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**

выпуск 13

ТВЕРЬ 2021

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 журнале «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: Издательство Тверского государственного университета, 2021. – Вып. 13. – 956 с.

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС77-47789 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. Журнал 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, 2021

© Тверской государственной
университет, 2021

УДК 621.892

Оригинальная статья

ОСАЖДЕНИЕ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ ИЗ МОДЕЛЬНОГО РАСТВОРА ПЛАЗМЫ КРОВИ НА СТАЛИ МАРКИ 12Х18Н10Т

Т.И. Правильникова, О.А. Голованова

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

644077, Россия, Омск, пр. Мира, 55 а

golovanoa2000@mail.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.769

Аннотация: В работе представлено исследование процессов осаждения минерально-органических образований в модельном растворе плазмы крови в присутствии добавок альбумина, глицина, глюкозы, глутаминовой и молочной кислот. Методом рентгенофлуоресцентного анализа изучен фазовый состав образцов. Для измерения площади покрытия образца модифицированным фосфатом кальция были сделаны фотографии. На фотографиях были выделены области покрытия твердой фазой и с помощью программы TourView произведен расчет степени покрытия образцов стали. Осаждение кристаллической фазы происходит на всех исследуемых образцах. Отличия заключаются в распределении кристаллов по поверхности пластины. Добавка альбумин ингибирует процесс осаждения гидроксилапатита на исследуемых образцах. Показано, что добавки глюкозы, глутаминовой и молочной кислот катализируют процесс осаждения гидроксилапатита на поверхности стального образца. В процентном соотношении, от общей площади фотографии, наибольшее количество осажденного порошка гидроксилапатита наблюдается у образцов с добавлением глюкозы.

Ключевые слова: минерально-органические образования, плазма крови, кальцификаты, кристаллизация, гидроксилапатит, осаждение, сталь марки 12Х18Н10Т.

1. Введение

На сегодняшний день существует большое количество методов получения наноразмерных частиц фосфатов кальция: соосаждение, осаждение с применением микроволнового нагревания, механохимический, сонохимический, золь-гель, эмульсионный методы, сольвотермальный и гидротермальный синтезы, метод контролируемого осаждения и др. Последний метод является наиболее простым и экономически выгодным, а также позволяет получать частицы нанометрового размера с заданным составом и морфологией [1]. Для ограничения роста и получения развитой поверхности, а также предотвращения агрегации наночастиц используют различные стабилизаторы – поверхностно-активные вещества, полимеры, электролиты [2].

Поверхностная модификация материалов наночастицами фосфатов кальция проводится с целью контроля их коллоидной стабильности, предотвращения растворения в случае низких значений pH , предотвращения воспалений и др. Эти частицы служат в качестве промежуточного слоя, обеспечивающего формирование сильной связи между гидроксилапатит-полимерной матрицей и костью, повышает их

биологическую активность и улучшает способность сопряжения благодаря наличию необходимых функциональных групп [3]. В другом аспекте, наночастицы фосфата кальция рассматриваются в качестве невирусных носителей для доставки лекарств и генной терапии в связи с их установленной биосовместимостью, легкостью обработки и высокой способностью к адсорбции. Кроме того, они могут быть носителями радиоизотопов для проведения исследований, требующих контраста [4]. После «загрузки» генами или лекарственными препаратами путем адсорбции, наночастицы апатитов покрывают защищающим от разрушения при проникновении сквозь клеточные мембраны слоем. Результаты различных экспериментов показали, что наноразмерные частицы ортофосфатов кальция обладают более высокой скоростью проникновения в клеточные мембраны и их эффективность может быть в 25 раз выше, чем у частиц микронного размера. Кроме того, в связи с большой удельной площадью поверхности, наноразмерные частицы могут нести большее количество «нагрузки» в виде лекарств, чем более крупные частицы [5-7].

