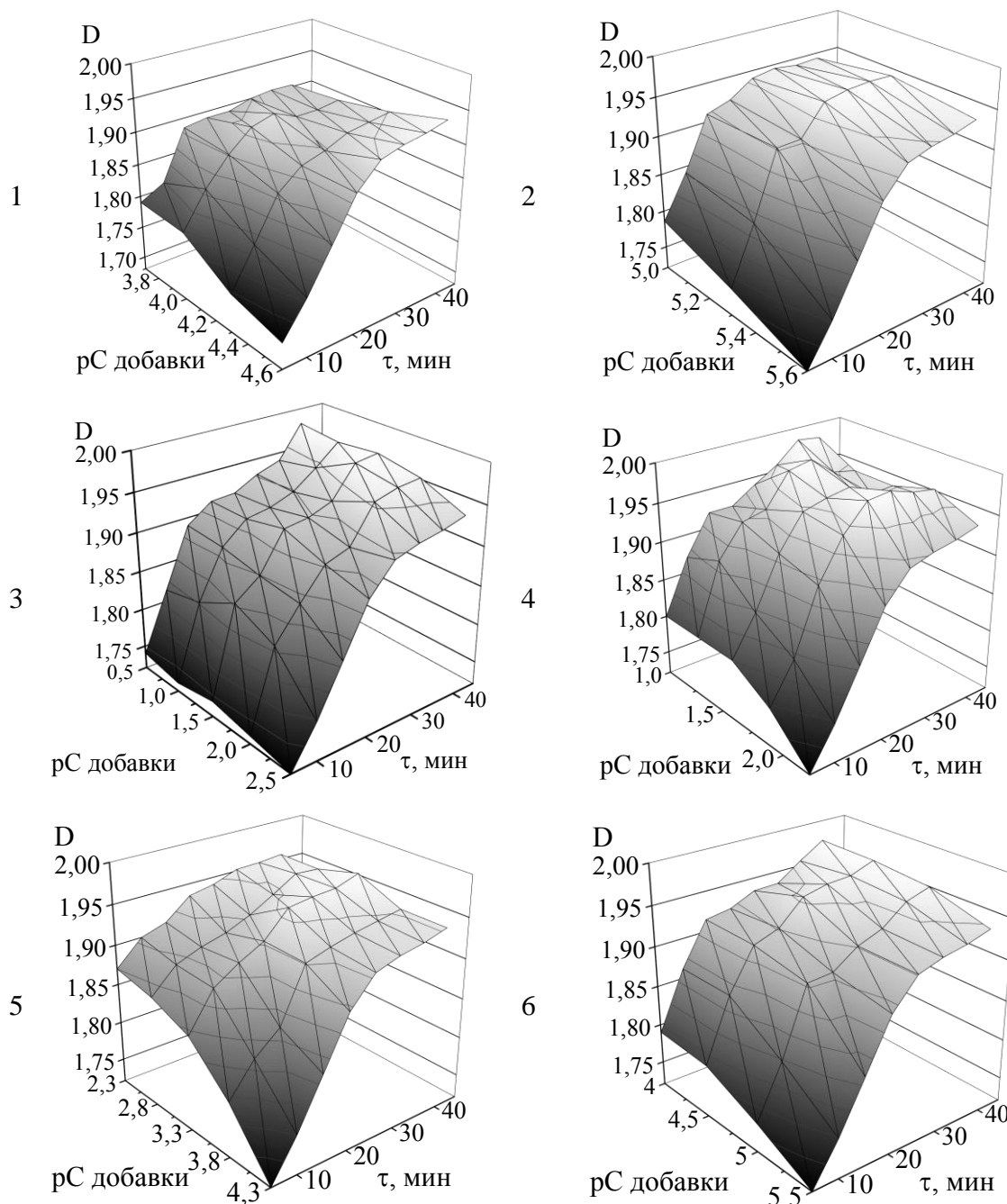


Рис. 1. Зависимость фрактальной размерности D структур фосфата кальция от времени осаждения τ и концентрации добавки pC : 1 – цитрат натрия, 2 – ацетат натрия, 3 – глюкоза, 4 – сульфат натрия, 5 – фторид натрия, 6 – пируват натрия.

