

Таблиця

Залежність параметрів елементарної комірки а і с від ступеня заміщення x для системи складу $\text{Bi}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ (Ln- La, Nd, Eu, Ho, Er, Lu) та електрофізичні властивості зразків $\text{Bi}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$, Ln-La, Nd, Ho, Lu

	x	a, Å	c, Å	V, Å ³	T _c ^{on}	ΔT _c
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$	0	0,3824	3,07	0,4489	94	3
$\text{Bi}_{2-x}\text{La}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_2\text{O}_8$	0,1	0,3829	3,07	0,45	93	4
	0,15	0,3829	3,075	0,45	92	3
$\text{Bi}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_2\text{O}_8$	0,1	0,3824	3,07	0,449	92	3
	0,15	0,3823	3,064	0,4477	92	3
	0,2	0,3823	3,048	0,4456	91	4
$\text{Bi}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_2\text{O}_8$	0,1	0,3829	3,07	0,4447		
	0,2	0,3824	3,066	0,4435		
$\text{Bi}_{2-x}\text{Ho}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_2\text{O}_8$	0,1	0,3824	3,07	0,4466	92	4
	0,2	0,3815	3,053	0,445	91	4
	0,25	0,3813	3,053	0,4436	91	5
$\text{Bi}_{2-x}\text{Er}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_2\text{O}_8$	0,1	0,3827	3,07	0,4519		
	0,2	0,3824	3,066	0,4484		
	0,3	0,3823	3,063	0,4479		
$\text{Bi}_{2-x}\text{Lu}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_2\text{O}_8$	0,1	0,3819	3,062	0,444	91	4
	0,2	0,3817	3,055	0,4442	91	4
	0,3	0,3812	3,054	0,4439	90	4

Аналізуючи зміну параметрів кристалічної решітки, а також враховуючи іонні радіуси Ln, Bi, Sr та Ca, можна припустити, що іони Ln можуть знаходитись в позиціях Ca^{2+} або Sr^{2+} . При цьому La^{3+} та Nd^{3+} ймовірно входять в позиції Sr^{2+} . А інші Ln, які мають менші іонні радіуси, входять в позицію Ca^{2+} .

Електрофізичні вимірювання зразків складу $\text{Bi}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_2\text{O}_y$ (Ln-La, Nd, Ho, Lu) в інтервалі температур 77–300 К показали, що надпровідний перехід при температурі вище 77 К спостерігається лише для гомогенних зразків.

Зразки, які містять домішкові фази x при температурах вище 77 К у надпровідний стан не переходять. Для зразків $\text{Bi}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_2\text{O}_{8+z}$ (Ln-La, Nd, Ho, Lu) з $0 \leq x \leq 0,5$ в інтервалі температур 150–300 К спостерігається типово металічна зміна опору, навіть для не гомогенних зразків. Крім того початковий опір зразків збільшується з ростом ступеня заміщення x. Як приклад, наведено рисунок на якому відображена температурна залежність електроопору для зразків складу

$\text{Bi}_{2-x}\text{Lu}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_2\text{O}_y$, де x = 0; 0,1; 0,2 – гомогенні зразки, а x = 0,5 – не гомогенний.

Аналізуючи дані електрофізичних вимірювань (табл.), можна говорити про існування зв'язку між ступенем заміщення x та критичною температурою T_c. Так, температура переходу у надпровідний стан для зразків із заміщенням типу $\text{Bi}^{3+}/\text{Ln}^{3+}$ знижується, в порівнянні з чистою Bi 2212 фазою. Також спостерігається зменшення критичної температури при збільшенні ступеня заміщення x для зразків $\text{Bi}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_2\text{O}_y$, де Ln-La, Nd, Ho, Lu.

