

Міністерство освіти і науки України  
Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна

Фізичний факультет  
Кафедра фізики твердого тіла

«Допущено до захисту»

Оцінка «\_\_\_\_\_»

В.о.зав. кафедри твердого тіла

Голова ЕК

проф. Зиман З.З. \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

«\_\_\_» червня 2025 р.

«\_\_\_» червня 2025 р.

Балецька Софія Ігорівна

**Вплив домішок на параметри кристалічної структури  
гідроксилапатиту**

Дипломна робота на здобуття  
освітнього ступеня  
«Бакалавр» за спеціальністю  
104 – «фізика та астрономія»  
освітньо-професійна програма  
– «фізика»

Науковий керівник:  
кандидат фіз.-мат. наук,  
доц. Рохмістров Д. В.

Рецензент:  
канд. фіз.-мат. наук, доцент  
кафедри загальної фізики,  
доцент Таранова І.А.

Харків 2025

## АНОТАЦІЯ

Балецька С.І. Вплив домішок на параметри кристалічної структури гідроксилапатиту. – Рукопис.

Дипломна робота на здобуття освітнього ступеня «Бакалавр» за спеціальністю 104 – «фізика та астрономія». - Харків: ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2025.- 39 с. - Табл. 3 , Іл. 16.

Проведено дослідження параметри кристалічної ґратки гідроксилопатиту синтезованого при кімнатних ( $20,24^{\circ}\text{C}$ ) та високих ( $80,96^{\circ}\text{C}$ ) температурах у водних розчинах. Досліджено домішковий склад зразків за допомогою методів рентгеноструктурного аналізу, термографіметрії та мас-спектрометрії. Показано що в зразках гідроксилапатиту присутні карбонатні домішки у концентраціях від 0,4 до 1,1% ваг. %. Отримано аналітичну залежність параметра кристалічної ґратки гідроксилапатиту від концентрації карбонатних домішок. Визначені параметри кристалічної ґратки зразків методом рентгеноструктурного аналізу. Перше показана можливість використання концентраційної залежності параметру а кристалічної ґратки гідроксилапатиту від вмісту карбонатних домішок.

Ключові слова: гідроксилапатит, рентгеноструктурний аналіз, параметри ґратки, домішки.

## ABSTRACT

Baletska S.I. The influence of impurities on the crystal lattice parameters of hydroxyapatite. – Manuscript.

Thesis for the degree of Bachelor in specialty 104 – “physics and astronomy”. – Kharkiv: V. N. Karazin KhNU, 2025.- 39 p. - Tab. 3 , Pic. 16.

The lattice parameters of hydroxyapatite synthesized at room (20, 24° C) and high (80, 96° C) temperatures by the precipitation method in an aqueous solutions were studied. The impurity composition of the samples was studied using X-ray diffraction, thermography, and mass-spectrometry methods. It was shown, that carbonate impurities are present in hydroxyapatite samples in concentrations from 0.4 to 1.1% wt. %. The analytical dependence of the lattice parameter for hydroxyapatite on the concentration of carbonate impurities was obtained. The lattice parameters of the samples were determined by X-ray diffraction analysis. For the first time, the possibility of using the concentration dependence of the  $a$  of the lattice parameter of hydroxyapatite on the content of carbonate impurities was shown.

Keywords: hydroxyapatite, X-ray structure analysis, lattice constants, impurities.

## ЗМІСТ

|                                                              |    |
|--------------------------------------------------------------|----|
| ВСТУП .....                                                  | 5  |
| РОЗДІЛ 1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД .....                           | 7  |
| 1.1 Кристалічна структура гідроксилапатиту .....             | 7  |
| 1.2 Метод рентгенографічної зйомки полікристалів.....        | 13 |
| 1.3. Методи визначення параметрів ґратки. ....               | 15 |
| 1.4. Вплив домішок на параметри ґратки гідроксилапатиту..... | 20 |
| РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРЕМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА .....                     | 26 |
| 2.1. МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ .....                    | 26 |
| 2.2. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ .....                         | 29 |
| ВИСНОВКИ.....                                                | 36 |
| ЛІТЕРАТУРА .....                                             | 37 |

## ВСТУП

Гідроксилапатит (ГА) являє собою синтетичний матеріал який відноситься до групи фосфатів кальцію. Він є ідеальним кандидатом для використання в якості імплантаційного матеріалу в медицині. Через його високу біля активність та біосумісність, а також враховуючи той факт що він являє собою мінеральну складову твердих тканин хребетних, ГА є найбільш дослідженою кристалічною сполукою серед інших фосатів кальцію. ГА синтезують різними способами. Серед них найбільш важливими є методи осадження, твердофазний синтез при високих температурах, гідротермальний синтез при високих тисках та температурах. Проте формування твердих тканин у біологічних системах відбувається при фізіологічних температурах (зазвичай температура лежить в інтервалі 35-40°C) у розчинах які містять велику кількість хімічних елементів та органічних складових. Тому, на відміну від синтетичного матеріалу, ГА у кістках містить велику кількість домішок різного хімічного складу та походження.

Дослідження домішкового складу кальційфосфатних матеріалів здійснюється методами рентгеноструктурного аналізу, ІЧ-спектроскопії, мас-спектрометрії, термічного аналізу, адсорбційної спектрометрії та хімічного аналізу. Серед них рентгенівські методи посідають пріоритетне місце через простоту експериментальних процедур при яких у одному експерименті вдається отримати низку важливих параметрів які характеризують структуру та хімічний склад досліджених зразків. ГА через особливості будови кристалічної ґратки дозволяє вміщати велику кількість домішок, які вбудовуються при формуванні у кристалічну структуру із розчинів. При цьому, домішки можуть заміщувати як іони з яких складається ГА так і займати вільні місця (вакансії) в кристалічній ґраці. Ведення домішок у кристалічну ґратку ГА супроводжується значними змінами параметрів кристалічної ґратки, які виступають в чутливим індикатором відповідних змін як у хімічному складі так і у структурі ГА.

В даній роботі проведені дослідження параметрів кристалічної ґратки ГА, які містять домішки методами рентгеноструктурного аналізу, термогравіметрії та мас-спектромерії, а також розглядається можливість використання концентраційної залежності параметрів кристалічної ґратки ГА від вмісту домішок для кількісної оцінки їхнього вмісту у кристалічній ґратці ГА.

## РОЗДІЛ 1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

### 1.1 Кристалічна структура гідроксилапатиту

Основні структурні особливості апатиної решітки були вперше незалежно визначені Де Йонгом [1], Мехмелем [2] та Нарай-Сабо [3]. Де Йонг вперше показав за допомогою методу рентгенівської дифракції, що мінерал у кістці має велику схожість з природним ГА. Він також зауважив, що кристали апатиту в кістці були надзвичайно дрібними та погано визначеними.

Однак детальне просторове розташування складових іонів у структурі апатиту було остаточно встановлено через 25 років Познер та ін. [4] змогли дійти до цих структурних аспектів за допомогою досліджень рентгенівської дифракції на синтетично отриманих монокристалах ГА, а ці висновки були підтверджені Кеєм та ін. [5] за допомогою нейтронної дифракції. Ці дослідження виявляють найбільш вражаючу особливість структури ГА, а саме гексагональне розташування іонів  $\text{Ca}^{2+}$  та  $\text{PO}_4^{3-}$  навколо стовпців одновалентних  $\text{OH}^-$ . Те, що кістки та зуби тварин містять ГА [6] як основний компонент, було доведено шляхом ідентифікації рентгенівських дифрактограм з картинами природної ГА, як показано на рис. 1.1.

ГА, як біологічного, так і синтетичного походження, кристалізується в гексагональній просторовій групі  $\text{P6}_3/\text{m}$ , з параметрами ґратки  $a$  та  $c$ , що дорівнюють 0,942 та 0,688 нм відповідно [2, 3]. Решітка ГА складається з іонів  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  та  $\text{OH}^-$ , а їхнє розташування в елементарній комірці показано на рис. 1.1.