В большинстве случаев введение добавки увеличивает фрактальную размерность получаемых структур. Особенно это характерно для

неорганических солей, таких как, Na_2SO_4 , $NaCl$, NaF ($\Delta D = 0,1-0,2$), что может быть обусловлено образованием более сложных, дефектных структур, в которых происходит замещение ортофосфат-иона на анионы добавки (F^- , SO_4^{2-}), одновременно с образованием брушита. Анализ надосадочной жидкости также показал увеличение коэффициента Ca/P в пределах $1,0 \div 1,3$, что оказывает существенное влияние на градиент изменения фрактальной размерности с течением времени [10]. Исследование полученных твердых фаз методом ИК-Фурье-спектроскопии подтверждает данные теории: даже низкая концентрация ионов Cl^- и SO_4^{2-} способствует совместной кристаллизации брушита и гидроксилapatита.

При низкой концентрации F^- ионов основная фаза – брушит. На ИК-спектрах данных образцов (см. рис. 2) присутствует дуплет при 1296 и 1193 см^{-1} , и полосы при 914 и 874 см^{-1} , характерные для $P-OH$ колебаний в HPO_4^{2-} группе, а также минимумы в 1126 , 1110 , 1075 , 962 , 628 , 603 , 560 см^{-1} , отвечающие колебаниям связей $P-O$ в группах HPO_4^{2-} и PO_4^{3-} . Полоса поглощения при 525 см^{-1} характерна для связи $HO-PO_3$ в брушите, а наличие широкой полосы в диапазоне $3700-3000\text{ см}^{-1}$ и пика при 1646 см^{-1} – признак присутствия молекулярной воды. При высокой концентрации NaF , предположительно, кристаллизуется фторapatит $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$. Об этом свидетельствует присутствие интенсивных пиков при 1040 и 1090 см^{-1} трижды вырожденной моды антисимметричных валентных колебаний $P-O$ в составе апатита, и широкой пологой полосы поглощения в диапазоне $3300-3500\text{ см}^{-1}$.

При введении органических добавок (ацетат натрия и пируват натрия) наблюдается менее выраженный рост фрактальной размерности ($\Delta D < 0,1$). Подобное влияние может быть обусловлено адсорбцией органических ионов на гранях образующихся кристаллитов, способствующих отравлению и замедлению роста, или образованием комплексных соединений с ионами кальция, незначительно влияющих на фазовый состав осадка, но меняющих форму кристалла [12] (подтверждается результатами РФА и ИК-спектроскопии).

Введение глюкозы и желатина незначительно влияет на фрактальные параметры на начальном этапе синтеза, однако при времени кристаллизации более 30 мин в системе «желатин-брушит» фрактальная размерность снижается по сравнению с образцом чистого брушита. Вероятно, данная зависимость обусловлена повышением вязкости раствора при растворении желатина в реакционной среде и снижением скорости целевой реакции.

Для всех образцов установлена корреляция между фрактальными параметрами (кривые $D - \tau$) и изученными кинетическими кривыми [13].

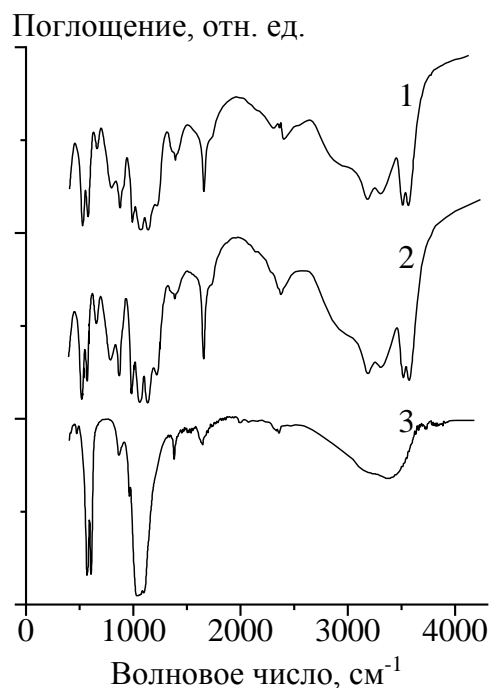


Рис. 2 ИК-спектр образца брусита с добавкой NaF : 1 – $10,6 \cdot 10^{-6}$ М, 2 – $10,6 \cdot 10^{-5}$ М, 3 – $10,6 \cdot 10^{-3}$ М.

4. Заключение

В работе установлены зависимости между фрактальными характеристиками осадков брусита и природой добавок, вводимых при синтезе, а также их концентраций. Изучено, что введение неорганических добавок (Na_2SO_4 , $NaCl$, NaF) в большей степени влияет на фазовый состав осадка и его фрактальную размерность ($\Delta D = 0,1-0,2$). Введение неорганических добавок приводит к замедлению роста кристаллов или образованию комплексов, в меньшей степени влияющих на фрактальные параметры ($\Delta D < 0,1$). Изучены корреляции фрактальной размерности и времени осаждения по кривым $D(\tau)$, а также их взаимосвязь с кинетическими кривыми процесса кристаллизации. Установлен высокий потенциал применения метода фрактального анализа для изучения материалов на основе брусита с возможностью экспрессной оценки их свойств (состав, природа и концентрация примесей).