1. Антонова Н.В., Воловик М.Н., Неділько С.А. Химическая деградация висмутсодержащей высокотемпературной сверхпроводящей керамики // Укр. хим. журнал. – 1991. – Т. 57, №7. – С. 705–707. 2. Гудилин Е.А., Третьяков Ю.Д. Химические принципы получения металлоксидных сверхпроводников. // Успехи химии. – 2000. – Т.69, № 1. – С. 1–34. 3. Можаяев А.П., Першин В.И., Шабатин В.П. Методы синтеза высокотемпературных сверхпроводников // Журнал всесоюзного химического общества им. Д.И. Менделеева. – 1989. – Т. 34, №4. – С. 504–508. 4. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. – М.: Химия, 1970. – 360 с.

Надійшла до редколегії 10.03.09

УДК 546.41-31-325

І. Затовський, канд. хім. наук, Н. Городилова, асп., М. Слободяник, д-р хім. наук

МІКРОХВИЛЬОВИЙ СИНТЕЗ КАРБОНАТ-ВМІСНИХ ГІДРОКСИАПАТИТІВ ТИПУ В

Досліджено процеси фазоутворення карбонат вмісних гідроксиапатитів з різним співвідношенням P/V в умовах мікрохвильового синтезу. За даних умов показано можливість селективного заміщення карбонатними групами позицій фосфатних аніонів. Одержані сполуки досліджено методами РФА та ІЧ-спектроскопії.

Phase formation of carbonated hydroxyapatite in microwave synthesis conditions was investigated. The possibility of phosphate-anions selective substitution by carbonate group was shown in that conditions. Obtained compounds were investigated with XRD-analysis and IR-spectroscopy.

Вступ. За останні роки синтетичний гідроксиапатит (НАр) привертає значну увагу у зв'язку з його все ширшим застосуванням у медицині (ортопедична хірургія) [1,2]. В першу чергу це пов'язано з тим, що хімічний склад та будова є ідентичними до мінеральних складових кісток людини. Природний "кістковий" апатит містить у своєму складі значну кількість карбонату – від 3 до 8 %

(СНАр), що частково заміщує фосфатні (тип заміщення В) та гідроксильні групи (тип заміщення А) [3,4].

Синтетичний СНАр типу А – $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{2-2y}(\text{CO}_3)_y$, де $0 \leq y \leq 1$, одержують шляхом нагріву гідроксиапатиту у атмосфері CO_2 на протязі декількох годин при 800–1000 °С [5]. При цьому ступінь та ізотропність заміщення майже не контролюється. Крім того при високих

© Затовський І., Городилова Н., Слободяник М., 2010

температурах відбувається зворотній процес та деградація матеріалу.

Для відображення хімічного складу СНАртипу В найчастіше використовують формулу $Ca_{10-x}□_x(PO_4)_6-x×(CO_3)_x(OH)_{2-x}□_x$, де $□$ відповідні вакансії для значень $0 ≤ x ≤ 1$. Його можна одержати за реакціями осадження з розчинів. Хімічний склад кінцевого продукту контролюється за наступними параметрами: рН розчину, температура, хімічна природа та концентрації реагентів [6]. Зазвичай одержаний таким шляхом продукт є аморфним та потребує подальшої термічної обробки. При цьому, як зазначалось вище, значна частина матеріалу змінює хімічний склад, деградує та руйнується. На сьогодні по цій тематиці проведено значну кількість досліджень [1-6], однак оптимальних умов одержання СНАр з контрольованим хімічним складом кінцевого продукту досі не знайдено.

Нами запропоновано мікрохвильовий метод одержання СНАр типу В. Даний метод дозволяє швидко одержати матеріал, що не потребує подальшої теплової обробки. Крім того, в умовах мікрохвильового синтезу нагрівання відбувається рівномірно по всьому об'єму, реалізується ефективне перетворення енергії, значно зменшується тривалість синтезу [7].