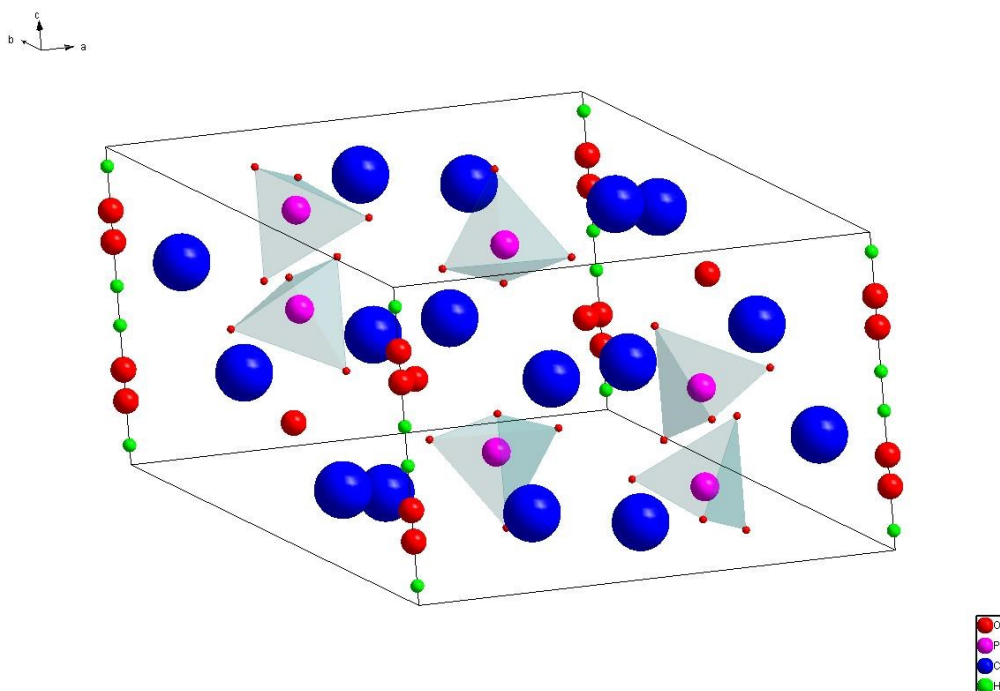


Рис. 1.1. Кристалічна структура гідроксилапатиту.

Іони розподілені у двох фазах одна над одною, так що кожна половина є дзеркальним відображенням іншої. Із загальної кількості 14 іонів  $\text{Ca}^{2+}$  шість розташовані всередині елементарної комірки і, таким чином, повністю належать до неї, а решта восьми периферійних іонів розподіляється між сусідніми елементарними комірками, таким чином, що кожній припадає по чотири. Аналогічно, можна показати, що з десяти груп  $\text{PO}_4^{3-}$ , двох розташованих всередині та восьми на периферії, лише шість належать до кожної елементарної комірки. Вони складаються з двох, розташованих всередині, та загалом чотирьох з восьми периферійних іонів. Аналогічно, дві з восьми груп  $\text{OH}^-$ , представлених на рис. 1, належать до елементарної комірки. Кількість іонів, присутніх на одиницю комірки ГА, таким чином, може бути співвіднесена з її молекулярною формулою, що пояснює основний хімічний повторюваний фрагмент у тривимірній симетрії. Рис. 1.2 представляє поперечний переріз гідроксилапатиту, паралельний осі  $c$ , і надає додаткове пояснення відносного положення атомів у ґратці. З рисунка видно, що ланцюги  $\text{O}-\text{C}-\text{O}$ , що йдуть паралельно осі  $c$ , з'єднані між собою атомами фосфору, що утворюють внутрішню оболонку витягнутої порожнини,

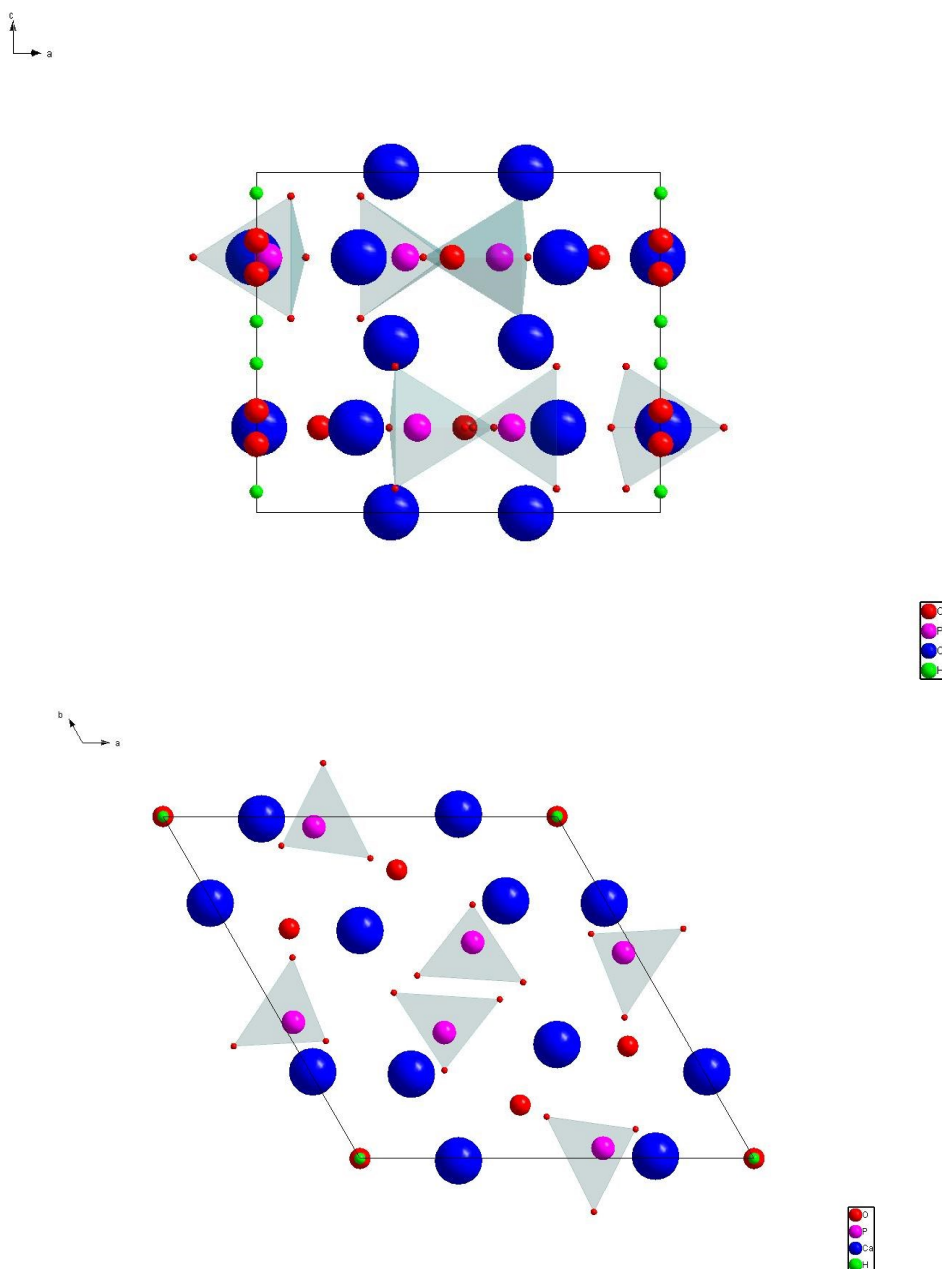


Рис. 1.2. Поперечний переріз структури гідроксилапатиту уздовж осі  $c$  та  $b$ .