Библиографический список:

1. Колесниченко, Л.С. Биологическая роль макроэлементов – Mg , Ca , P (Лекция 3) / Л.С. Колесниченко, В.И. Кулинский // Сибирский медицинский журнал (Иркутск). – 2004. – Т. 47. – № 6. – С. 96-99.
2. Dorozhkin, S.V. Die biologische und medizinische bedeutung von calciumphosphaten / S.V. Dorozhkin, M. Epple // Angewandte Chemie. – 2002. – V. 114. – I. 17. – P. 3260-3277.
3. Becker, P. Cellular investigations on electrochemically deposited calcium phosphate

composites / P. Becker, H. Neumann, B. Nebe, F. Lütern, J. Rychly // Journal of Materials Science: Materials in Medicine. – 2004. – V. 15. – I. 4. – P. 437-440.

4. Пат. 2431599 Российская Федерация, МПК⁸ C01B25/32. Способ получения порошка брусита / Сафронова Т.В., Путляев В.И., Решотка Д.С., Лукин Е.С., Третьяков Ю.Д.; заявитель и патентообладатель МГУ им. М.В. Ломоносова. – № 2009125142/05; заявл. 01.07.2009; опубл. 20.10.2011, Бюл. № 29. – 7 с.

5. Плохих, Н.В. Модифицирование фосфатных цементов, содержащих брусит, с использованием комплексообразующих добавок / Н.В. Плохих, Я.Ю. Филиппов, В.И. Путляев, Т.В. Сафронова, В.К. Иванов // Журнал неорганической химии – 2013. – Т. 58. – № 10. – С. 1289-1297.

6. Голованова, О.А. Патогенные минералы внутри нас / О.А. Голованова // Вестник Вестник Отделения наук о Земле РАН. – 2009. – № 1 (27). – 4 с.

7. Khan, S.R. Kidney stones / S.R. Khan, M.S. Pearle, W.G. Robertson, et al. // Nature Reviews Disease Primers. – 2016. – V. 2. – Art. № 16008. – 22 p.

8. Вощула, В.И. Мочекаменная болезнь: этиотропное и патогенетическое лечение, профилактика. Монография / В.И. Вощула. – Минск: ВЭВЭР, 2006. – 268 с.

9. Голованова, О.А. Изучение поверхностных свойств брусита при сорбции аминокислот / О.А. Голованова, К.К. Головченко // Бутлеровские сообщения. – 2017. – Т. 50. – № 6. – С. 77-85.

10. Kiselev, V.M. The fractal analysis method for the study of hydroxylapatite crystallization process / V.M. Kiselev, O.A. Golovanova, V.B. Fedoseev // Applied Solid State Chemistry. – 2018. – V. 3(4). – P 46-51.

11. Федосеева, Е.Н. Взаимодействие хитозана и бензойной кислоты в растворе и пленках / Е.Н. Федосеева, В.Б. Федосеев // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 2011. – Т. 53. – № 11. – С. 1900-1907.

12. Голованова, О.А. Роль неорганических и органических добавок при кристаллизации фосфатов кальция из прототипов плазмы крови / О.А. Голованова, Т.И. Левченко, Ю.А. Кутузова // Вестник Омского университета. – 2016. – № 4. – С. 60-66.

13. Чиканова, Е.С. Кинетика образования и роста твердой фазы из модельных растворов биологических жидкостей: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04: защищена 22.09.17; утв. 22.03.18 / Чиканова Екатерина Сергеевна. – Нижний Новгород: Нижегород. гос. техн. ун-т им. Р.Е. Алексеева, 2017. – 182 с.

References:

1. Kolesnichenko, L.S. The biological role of macronutrients – *Mg*, *Ca*, *P* (Lecture 3) / L.S. Kolesnichenko, V.I. Kulinskij // Sibirskij meditsinskij zhurnal (Irkutsk). – 2004. – V. 47. – № 6. – P. 96-99. (In Russian).

2. Dorozhkin, S.V. Die biologische und medizinische bedeutung von calciumphosphaten / S.V. Dorozhkin, M. Epple // Angewandte Chemie. – 2002. – V. 114. – I. 17. – P. 3260-3277.