Разработка новых способов получения наноструктурированных материалов, особенно биомиметических наноматериалов медицинского назначения в настоящее время относится к активно развивающимся направлениям современной химии. Наиболее близким аналогом биоапатита в кальцинированных тканях человека и животных является синтетический наноразмерный кальцийдефицитный карбонатсодержащий гидроксипатит (КГАП). Он обладает оптимальными остеокондуктивными свойствами, наиболее эффективно способствует образованию новой кости и обладает высокими сорбционными свойствами [8]. Инновационные материалы на основе КГАП находят широкое применение в коронарной ангиопластике, стоматологии, реконструктивно-восстановительной костной хирургии, ортопедии, а также в качестве сорбента для извлечения ионов тяжелых металлов из природных сред. Известно, что кристаллы биоапатита являются наноразмерными и в биологической среде ($pH > 7$) обладают отрицательно заряженной поверхностью. Поскольку частицы биоапатита, находящиеся в межтканевой жидкости, непосредственно взаимодействуют с биологическими тканями, молекулами и ионами, то в межфазном взаимодействии важную роль играет поверхностный заряд биоапатита [9].

Исследование образцов полученных осаждением минерально-органических образований на стали марки 12Х18Н10Т в модельном растворе плазмы крови является перспективным, оно позволит рассмотреть возможность изготавливать медицинские стенты из предложенной стали, что позволит удешевить проведение операции

коронарной ангиопластики и позволит объяснить повторные случаи рестенозов, за счет изучения механизма осаждения наночастиц гидроксилapatита (ГА).

Целью данной работы является изучение процесса наноосаждения фосфатов кальция на стальных пластинках из модельного раствора плазмы крови человека в присутствии органических добавок.

2. Материалы и методы

Для расчета состава модельных растворов использовали значения средней концентрации неорганических ионов, входящих в плазму крови человека [10]. Выбор исходных реагентов и их соотношение в растворе определяли таким образом, чтобы концентрации ионов и ионная сила раствора были максимально приближены к параметрам плазмы крови человека. Для изучения влияния органических и неорганических добавок в прототип плазмы крови вводились, выбранные с учетом биохимии плазмы крови человека и физиологической нормы следующие добавки альбумин, глутаминовая кислота, глицин, глюкоза и молочная кислота. Исследуемые концентрации представлены в Таблице 1.

Таблица 1. Концентрации органических добавок.

Вещество	Концентрация, ммоль/л
Альбумин	0,001
Глутаминовая кислота	0,110
Глюкоза	5,500
Молочная кислота	1,150

Для изучения процессов осаждения фосфатов кальция на поверхность стали марки 12Х18Н10Т были подготовлены образцы размером 10 мм×10 мм. Поверхность образцов была предварительно подготовлена: очищена и обезжирена.

Затем образцы опускали в вертикальном положении в мерные конические колбы 50–100 мл, так, чтобы они не касались дна и стенок колбы. Далее приливали модельный раствор плазмы крови человека с исследуемыми добавками. Полученную систему выдерживали в течение 1 месяца в шкафу БИАТРОН при температуре 36,6 °С, после чего образцы извлекали из модельного раствора, просушивали при комнатной температуре и анализировали посредством оптической микроскопии.

Фазовый состав полученных осадков исследован с помощью рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) (ДРОН-3) Идентификация пиков на дифрактограммах проводилась с помощью картотеки JCPDS [11] и программных пакетов DifWin4.0 (встроенный программный продукт) и Crystallographica Search-Match [12]. Содержание присутствующих фаз в

образцах определяли по методу корундовых чисел (метод Чанга, программа Crystallographica Search-Match [12]).

Для измерения площади покрытия образца модифицированным фосфатом кальция были сделаны фотографии. На фотографиях были выделены области покрытия твердой фазой и с помощью программы TourView [13] произведен расчет степени покрытия образцов стали.

3. Результаты

Проведенный рентгенофазовый анализ показал, что фазовый состав отложений образующихся на стали 12Х18Н10Т представляет собой ГА (см. рис.1).

Рис. 1. Дифрактограмма отложений образующихся на стали марки 12Х18Н10Т .

Установлено, что через один месяц контакта модельного раствора плазмы крови на металле фиксируется кристаллизация фосфатов кальция. Осаждение в первом случае (см. рис. 2 а – раствор без добавок) происходит равномерно, осадок плотный высокодисперсный. Отдельные агрегаты на поверхности отсутствуют. В процентном соотношении от общей площади картинки ГА занимает 82 %.