що містить  $\text{OH}^-$ . Очевидно, що залежно від розміру та заряду іона, інші іони можуть замінити  $\text{F}^-$ . Крім того, кожен атом фосфору оточений чотирма атомами кисню, що утворюють тетраедрон. Існування порожнин у кристалічній структурі пояснює пористість і, як наслідок, поверхню активність апатитів. Експерименти з розширення ліній рентгенівських променів [7] з використанням малокутового розсіювання показали, що апатити є тонкими табличковими шестикутниками, витягнутими в напрямку осі  $c$ . Уточнення кристалічної структури ГА було запропоновано Познером та ін. [4]

на основі тривимірних досліджень рентгенівської дифракції на монокристалах. Довжини зв'язків та положення атомів були визначені точніше, ніж ті, що вже були доступні. Далі було показано, що тетраедри  $\text{PO}_4^{3-}$  мають відстані Р-О коротші, ніж повідомлялося раніше. Крім того, показано, що атоми кальцію, розташовані навколо гексагональної гвинтової осі, координовані з іонами  $\text{OH}^-$  та атомами кисню тетраедрів  $\text{PO}_4^{3-}$ . Далі було показано, що атоми кальцію між собою утворюють трикутники, один над одним у напрямку осі  $c$ . На основі цих уточнень розташування складових атомів ГА проектується на базову площину її структури, як показано на рис. 2 [8]. Спроби визначити орієнтацію  $\text{OH}^-$  групи в кристалічній структурі ГА були зроблені Кеєм та ін. [5] за допомогою нейтронної та рентгенівської дифракції.

Вони дійшли висновку, що  $\text{OH}^-$  групи розташовуються в колонках, паралельних осі  $c$ , і що ці колонки проходять через центри кальцієвих трикутників.

Уточнення структури ГА щодо заміщення  $\text{OH}^-$  на  $\text{F}^-$  було надано Янгом [9] на основі рентгенівської та нейтронної дифракції, доповненої спектроскопічними дослідженнями. Він зміг встановити існування двох типів структур апатиту, а саме гексагональної та монокліної. Гексагональна структура з просторовою групою  $\text{P6}_3/\text{m}$  була єдиною, рекомендованою для апатитів донедавна.

Зараз можна показати, що ця структура дійсна лише для фторапатиту. Він стабілізований у хлорапатиті та ГА, через їхні кристалічні дефекти. Гексагональна елементарна комірка фторапатиту містить дві формульні одиниці.

Структуру можна пояснити як стовпець  $\text{F}^-$  уздовж гексагональної осі, паралельній кристалографічній осі  $c$ , оточений на відповідних відстанях  $\text{Ca-F}$  двома протилежно спрямованими трикутниками атомів  $\text{CaII}$ , перпендикулярними до осі  $c$  та розділеними відстанню, що дорівнює  $c/2$ . Принципові відмінності в структурах цих трьох структур відбуваються поблизу гексагональної осі, яка є стовпцем  $X$ , де  $X = \text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$  або  $\text{OH}^-$ . Зі

збільшенням розміру відбувається розширення в трикутниках  $\text{CaII}$ , що призводить до перетворення гексагональної форми на моноклінну. Моноклінна структура вперше виявляється в хлорапатиті, коли він вільний від кристалічних дефектів. Це перетворення спричинене спотворенням, що виникає внаслідок заміщення  $\text{F}^-$  на  $\text{Cl}^-$  у гексагональній структурі. Коли монокристал хлорапатиту перетворюється на ГА за високої температури, моноклінна структура зберігається останньою. Домінуючою рисою моноклінічної структури порівняно з гексагональною є впорядкування  $X$  спочатку в колонці, а потім від колонки до колонки, причому площини ковзання замінюють дзеркальні площини. Зміна від гексагональної до моноклінічної форми є наслідком досягнення нижчої вільної енергії. Отже, моноклінна форма є більш стабільною і, отже, менш розчинною. Крім того, моноклінічна форма призводить до стрічкоподібної морфології її кристалів замість гексагональних призм. Така ситуація виникає в зубній емалі. Синтетичний хлорапатит демонструє моноклінічну форму. Однак, якщо більше ніж приблизно 15 %  $\text{Cl}^-$  замінюється на  $\text{F}^-$ , гексагональна форма повертається. Янг та його колеги [9] показали, що розширення трикутників ОН відбувається, коли  $\text{Cl}^-$  знаходиться в порожнині. Це розширення нахилиє приєднані фосфатні групи, що створює безлад, який поширюється по всій структурі від одного  $\text{Cl}^-$  до того, що прилягає до нього. Ця інформація втрачається, якщо  $\text{Cl}^-$  відсутній у певному положенні, і тоді структура повертається до гексагональної форми. Отже, для суттєвого перетворення в моноклінну форму, кількість  $\text{Cl}^-$  повинна бути високою. Особливо інтригуючим аспектом заміщення  $\text{F}^-$  на  $\text{Cl}^-$  є те, що невелика кількість  $\text{F}^-$ , що заміщує  $\text{Cl}^-$ , стабілізує моноклінну фазу, підвищуючи температуру фазового переходу з моноклінічної в гексагональну форму. До речі, це пояснює профілактичну дію  $\text{F}^-$  на зубну емаль при ізоморфному заміщенні  $\text{OH}^- \rightarrow \text{F}^-$ , оскільки моноклінна форма менш розчинна. Однак, заміщення  $\text{Cl}^-$  на  $\text{F}^-$ , що перевищує приблизно 15%, має протилежний ефект і стабілізує гексагональну фазу. Через стеричну взаємодію між  $\text{F}^-$  та  $\text{Cl}^-$ , останній рухається в напрямку,

менш сприятливому для моноклінної форми. Ця форма відсутня в людських кістках та зубах у межах допустимої чутливості. Коли  $F^-$  заміщує  $OH^-$  у  $HA$ , він прагне займати місця на гексагональній осі, як у фторапатиті. Таке розташування наближає їх до сусіднього незаміщеного  $OH^-$ , і, як наслідок, вони стають воднево-зв'язаними. Коли пара іонів  $OH^-$  з обох боків від  $F^-$  орієнтовані однаково, так що напрямок  $OH^-$  спрямований до  $F^-$ , проявляється моноклінічна структура. Як варіант, якщо орієнтація пари іонів  $OH^-$  з обох боків від  $F^-$  така, що напрямки  $OH$  протилежні один одному, проявляється гексагональна структура. В будь-якому випадку  $F^-$  стає воднево-зв'язаним із сусіднім  $OH^-$ . Існування такого водневого зв'язку вказується зміною частоти розтягування  $O-H$  від  $3572$  до  $3540\text{ см}^{-1}$  [10]. Додатковим свідченням існування водневого зв'язку є дослідження ядерного магнітного резонансу, які можуть розмежувати дві вищезгадані ситуації. Зв'язок з одного боку показав відстань  $F-H$ , що дорівнює  $0,211\text{ нм}$ , тоді як зв'язок з обох боків становить  $0,219\text{ нм}$ . Ці дослідження також можуть показати, що слідові кількості  $F^-$ , що заміщують  $OH^-$  в  $ГА$ , диспергуються в колонках, не агрегуючи з утворенням фторапатиту. Така дисперсія, у поєднанні з водневим зв'язком  $F^-$ , може пригнічувати дифузію  $OH^-$ . Ці структурні особливості можуть пролити світло на каріостатичні та каріогенні аспекти  $F^-$ , що знаходиться в зубній емалі. Елліот та ін. [11] підтвердили висновки Янга, що зразок  $Ca_{10}(PO_4)_6CO_3$ , названий карбонатапатитом, демонструє псевдогексагональну симетрію з моноклінічною просторовою групою  $P_2/b$  з параметрами ґратки  $a$  та  $c$ , що дорівнюють  $0,9557$  та  $0,6872\text{ нм}$ , та  $b$  приблизно дорівнює  $2a$ . Для характеристики зразків синтетичних апатитів такі уточнення структури, отримані точними рентгеноструктурними дослідженнями, можуть не мати великого значення. Крім того, оскільки ці структурні уточнення проводилися з використанням зразків, отриманих сухими методами, відхилення, якщо таке є, яке демонструють осажені зразки апатитів від гексагональної структури, ще не встановлено. Висновки, зроблені з рентгеноструктурних досліджень щодо структурних аспектів апатитів, можуть бути доповнені їх електронно-

мікроскопічною картиною, яка може підтвердити однорідність зразка, довівши відсутність сторонніх фаз. Крім того, вона надає інформацію щодо геометрії та розмірів окремих кристалів. Типова електронна мікрофотографія кристалів гідроксилапатиту стронцію показує чітко визначені голкоподібні кристали та доводить відсутність сторонніх фаз. Хоча рентгеноструктурний аналіз Дифракційні картини кістки допомагають довести наявність ГА та визначити його постійні кристалічної решітки, але вони не дозволяють побачити форму кісткових кристалів, а також безпосередньо візуалізувати зв'язок цих кристалів з іншими інгредієнтами кістки.