Об'єкти та методи дослідження. Як вихідні сполуки було використано оксид кальцію (CaO, ч.д.а.), ортофосфатну кислоту (H₃PO₄, ч.д.а.), гідрокарбонат амонію (NH₄HCO₃, ч.д.а.) та 30% розчин аміаку для досягнення необхідних значень рН. Розраховані наважки оксиду кальцію розчиняли у дистильованій воді при слабкому нагріванні (до 50 °С) та перемішуванні на магнітній мішалці. Після цього доводили рН до 10 та за наведених умов проводили осадження гідроксиапатиту сумішшу розчинів фосфорної кислоти та гідрокарбонату амонію. Це забезпечувало йонам PO₄³⁻ та CO₃²⁻ оптимальні умови для одночасної взаємодії з йонами Ca²⁺ та OH⁻. Після цього розчини поміщали у мікрохвильову піч (Samsung MS83HNR, 2.45GHz, 900Вт) та опромінювали на протязі 30 хв по 4 рази. При цьому розчин закипав, упарювався та перетворювався на суспензію і далі у білий сухий порошок. Маркування зразків та умови синтезу наведено у табл. Мольні співвідношення вихідних компонентів взято з розрахунку на одержання карбонат-вмісних гідроксиапатитів типу В наступного складу: Ca_{9.5}(PO₄)_{5.5}(OH)_{1.5}(CO₃)_{0.5}, Ca₉(PO₄)₅(OH)(CO₃), Ca_{8.5}(PO₄)_{4.5}(OH)_{0.5}(CO₃)_{1.5}, Ca₈(PO₄)₄(CO₃)₂.

Таблиця

Маркування зразків та умови синтезу (рН ~ 10; потужність – 900 Вт; час обробки – 30 хв·4)

Маркування зразку	C _{вихідні} , моль/л			Ca/P	C/P	Параметри елементарних комірок		
	CaO	H ₃ PO ₄	NH ₄ HCO ₃			a, Å	c, Å	v, Å ³
MW1	0.095	0.055	0.005	1.72	0.09	9.416	6.870	527.51
MW2	0.09	0.05	0.01	1.8	0.2	9.417	6.875	527.99
MW3	0.085	0.045	0.015	1.88	0.33	9.420	6.873	528.18
MW4	0.08	0.04	0.02	2	0.5	9.419	6.878	528.45

Результати та їх обговорення. Одержані сполуки досліджено методом рентгенофазового аналізу (дифрактометр Shimadzu XRD-600, випромінення Cu(K_α), діапазон зйомки – 2θ = 5–90°, швидкість руху детектора – 2град/хв.). За даними порошкової рентгенографії для синтезованих зразків розраховано параметри елементарних комірок та проіндексовано. Встановлено, що фазовий склад усіх зразків відповідає гідрокси-

апатиту кальцію Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂ (PDF 00-009-0432) [8]. Сполуки кристалізуються у гексагональній сингонії, пр.гр. P6/mmm.

ІЧ-спектроскопічні дослідження (спектрометр FT-IR PerkinElmer Spectrum BX, у таблетках KBr, 400-4400 см⁻¹) одержаних сполук показали, що для всіх зразків проявляються смуги поглинання, характерні для карбонат-вмісних гідроксиапатитів (рис. 1).