В образце, в котором происходит осаждение из модельного раствора плазмы крови в присутствии альбумина (см. рис. 2 б) наблюдается неравномерное осаждение, при этом происходит образование кристаллов на срезах отверстий, с уменьшением размера вдали от центра пластинки; ГА занимает площадь 41 %.

Осаждение из модельного раствора плазмы крови в присутствии молочной кислоты (см. рис. 2 в) происходит равномерно, осадок плотный. Отмечено образование отдельных стеклообразных агрегатов. Явных отличий по высоте не выявлено, ГА занимает площадь 72 %.

В присутствии глюкозы (см. рис. 2 г) из модельного раствора плазмы

крови происходит неравномерное осаждение и образуется тонкая пленка. Отмечается рост отдельных кристаллов; ГА занимает площадь 72 %. При увеличении физиологической концентрации глюкозы в растворе (см. рис. 2 д) наблюдается равномерное осаждение по всей поверхности пластинки, осадок плотный; ГА занимает 100% площади.

Рис. 2. Минерально-органические отложения на стали марки 12Х18Н10Т: а – осаждение происходило в растворе без добавок, б – в присутствии добавки альбумина, в – молочной кислоты, г, д – глюкозы, е – глутаминовой кислоты. Увеличение $\times 100$.

При введении добавки глутаминовой кислоты в модельный раствор плазмы крови (см. рис. 2 е) осаждение происходит равномерно по всей поверхности пластинки, осадок плотный. При этом наблюдается осаждение стеклообразных агрегатов. В процентном соотношении, от

площади пластинки ГА занимает 96 % площади.

Осаждение кристаллической фазы происходит на всех исследуемых образцах. Отличия заключаются в распределении кристаллов по поверхности пластины. В процентном соотношении, от общей площади картинка, наибольшее количество осажденного порошка ГА наблюдается для образцов, полученных в присутствии глюкозы.

4. Заключение

Осаждение кристаллической фазы из модельного раствора плазмы крови происходит на всех исследуемых образцах стали марки 12Х18Н10Т. Методом РФА установлен фазовый состав порошков, во всех исследуемых случаях он представлен ГА. Добавка альбумин ингибирует процесс осаждения ГА на исследуемых образцах. В то время как добавки глюкозы, глутаминовой и молочной кислот катализируют процесс осаждения ГА. В процентном соотношении, от общей площади металлической пластики, наибольшее количество осажденного порошка ГА наблюдается у образцов с добавлением глюкозы.

Библиографический список:

1. **Dorozhkin, S.V.** Nanodimensional and nanocrystalline calcium orthophosphates / S.V. Dorozhkin // American Journal of Biomedical Engineering. – 2012. – V. 2. – № 3. – P. 48-97. DOI: 10.5923/j.ajbe.20120203.01.
2. **Титов, А.Т.** Гидроксилapatит в крови человека / А.Т. Титов, П.М. Ларионов, В.И. Зайковский, А.С. Иванова // Поверхность, рентгеновские, синхротронные и нейронные исследования. – 2002. – № 7. С. 72-76.
3. **Трубицын, М.А.** Синтез модифицированных наногидроксилapatитов методом осаждения из растворов и исследование их резорбируемости / М.А. Трубицын, Н.Г. Габрук, И.И. Олейникова, В.Т. Ле, В.Д. Доан // Научные ведомости БелГУ. Серия Естественные науки. – 2012. – № 3 (122). – Вып. 18. – С. 180-185.
4. **Трубицын, М.А.** Исследование резорбируемости и биосовместимости модифицированных наногидроксилapatитов / М.А. Трубицын, Н.Г. Габрук, С.В. Надеждин, В.Т. Ле, В.Д. Доан // Нанотехнологии и охрана здоровья. – 2013. – Т. 5. – № 3 (16). – С. 44-48.
5. **Доан, В.Д.** Исследование сорбции ионов свинца нанокристаллическим Са-дефицитным карбонатсодержащим гидроксилapatитом из модельных водных растворов / В.Д. Доан, М.А. Трубицын, В.Т. Ле, Ф.К. Нгуен, Е.А. Гудкова // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2015. – Т. 15. – Вып. 2. – С. 269-279.
6. **Widimsky, P.** Multicentre randomized trial comparing transport to primary angioplasty vs immediate thrombolysis vs combined strategy for patients with acute myocardial infarction presenting to a community hospital without a catheterization laboratory. The PRAGUE study / P. Widimsky, L. Groch, M. Zelizko et al. // European Heart Journal. – 2000. – V. 21. – I. 10. – P. 823-831. DOI: 10.1053/euhj.1999.1993.
7. **Маажитов, Х.Х.** Результаты транслюминальной баллонной ангиопластики и стентирования коронарных артерий при остром коронарном синдроме / Х.Х. Маажитов, Д.А. Алимов, Б.А. Аляви // Вестник экстренной медицины. – 2009. – № 3. – С. 30-33.
8. Handbook of coronary stents / ed. by P.W. Serruys, B.J. Rensing; 4th ed. – London: CRC Press, 2002. – 380 p. DOI: 10.1201/b16798.
9. **Папилов, И.И.** Материалы медицинских стентов / И.И. Папилов, В.А. Шкуропатенко, В.С. Шокуров, А.И. Пикапов. – Харьков: ННЦ ХФТИ.2010. – 40 с.
10. **Голованова, О.А.** Изучение характеристик фосфатов кальция, синтезированных из модельных растворов плазмы крови / О.А. Голованова, Ю.А. Кутузова // Вестник Омского университета. – 2016. – № 1 (79). – С. 56-62.
11. Powder Diffraction File JCPDS-ICDD PDF-2 (Set 1-47). (Release, 2016). – Режим доступа: www.url:

<https://www.icdd.com/pdf-2>. – 15.06.2021.

12. Crystallographica legacy download. – Режим доступа: [www.url: http://www.crystallographica.com](http://www.crystallographica.com). – 15.06.2021.

13. ToupView. – Режим доступа: www.url: https://toupcam.ru/catalog/software. – 15.06.2021.

References:

1. Dorozhkin S.V. Nanodimensional and nanocrystalline calcium orthophosphates, *American Journal of Biomedical Engineering*, 2012, vol. 2, no. 3, P. 48-97. DOI: 10.5923/j.ajbe.20120203.01.
2. Titov A.T., Larionov P.M., Zaikovskiy V.I., Ivanova A.S. Gidroksilapatit v krovi cheloveka [Hydroxylapatite in human blood], *Poverkhnost', rentgenovskie, sinkhrotronnye i neyronnye issledovaniya [The Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques]*, 2002, no. 7, pp. 72-76. (In Russian).
3. Troubitsin M.A., Gabruk N.G., Oleynikova I.I., Le V.T., Doan V.D. Sintez modifitsirovannykh nanogidroksiapatitov metodom osazhdeniya iz rastvorov i issledovanie ikh rezorbirovannosti [Synthesis of modified nano hydroxyapatite is a method of deposition by precipitation from aqueous solutions and study of their resorbable], *Nauchnye vedomosti BelGU. Seriya Estestvennye nauki [Scientific bulletins of the Belgorod State University. Series: Natural Sciences]*, 2012, no. 3 (122), issue 18, pp. 180-185. (In Russian).
4. Trubitsin M.A., Gabruk N.G., Nadezhdin S.V., Le V.T., Doan V.D. Issledovanie rezorbirovannosti i biosovmestivosti modifitsirovannykh nanogidroksiapatitov [The research of resorbity and biocompatibility of modified nanohydroxiapatites], *Nanotekhnologii i okhrana zdorov'ya [Journal of Nanotechnology and Health Protection]*, 2013, vol. 5, no. (16), pp. 44-48. (In Russian).
5. Doan V.D., Trubitsyn M.A., Le V.T., Nguyen P.C., Gudkova E.A. Issledovanie sorbtzii ionov svintsia nanokristallicheskim Ca -defitsitnym karbonatsoderzhashchim gidroksiapatitom iz model'nykh vodnykh rastvorov [Investigation of sorption of lead ion from simulated body fluid solution by nanocrystalline Ca -deficient carbonated hydroxyapatite], *Sorbtsionnye i Khromatograficheskie Protsessy [Sorption and Chromatography Processes]*, 2015, vol. 15, issue 2, pp. 269-279. (In Russian).
6. Widimsky P., Groch L., Zelizko M. et al. Multicentre randomized trial comparing transport to primary angioplasty vs immediate thrombolysis vs combined strategy for patients with acute myocardial infarction presenting to a community hospital without a catheterization laboratory. The PRAGUE study, *European Heart Journal*, 2000, vol. 21, issue 10, pp. 823-831. DOI: 10.1053/euhj.1999.1993.
7. Maazhitov X.Kh., Alimov D.A., Alyavi B.A. Rezul'taty translyuminal'noj ballonnoj angioplastiki i stentirovaniya koronarnykh arterij pri ostrom koronarnom syndrome [Results of transluminal balloon angioplasty and stenting of coronary arteries in acute coronary syndrome], *Vestnik ekstretnoj meditsiny [The Bulletin of Emergency Medicine]*, 2009, no. 3, pp. 30-33. (In Russian).
8. *Handbook of coronary stents*, ed. by P.W. Serruys, B.J. Rensing, 4th ed. London, CRC Press, 2002, 380 p. DOI: 10.1201/b16798.
9. Papirov I.I., Shkuropatenko V.A., Shokurov B.C., Pikapov A.I. *Materialy meditsinskikh stentov* [Medical stents materials]. – Kharkov: National Scientific Center «Kharkov Institute of Physics and Technology» Publ., 2010, 40 p. (In Russian).
10. Golovanova O.A., Kutuzova Yu.A. Izuchenie kharakteristik fosfatov kal'tsiya, sintezirovannykh iz model'nykh rastvorov plazmy krovi [Studying the characteristics of calcium phosphate synthesized from model solutions of blood plasma], *Vestnik Omskogo universiteta [Herald of Omsk University]*, 2016. no. 1 (79), pp. 56-62. (In Russian).
11. Powder Diffraction File JCPDS-ICDD PDF-2 (Set 1-47). (Release, 2016). Available at: www.url: https://www.icdd.com/pdf-2 (accessed 15.06.2021).
12. Crystallographica legacy download. Available at: www.url: http://www.crystallographica.com (accessed 15.06.2021).
13. ToupView. Available at: www.url: https://toupcam.ru/catalog/software (accessed 15.06.2021).