## 1.2. Метод рентгенографічної зйомки полікристалів

Дослідження параметрів кристалічної структури полікристалів здійснюється методами рентгеноструктурного аналізу [12]. На відміну від інших методів (дифракція електронів, нейтронографія, синхротронне випромінювання) методи рентгеноструктурного аналізу мають переваги через те, що дозволяють проводити дослідження в лабораторних умовах, мають мінімальні вимоги до для підготовки зразків для досліджень, дозволяють проводити експрес-аналіз (мали затрати часу на експеримент). Для дослідження параметрів кристалічної структури використовується зйомка полікристалічних зразків по методу Дебая-Шеррера. В даному методі використовується монохроматичне випромінювання ( $\lambda = \text{const}$ ) або обирається найбільш інтенсивна лінія характеристичного спектру випромінювання рентгенівської трубки  $K_{\alpha 1}$ . На сучасному етапі для досліджень використовується автоматизовані диффрактометричні комплекси (Bruker, Rigaku, Philips Expert, та інші) [13]. Сучасний диффрактометричний комплекс складається з джерела випромінювання (рентгенівської трубки), гоніометричного пристрою, на якому розташовується зразок для досліджень, детектор рентгенівського випромінювання. Диффрактометричний комплекс

збирається по схемі фокусування рентгенівських променів за методом Брегга-Брентано (рис. 1.3) [13].

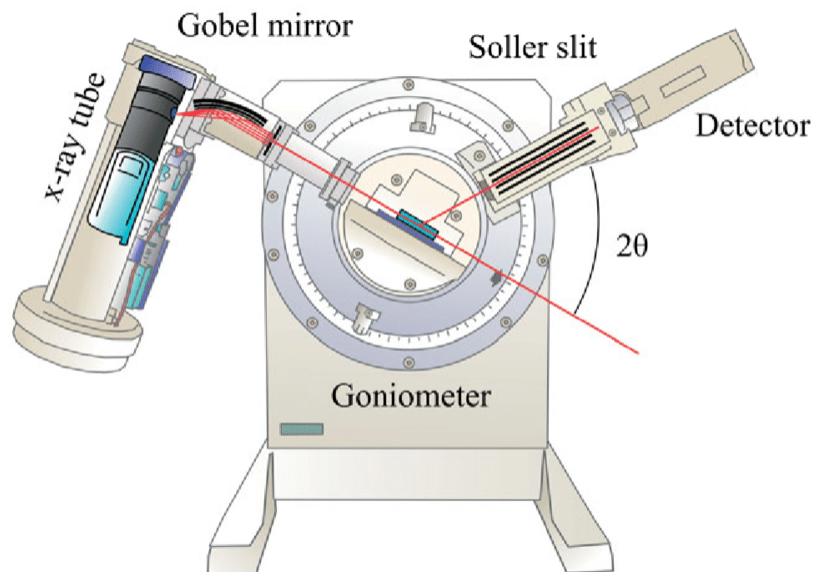


Рис.1.3. Принципова схема роботи рентгенівського дифрактометра [13].

В сучасних пристроях використовується одночасний рух детектора та рентгенівської трубки назустріч один одному відносно дослідженого зразка, який розташовується у горизонтальній площині. Така схема дозволяє досліджувати сипучі та рідкі матеріали. Під час руху детектору та рентгенівської трубки в кожний час виконується умова дифракції рентгенівських променів завдяки якій кут між падаючим рентгенівським променем та відбитим рентгенівським променем дорівнює  $2\theta$ . Рентгенівський дифрактометр дозволяє проводити сканування кутів дифракції широкому інтервалі значень (зазвичай від  $-20$  до  $160^\circ$ ) з точністю позиціювання детектора до  $0.0001^\circ$ . Під час сканування діапазону кутів дифракції дифрактометр записує дифрактограму, яка являє собою залежність інтенсивності відбитих променів від зразка від кута дифракції  $2\theta$  (рис.1.4).

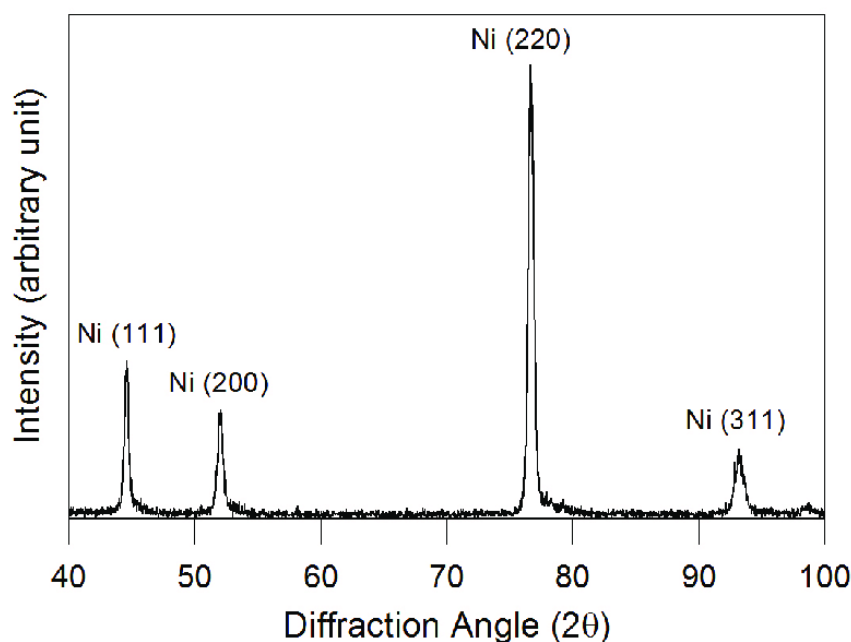


Рис.1.4. Дифрактограма від кристалічного зразка, зняти за допомогою рентгенівського дифрактометра [13].

Дифрактограма від експериментального зразку дозволяє з високим ступенем точності визначити відносну інтенсивність дифракційних ліній та їх кутове положення. Далі використовуючи рівняння Вульфа-Брегга для кожної дифракційної лінії визначають міжплощинні відстані  $d$  за якими проводять подальше обчислення параметрів кристалічної ґратки.

### 1.3. Методи визначення параметрів ґратки.

Для визначення параметрів кристалічної ґратки використовується методи *графічного* або *аналітичного індиціювання*, а також *спеціалізований програмне забезпечення (Treor, Windicvol)*, яке забезпечує підбір та оптимізацію необхідних параметрів [12].

#### *Методи графічного індиціювання рентгенограм*

Методи графічного індиціювання рентгенограм ґрунтується на використанні квадратичної форми  $d=f(a,b,c,\alpha,\beta,\gamma,h,k,l)$  в якій кристалізується матеріал дослідження. Для гексагональної системи залежність міжплощинної відстані  $d$  від параметрів кристалічної структури має наступний вид [14]:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (1.1)$$

де  $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$  - параметри кристалічної ґратки,  $h, k, l$  - індекси Міллера кристаллографічних площин які дають дифракційні відбиття. Процедура визначення індексів Міллера кристаллографічних площин ґрунтується на використанні квадратичної системи [12]. У випадку гексагональної системи, в якій кристалізується більшість фосфатів кальцію індекси Міллера визначаються шляхом проведення квадратичної форми до залежності наступного вигляду:

$$\ln \frac{1}{d^2} = \ln \left( \frac{1}{a^2} + \frac{1}{c^2} \right) + \ln \left( \frac{4}{3} [h^2 + hk + k^2] - \frac{\left[ \frac{4}{3} (h^2 + hk + k^2) - l^2 \right]}{1 + \left( \frac{c}{a} \right)^2} \right) \quad (1.2)$$

На основі цього співвідношення прораховується і будується номограма, яка являє собою сімейство нелінійних кривих кожна з яких побудована для трійки значень  $hkl$  в залежності від логарифму між площиною відстані  $d$  (Рис. 1.5) [14].