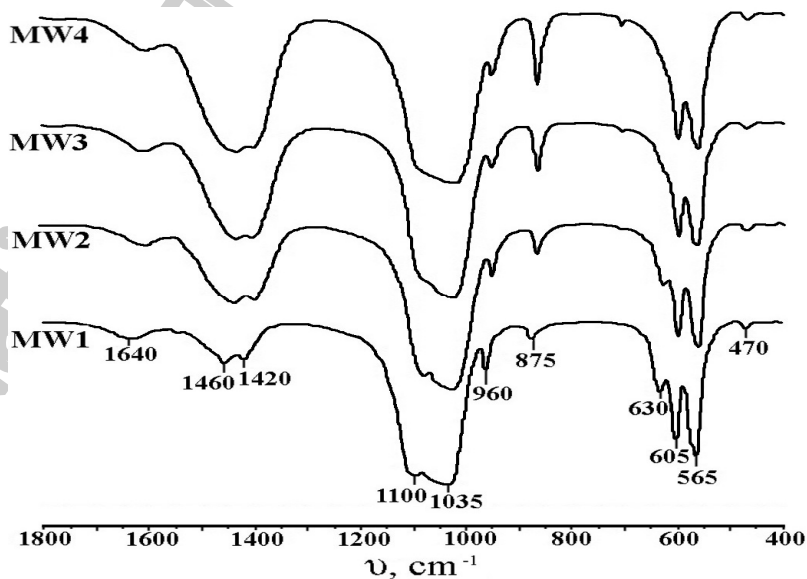


Рис. 1. ІЧ-спектри карбонат-вмісних гідроксиапатитів

Інтерпретацію коливних мод проведено згідно літературних даних [8-10]. Коливаннями групи PO_4^{3-} відповідають смуги поглинання при 470, 565, 605 cm^{-1} (ν_4), 960 cm^{-1} (ν_1) та в області 1020–1120 cm^{-1} (ν_3). Деформаційним коливанням гідроксильної групи відповідає смуга поглинання при 630 cm^{-1} , що має найбільшу інтенсивність для зразку з найменшим вмістом карбонату. Це є закономірним, оскільки, як зазначалось вище, зі збільшенням вмісту карбонату у гідроксиапатиті кальцію типу В збільшується кількість вакансій у позиціях гідроксильних груп, та, відповідно, зменшується їх кількість у сполучі. Широка смуга поглинання в області 1600–1700 cm^{-1} з максимумом при 1640 cm^{-1} віднесена до коливань адсорбованих молекул води. Коливання карбонатної групи проявляються у двох областях спектру:

850–890 cm^{-1} (ν_2) та 1400–1650 cm^{-1} (ν_3). Ці області зображено у збільшеному масштабі на рис.2. Згідно з літературними даними віднесення смуг поглинання до коливань карбонатної групи у А та В позиціях проводиться наступним чином: коливаннями ν_2 відповідають смуги поглинання при 878–880 cm^{-1} (А-тип) та 871–873 cm^{-1} (В-тип), коливаннями ν_3 – 1450, 1465, 1500, 1540–1545 cm^{-1} (А-тип) та 1412, 1420, 1460–1465 cm^{-1} (В-тип) [9,10]. Відповідно до приведених даних карбонат-аніони у серії зразків займають В-позиції у будові гідроксиапатиту, що є очікуваним згідно умов синтезу. Наведені ІЧ-спектри також демонструють збільшення інтенсивностей коливних мод, що відповідають карбонатній групі при переході до кожного наступного зразку.

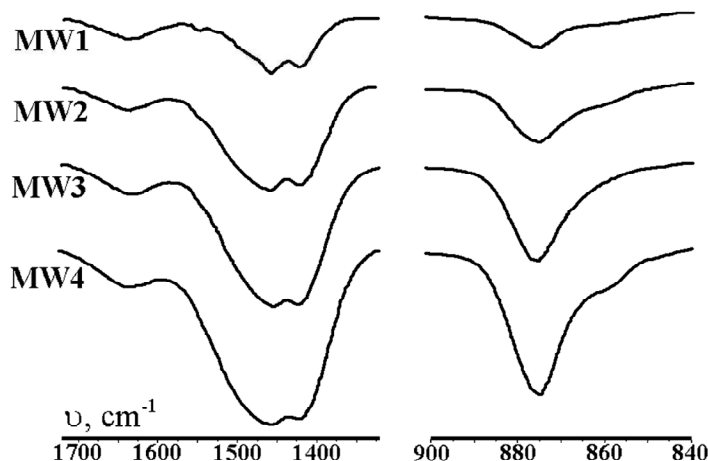


Рис. 2. ІЧ-спектри в області поглинання ν_2 (850–890 cm^{-1}) та ν_3 (1400–1650 cm^{-1}) коливань CO_3^{2-} -групи карбонат-вмісних гідроксиапатитів

Висновки. Таким чином, проведені дослідження показали, що в умовах мікрохвильового синтезу можна одержати кристалічний карбонат-вмісний гідроксиапатит, що не потребує подальшої термічної обробки з контрольованим вмістом карбонат-аніонів у позиціях фосфат-аніонів.