Original paper

PRECIPITATION OF CALCIUM PHOSPHATES FROM A MODEL BLOOD PLASMA SOLUTION ON STEEL GRADE 12X18N10T

T.I. Pravilnikova, O.A. Golovanova

Omsk State University named after F.M. Dostoevsky, Omsk, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.769

Abstract: The paper presents a study of the processes of precipitation of mineral-organic formations in a model solution of blood plasma in the presence of additives of albumin, glycine, glucose, glutamic

and lactic acids. The phase composition of the samples was studied by the X-ray diffraction analysis. Photos were taken to measure the surface area of the sample with modified calcium phosphate. The solid phase coating areas were highlighted in the photos and the degree of coating of steel samples was calculated using the ToupView software. The deposition of the crystal phase occurs on all the studied samples. The differences are in the distribution of crystals on the surface of the plate. The additive albumin inhibits the deposition of hydroxyapatite on the studied samples. It is shown, that additions of glucose, glutamic and lactic acids catalyze the process of hydroxylapatite deposition on the surface of a steel sample. As a percentage of the total area of the image, the largest amount of precipitated hydroxylapatite powder is observed in samples with the addition of glucose.

Keywords: mineral-organic formations, blood plasma, calcifications, crystallization, hydroxylapatite, precipitation, steel grade 12X18N10T.

Правильникова Татьяна Ивановна – аспирант кафедры неорганической химии ФГБОУ ВО «Омский Государственный Университет имени Ф.М. Достоевского»

Голованова Ольга Александровна – д.г.-м.н., профессор, заведующая кафедрой неорганической химии ФГБОУ ВО «Омский Государственный Университет имени Ф.М. Достоевского»

Tatyana I. Pravilnikova – postgraduate student, Department of Inorganic Chemistry, Omsk State University named after F.M. Dostoevsky

Olga A. Golovanova – Dr. Sc., Professor, Head of the Department of Inorganic Chemistry, Omsk State University named after F.M. Dostoevsky

Поступила в редакцию/received: 05.08.2021; после рецензирования/revise: 14.09.2021; принята/accepted 21.09.2021.