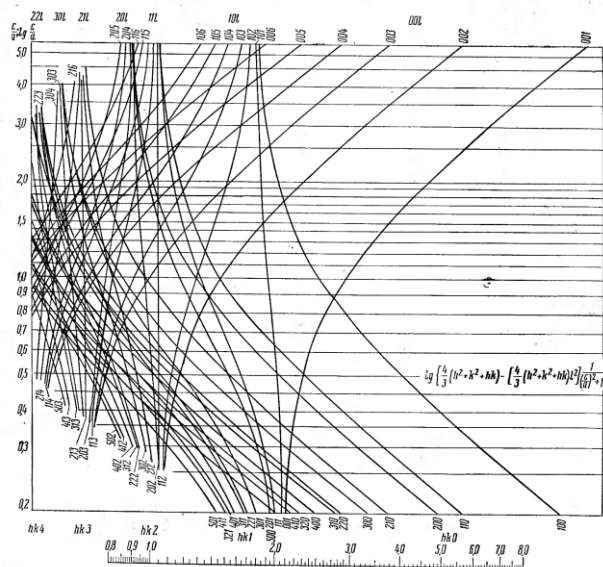


Рис. 1.5. Номограма для визначення індексів Міллера та відношення параметрів кристалічної ґратки  $c/a$  для гексагональної системи [14].

Експериментальні значення міжплощинних відстаней  $d$  відкладаються у логарифмічному масштабі цієї номограми і далі шукають рішення при якому

відповідні значення  $d$  співпадають з кривими номограми (Рис. 1.6) [12]. Це дає можливість визначити  $hkl$  та співвідношення параметрів  $c/a$ . Визначивши співвідношення  $c/a$  знаходять незалежно параметри  $a$  і  $c$  кристалічної ґратки:

$$a = d \sqrt{\left( (h^2 + k^2) + \frac{l^2}{\left(\frac{c}{a}\right)^2} \right)} \quad (1.3)$$

$$c = \left(\frac{c}{a}\right) a$$

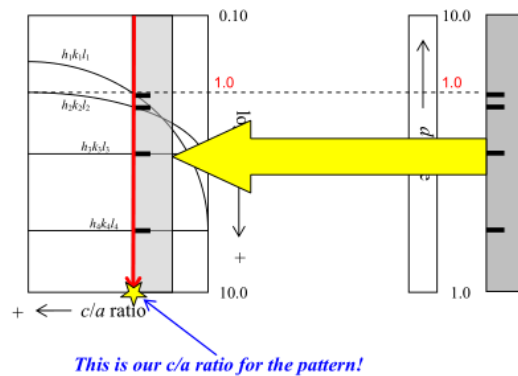


Рис. 1.6. Принцип пошуку рішення для експериментальних даних за допомогою номограми [12].

*Аналітичні методи* індексування рентгенограми ґрунтуються на використанні співвідношення залежності [12]:

$$\frac{\sin^2 \theta_i}{\sin^2 \theta_1} = \frac{h_i^2 + k_i^2 + l_i^2}{h_1^2 + k_1^2 + l_1^2} \quad (1.4)$$

де  $\theta$  - кут дифракції. Це співвідношення відповідає натуральній послідовності чисел, які є характерною ознакою певної кристалічної структури та структурного типу (таблиця 1.1) [14].

Таблиця 1.1.

Аналітичні співвідношення для визначення типу ккристалічної ґратки [14]

| № | Примитивна кубічна ґратка |                                                       | Об'ємноцентрована кубічна ґратка (ОЦК) |                                                       | Гранецентрована кубічна ґратка (ГЦК) |                                                       |
|---|---------------------------|-------------------------------------------------------|----------------------------------------|-------------------------------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------------------------------|
|   | (hkl)                     | $\frac{h_i^2 + k_i^2 + l_i^2}{h_1^2 + k_1^2 + l_1^2}$ | (hkl)                                  | $\frac{h_i^2 + k_i^2 + l_i^2}{h_1^2 + k_1^2 + l_1^2}$ | (hkl)                                | $\frac{h_i^2 + k_i^2 + l_i^2}{h_1^2 + k_1^2 + l_1^2}$ |

|    |     |   |     |   |     |      |
|----|-----|---|-----|---|-----|------|
| 1. | 100 | 1 | 110 | 1 | 111 | 1    |
| 2. | 110 | 2 | 200 | 2 | 220 | 1,33 |
| 3. | 111 | 3 | 211 | 3 | 311 | 2,66 |
| 4. | 200 | 4 | 220 | 4 | 222 | 3,67 |
| 5. | 210 | 5 | 310 | 5 | 400 | 4    |
| 6. | 220 | 6 | 222 | 6 | 331 | 5,33 |
| 7. | 300 | 7 | 321 | 7 | 420 | 6,33 |
| 8. | 310 | 8 | 400 | 8 | 422 | 6,67 |
| 9. | 311 | 9 | 411 | 9 | 333 | 8    |

Аналізуючи співвідношення (4) отримане для експериментальних даних можна встановити не тільки тип кристалічної структури, а й індекси Міллера відповідних площин в кристалі, які дають дифракційні відбиття (табл. 1).

Спеціалізоване програмне забезпечення (*Treor*, *Windicvol* та інші) [12] використовується для автоматичного індексування рентгенограм та визначення параметрів кристалічної ґратки у всіх кристалічних системах. Алгоритми цих програм ґрунтуються на використанні залежності  $d=f(a,b,c,\alpha,\beta,\gamma,h,k,l)$  для різних кристалографічних систем. За даними експерименту визначаються кути дифракції  $2\theta$  із яких знаючи довжину хвилі рентгенівського випромінювання  $\lambda$  визначається  $d$  з рівняння Вульфа-Брегга:

$$d = \frac{\lambda}{2\sin\theta} \quad (1.5)$$

де  $\lambda$  – довжина хвилі рентгенівського випромінювання,  $\theta$  – кут дифракції. Також визначається величини  $Q = \frac{1}{d^2}$  для кожної дифракційної лінії. Далі в програмах здійснюється алгоритм перебору пробних значень індексів Міллера кристалографічних площин ( $hkl$ ) відповідно до кристалічної системи, в якій здійснюється пошук рішення, а також типу просторової групи (Федорівська простарева група), які накладають обмеження на масив відповідних індексів( $hkl$ ). Також у програмах визначається діапазон параметрів ґратки  $a,b,c,\alpha,\beta,\gamma$  (наприклад, відбувається пошук в діапазоні значень параметрів

гратки: 2-10Å). Після цього вираховується теоретичні значення  $d_{теор}$  відповідно до співвідношення (4) та визначається відносно похибка:

$$\sum_i (d_{експ,i} - d_{теор,i})^2 \quad (1.6)$$

де  $d_{експ,i}$  значення міжплощинних відстаней обраховані по даним експериментальних даних рентгенівської дифракції. Програма автоматично відбирає найкраще рішення для подальшого уточнення та селекції параметрів. Алгоритми відбору міжплощинних відстаней а також генерації пробних значень  $(hkl)$  та  $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$  залежить від конкретної програми. Наприклад у програмі *Windicvol* [15] використовується метод *прогресивної дихотомії* завдяки якому об'єм елементарної комірки відповідного кристалу поділяється на дві частини на кожній з яких окремо здійснюється пошук рішення відповідно до критеріїв (1.5) та (1.6). За результатами пошуку відбирається найкраще рішення і відповідний інтервал об'ємів ділиться знов на дві частини. Завдяки реалізації такого алгоритму вдається знайти правильне рішення за 6-10 ітерації. У програмі *Treor* [16] використовується пошук рішень шляхом перебору масиву індексів Міллера  $(hkl)$  та підбору параметри ґратки  $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ . Для пошуку рішення використовується перші чотири дифракційних лінії рентгенограми. Обидві програми є високоефективними для вирішення задач індексування рентгенограми та розрахунків параметрів ґратки та дозволяють знаходити правильне рішення у 95% експериментальних досліджень. У всіх програмах для автоматичного індексування рентгенограм також прораховується критерій якості індексування рентгенограми ( $M_{20}$ , Figure of Merit) [17] які визначаються наступним співвідношенням:

$$M_{20} = \frac{Q_{20}}{2\bar{\varepsilon}N_{20}} \quad (1.7)$$

$$\bar{\varepsilon} = \frac{\sum_{i=0}^{N-1} \left| \frac{1}{d_{теор,i}^2} - \frac{1}{d_{експ,i}^2} \right|}{N}$$

де  $Q_{20}$  - значення величини  $Q$  для 20-ї експериментально зафіксованої дифракційної лінії,  $\varepsilon$  - середня похибка визначення значень  $Q$  для експериментальних та теоретично розрахованих значень. Його фізичний

смысл полягає в тому, що чим більше буде ця величина тим точніше повинні бути результати процедур індексування та визначення параметрів кристалічної структури. Мінімальний дозволений значення критерію  $M_{20}$  для програм автоматичного індексування встановлена на рівні 10 що гарантує те що рішення є правильним.