3. Becker, P. Cellular investigations on electrochemically deposited calcium phosphate composites / P. Becker, H. Neumann, B. Nebe, F. Lütern, J. Rychly // Journal of Materials Science: Materials in Medicine. – 2004. – V. 15. – I. 4. – P. 437-440.

4. Pat. 2431599 Russian Federation, IPC⁸ C01B25/32. A method of obtaining brushite powder / Safronova T.V., Putlyaev V.I., Reshotka D.S., Lukin E.S., Tret'yakov Yu.D.; zayavitel' i patentoobladatel' MGU im. M.V. Lomonosova. – № 2009125142/05; zayavl. 01.07.2009; opubl. 20.10.2011, Byul. № 29. – 7 p. (In Russian).

5. **Plokhikh, N.V.** Modifying brushite-containing phosphate cements by complexing additives / N.V. Plokhikh, Ya.Yu. Filippov, V.I. Putlyaev, T.V. Safronova, V.K. Ivanov // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2013. – V. 58. – I. 10. – P. 1152-1159.
6. **Golovanova, O.A.** Pathogenic minerals within us / O.A. Golovanova // Vestnik Vestnik Otdeleniya nauk o Zemle RAN. – 2009. – № 1 (27). – 4 p. (In Russian).
7. **Khan, S.R.** Kidney stones / S.R. Khan, M.S. Pearle, W.G. Robertson, et al. // Nature Reviews Disease Primers. – 2016. – V. 2. – Art. № 16008. – 22 p.
8. **Voshchula, V.I.** Urolithiasis: etiotropic and pathogenetic treatment, prevention. Monograph / V.I. Voshchula. – Minsk: VEVER, 2006. – 268 p. (In Russian).
9. **Golovanova, O.A.** Study of the surface properties of brushite in the sorption of amino acids / O.A. Golovanova, K.K. Golovchenko // Butlerovskie soobshcheniya. – 2017. – V. 50. – № 6. – P. 77-85. (In Russian).
10. **Kiselev, V.M.** The fractal analysis method for the study of hydroxylapatite crystallization process / V.M. Kiselev, O.A. Golovanova, V.B. Fedoseev // Applied Solid State Chemistry. – 2018. – V. 3(4). – P 46-51.
11. **Fedoseeva, E.N.** Interaction of chitosan with benzoic acid in solution and films / E.N. Fedoseeva, V.B. Fedoseev // Polymer Science. Series A. – 2011. – V. 53. – I. 11. – P. 1040-1046.
12. **Golovanova, O.A.** The role of inorganic and organic additives in the crystallization of calcium phosphates from prototypes of blood plasma / O.A. Golovanova, T.I. Levchenko, Yu.A. Kutuzova // Vestnik Omskogo universiteta. – 2016. – № 4. – P. 60-66. (In Russian).
13. **Chikanova, E.S.** Kinetics of the formation and growth of a solid phase from model solutions of biological fluids: dis. ... kand. khim. nauk: 02.00.04: zashchishchena 22.09.17: utv. 22.03.18 / Chikanova Ekaterina Sergeevna. – Nizhnij Novgorod: Nizhegor. gos. tekhn. un-t im. R.E. Alekseeva, 2017. – 182 p. (In Russian).

Original paper

APPLICATION OF THE FRACTAL THEORY FOR STUDYING BRUSHIT CRYSTALLIZATION PROCESS IN THE PRESENCE OF ADDITIVES

V.M. Kiselev, O.A. Golovanova

Dostoevsky Omsk State University, Omsk, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.307

Abstract: The paper considers the possibility of using the fractal analysis method for brushite-based samples, including modified with organic and inorganic additives. The dependencies between fractal parameters and properties of samples are determined. The results of the study can be used to develop the express methods used for analysis of synthetic biomaterials based on calcium phosphates.

Keywords: *brushite, fractal analysis, precipitation, calcium phosphates, fractal dimension, biomaterials, drying drops.*

Киселев Владимир Михайлович – аспирант кафедры неорганической химии ФГБОУ ВО «Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского»

Голованова Ольга Александровна – д.г.-м.н., профессор, заведующий кафедрой неорганической химии ФГБОУ ВО «Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского»

Vladimir M. Kiselev – postgraduate student of Inorganic Chemistry Department, Dostoevsky Omsk State University

Olga A. Golovanova – Dr. Sc., Full Professor, Head of Inorganic Chemistry Department, Dostoevsky Omsk State University

Поступила в редакцию/received: 12.09.2019; после рецензирования/revise: 14.10.2019; принята/accepted 04.11.2019.