1. Bonel G. Contribution a l'etude de la carbonation des apatites – Synthèse et étude des propriétés physico-chimiques des apatites carbonatées du type A // Annales de Chimie Fr. – 1972. – Vol. 7. – P. 65–88. 2. Clark D., Sutton W. Microwave processing of materials // Annu Rev. Mater. Sci. – 1996. – Vol. 26. – P. 299–331. 3. Elliot J.C. Structure and chemistry of the apatites and other calcium orthophosphates. – Amsterdam, 1994. 4. LeGeros R. Crystallography studies of the carbonate substitution in the apatite structure // American Solid State Conference – Thesis, New York, 1996. 5. Legros R., Balmain N., Bonel G. Structure and composition of

the mineral phase of periosteal bone // J. Chem. Res. – 1986. – Vol.1. – P. 8–9. 6. Ramesh S., Tan C., Bhadur S., Teng W. Rapid densification of nanocrystalline hydroxyapatite for biomedical application // Ceramics International. – 2007. – Vol. 33. – P. 1363–1367. 7. Rey C., Collins B., Goehl T., Dickson I., Glimcher M. The carbonate environment in bone mineral: a resolution enhanced Fourier transform infrared spectroscopy study // Calcif. Tissue Int. – 1969. – Vol. 45. – P. 157–164. 8. Sopyan I., Mel M., Ramesh S., Khalid K. Porous hydroxyapatite for artificial bone applications // Science and Technology of Advanced Materials. – 2007. – Vol. 8. – P. 116–123. 9. Vignoles M., Bonel G., Holcomb D., Young R. Influence of preparation conditions on the composition of type B carbonated hydroxyapatite and on the localization of the carbonate ions // Calcif. Tissue Int. – 1988. – Vol.43. – P. 33–40. 10. Vignoles M. Contribution a l'étude des apatites carbonatées de type B // Thesis, Toulouse, 1984. 11. Wolff P. Technisch Physische Dienst., Delft, The Netherlands, ICDD Grant-in-Aid.

Надійшла до редколегії 14.04.09

УДК 543.2, 542.61, 611.185.1

М. Щербина, асп., С. Куліченко, канд. хім. наук

ФАЗИ НА ОСНОВІ ЦЕТИЛПІРИДИНІУ ХЛОРИДУ ДЛЯ ЦІЛЕЙ КОНЦЕНТРУВАННЯ

Розглянуто фазове розшарування у розчинах катіонних поверхнево-активних речовин та можливості використання катіон-активних фаз для цілей концентрування. Досліджено концентраційні залежності температури формування фаз на основі цетилпіридинію хлориду.

Phase separation in solutions of cationic surfactants and possibility of use the cationic phase for preconcentration were considered. The concentration dependences of phase formation temperature of cetylpyridinium chloride were investigated.

Вступ. Екстракція органічними розчинниками широко використовується для концентрування мікрокомпонентів [1,4,13]. Одним з недоліком екстракційного концентрування є токсичність органічних розчинників та низькі, у ряді випадків, коефіцієнти абсолютного концентрування. Міцелярна екстракція фазами на основі неіонних поверхнево-

активних речовин (НПАР) є зручною та екобезпечною альтернативою класичній екстракції органічними розчинниками [3,7,8]. Перспективність міцелярно-екстракційного концентрування зумовлена досягненням високих коефіцієнтів абсолютного концентрування, при використанні для аналізу невеликих об'ємів проби, та легкістю сполучення