#### 1.4. Вплив домішок на параметри ґратки гідроксилапатиту.

Домішки істотно впливають на параметри кристалічної ґратки ГА. Це пов'язано з низькою факторів таких як розміри і заряди іонів, стабільністю кристалічної структури, фазовими перетвореннями, тощо. Як правило, іони більшого радіусу ніж ті з яких складається структура ГА (іони  $\text{Ca}^{2+}$  мають іонний радіус  $0.99\text{\AA}$ ) мають наслідком збільшення розмірів елементарної ґратки. Наприклад, такі іони як  $\text{La}^{2+}$  ( $1.16\text{\AA}$ ),  $\text{Sr}^{2+}$  ( $1.18\text{\AA}$ ) призводять до збільшення параметрів ґратки  $a$  та  $c$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  ( $0.86\text{\AA}$ ) та  $\text{Zn}^{2+}$  ( $0.88\text{\AA}$ ) навпаки зменшують обидва параметри [18]. В той же час вони іони  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  ( $0.78/0.65\text{\AA}$ ) можуть як збільшувати параметр  $c$  так і зменшувати параметр  $a$  через появу вакансій у кристалічній ґратці ГА [19]. Крім того, іони з іншим зарядом (наприклад  $\text{La}^{3+}$ ) можуть змінювати електронну щільність ГА, що може компенсуватись вакансіями та дефіцитом  $\text{OH}^-$ . Відмінність іонних радіусів, а також зарядів домішкових іонів введених кристалічну ґратку ГА може спричинити локальну деформацію структури, зниження ступеня кристалічності (розмірів частинок) або привести до фазових перетворень. Зміни параметрів кристалічної ґратки  $a$  і  $c$  від наявності домішок у кристалічній ґратці ГА показано на рис. 1.7 [19].

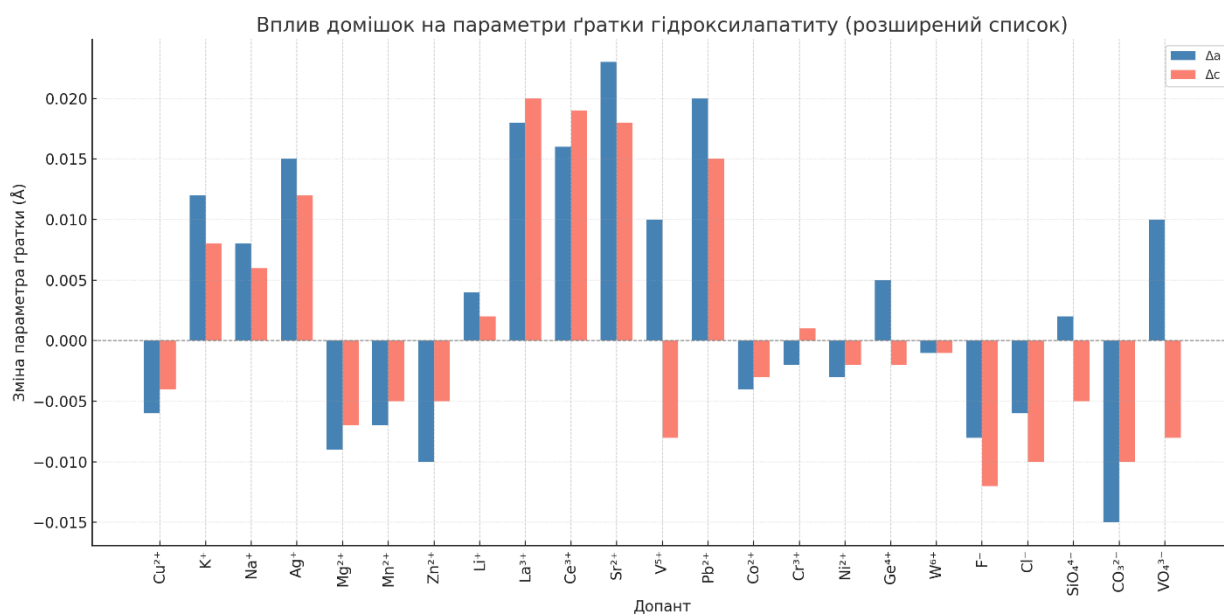


Рис. 1.7. Вплив домішок різного типу на параметри кристалічної ґратки [19].  
важливе значення на вплив домішок на параметри ґратки ГА має концентрація домішок (Табл. 1.2) [19].

Таблиця 1.2.

Вміст домішок різного типу у кристалічній граді ГА [19]

| Element                                           | Bone            | Enamel          | Dentine   | Stoichiometric HAp    |
|---------------------------------------------------|-----------------|-----------------|-----------|-----------------------|
| <b>Calcium (Ca)</b>                               | 34.80–36.6 wt%  | 36.50–37.60 wt% | 40.30 wt% | 39.60 wt%             |
| <b>Phosphorous (P)</b>                            | 15.20–17.10 wt% | 17.70–18.30 wt% | 18.60 wt% | 18.50 wt%             |
| <b>Carbonate (CO<sub>3</sub>)</b>                 | 4.80–7.40 wt%   | 3.00–3.50 wt%   | 4.80 wt%  |                       |
| <b>Sodium (Na)</b>                                | 0.90–1.00 wt%   | 0.50–0.70 wt%   | 0.10 wt%  |                       |
| <b>Potassium (K)</b>                              | 0.03–0.07 wt%   | 0.05–0.08 wt%   | 0.07 wt%  |                       |
| <b>Magnesium (Mg)</b>                             | 0.60–0.72 wt%   | 0.20–0.44 wt%   | 1.10 wt%  |                       |
| <b>Strontium (Sr)</b>                             | 0.00–0.05 wt%   | 0.03 wt%        | 0.04 wt%  |                       |
| <b>Zinc (Zn)</b>                                  | 0.00–39.00 ppm  | 263 ppm         | 173 ppm   |                       |
| <b>Barium (Ba)</b>                                |                 | 125 ppm         | 129 ppm   |                       |
| <b>Iron (Fe)</b>                                  |                 | 118 ppm         | 93 ppm    |                       |
| <b>Aluminum (Al)</b>                              |                 | 86 ppm          | 69 ppm    |                       |
| <b>Silver (Ag)</b>                                |                 | 0.60 pm         | 2 ppm     |                       |
| <b>Cobalt (Co)</b>                                | 0–0.025 ppm     | 0.10 ppm        | 1 ppm     |                       |
| <b>Manganese (Mn)</b>                             | 0–0.17 ppm      | 0.60 ppm        | 0.60 ppm  |                       |
| <b>Gold (Au)</b>                                  |                 | 0.10 ppm        | 0.07 ppm  |                       |
| <b>Antimony (Sb)</b>                              |                 | 1.00 ppm        | 0.70 ppm  |                       |
| <b>Chlorine (Cl)</b>                              | 0.10–0.13 wt%   | 0.30–0.40 wt%   | 0.27 wt%  |                       |
| <b>Fluorine (F)</b>                               | 0.03–0.10 wt%   | 0.01 wt%        | 0.07 wt%  |                       |
| <b>Silicon (Si)</b>                               | 0–500 pm        |                 |           |                       |
| <b>Chromium (Cr)</b>                              | 0.00–0.33 ppm   | 1.00 ppm        | 2.00 ppm  |                       |
| <b>Bromide (Br)</b>                               |                 | 34 ppm          | 114 ppm   |                       |
| <b>Pyrophosphate (P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)</b> | 0.07            | 0.022           | 0.10      |                       |
| <b>Lattice parameters</b>                         |                 |                 |           |                       |
| <b>a-Axis</b>                                     | 9.410/9.49      | 9.441           | 9.421     | 9.430/9.432/<br>9.422 |
| <b>c-Axis</b>                                     | 6.890/6.880     | 6.882/6.880     | 6.887     | 6.891/6.881/<br>6.880 |

З таблиці видно, що найбільшого розповсюдження у ГА мають карбонатні домішки. Питання цих домішок було детально досліджено у роботах [20] та [21], в яких автори отримали концентраційну залежність параметрів ґратки (Рис. 1.8)

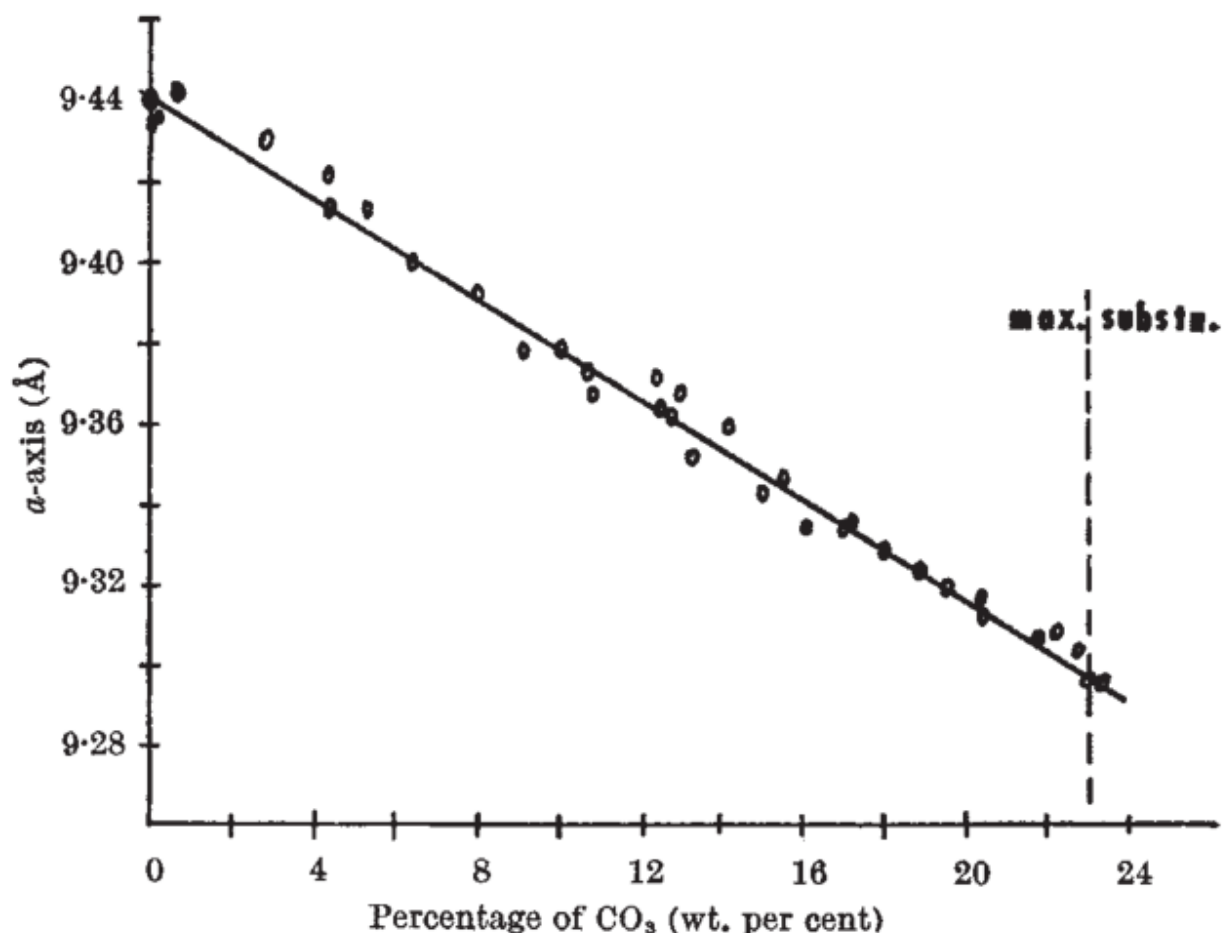


Рис. 1.8. Залежність параметру ґратки  $a$  ГА в залежності від процентного вмісту  $\text{CO}_3^{2-}$  домішок [20].

Було встановлено, що більш істотно змінюються параметр ґратки  $a$  ніж параметр ґратки  $c$  структури ГА. Залежність параметрів від наявності домішок задовільно описується лінійною функцією концентрації домішок. В цілому спостерігається зменшення параметру ґратки  $a$  в залежності від концентрації домішок для ГА синтезованих у водних розчинах при низьких температурах. Такі умови отримання зразків призводять до формування заміщення  $\text{PO}_4^{3-}$  груп на  $\text{CO}_3^{2-}$  іони (В тип заміщення). В той же час при високих температурах та тисках в ГА відбувається інший тип заміщення карбонатними іонами гідроксильних груп (А тип) які призводить до збільшення параметру  $a$  кристалічної ґратки ГА, та зменшенню параметра  $c$  (Рис. 1.9) [22].

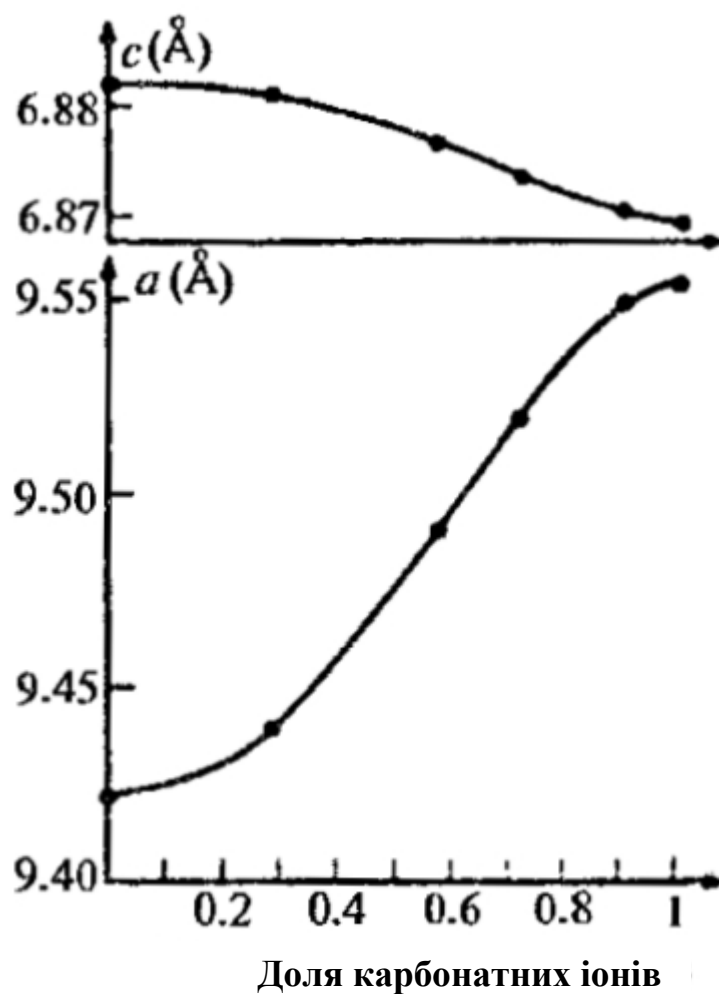


Рис. 1.9. Залежність параметрів ґратки а ГА в залежності від процентного вмісту  $\text{CO}_3^{2-}$  домішок при А типу заміщення [22].

Окрім лінійної залежності параметри кристалічної ґратки в ГА спостерігаються також нелінійні залежності (рис. 1.10) [23], які в більшості випадків пов'язані з присутністю кристалічній ґратці декількох типів домішок, а також їхньою взаємодією при відпалі зразків або інших фізичних взаємодіях.

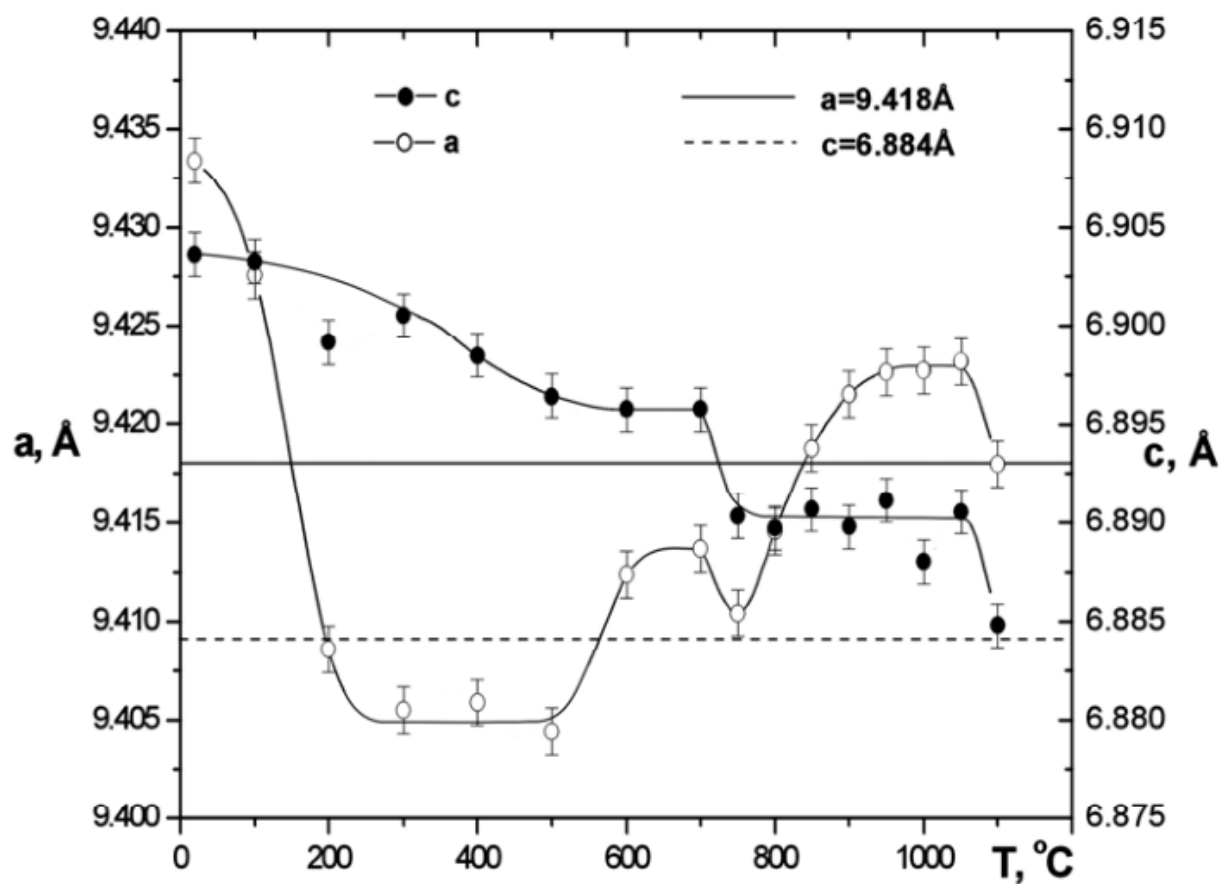


Рис. 1.10. Залежність параметрів ґратки ГА синтезованих у водних розчинах при високих температурах [23].

## РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРЕМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

### 2.1. МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Зразки ГА, які використовувалися в даній роботі були синтезовані методом осадження з водних розчинів відповідно до наступної хімічної реакції:



Синтез проводяться шляхом додавання у розчин  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  розчину  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  крапельним способом упродовж години з ретельним перемішуванням реагуючої суміші упродовж всього синтезу. Синтези проводили при кімнатній (20, 24°C) та підвищеній (80, 96°C) температурах. Співвідношення між реагентами хімічної реакції обирали таким чином щоб отримати ГА із стехіометричним співвідношенням  $\text{Ca/P} = 1,67$ . Рівень pH розчину підтримували на рівні 10 за допомогою  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Отриманий осад очищали від домішок шляхом промивання у дистильованій воді з подальшим центригуванням для відділення води від наночастинок.

Осад після очищення від домішок сушили при 50°C в атмосфері повітря 72 години. Від отриманих зразків знімали рентгенограми на рентгенівському дифрактометрі Bruker Advanced 8 (Німеччина) у мідному випромінюванні (параметри роботи високовольтного трансформатора:  $U = 40$  кВ,  $I = 30$  мА) в інтервалі кутів дифракції  $2\theta$ : 20 - 90°, шаг сканування: 0,5°/хв. Якісний рентгенівський фазовий аналіз на отриманих зразках проводили шляхом порівняння отриманих рентгенограм із рентгенограмами порошкових стандартів дифракції, які присутні у бази даних JCPDS PDF [24].

Для побудови концентраційної залежності параметри кристалічної ґратки а структури гідроксилапатиту від вмісту карбонатних іонів кристалічній ґратці використовували експериментальні дані отримані в роботі

LeGeros [20]. Використовувалася лінійна інтерполяція яка описується параметричним рівнянням прямої:

$$y(x)=kx+b \quad (2.2)$$

де  $k$  - тангенс кута нахилу прямої лінії,  $b$  - точка перетину прямої з вертикальною віссю. Визначення параметрів прямої лінії використовувалися методом підгонки (Curve Fitting) з використанням комп'ютерної програми OriginPro [25]. Аналогічний алгоритм був також застосований для експериментальних даних наведених у роботах Feki [26] та інш. Для визначення параметрів ґратки ГА використовувалася програма Windicvol06, яка входить пакет програм FullProf Suite [27]. Для розрахунків використовувалися дані про тип кристалічної структури, кількість дифракційних ліній за якими розраховуються параметри, довжина хвилі рентгенівського випромінювання, кути дифракції, які відповідають дифракційним максимуму на рентгенограмах досліджених зразків, абсолютна похибка визначені положення дифракційних максимумів у значеннях  $2\theta$  (EPS), а також мінімальне значення критерію якості індексування рентгенограми (FOM) (рис. 2.1).

Input parameters for DICVOL

\* TITLE: Ha

\* NUMBER OF LINES USED: 13

\* SPACING DATA TYPE:

☐ 1: Theta bragg in degrees

☒ 2: 2-theta angle in degrees

☐ 3: d-spacing in angstroms

☐ 4: Q specified in Q-units as E+04/d\*\*2

\* TESTED CRYSTAL SYMMETRY:

☐ cubic ☐ tetragonal ☒ hexagonal ☐ orthorhombic ☐ monoclinic ☐ triclinic

\* UNIT CELL LIMITS:

Amax (E): 25 Bmax (E): 25 Cmax (E): 25 BEmax (°): 125

BEmax (°): 125

VOLmin (E): 0 VOLmax (E): 2500

\* EXPERIMENTAL PARAMETERS:

Wavelength (E): 1.54178 Mol. weight (g): 0 Density (g/cm3): 0 Density error: 0

\* DICVOL PARAMETERS:

Data absolute error (EPS): 0.08 Lower figure of merit (FOM): 10

Max. number of impurity lines (eg 3 or -3): 0

☐ A priori search of zero\_shift

☒ Zero shift refinement

☐ DICVOL06 option

OK Cancel

Рис.2.1. Похідні параметри рентгенограми для розрахунків параметрів кристалічної ґратки у ГА.

Для порівняння отриманих результатів щодо концентрації карбонатних домішок у кристалічній графіті ГА проводили термогравіметричні та мас-спектрометричні дослідження. Термогравіметрія проводилася на зразках з використанням дериватографа (Q-DERIVATOGRAPH, Hungary). В якості стандарту використовували кераміку ГА відпалену при температурі 1200°C упродовж години. Від експериментальних зразків виконували термогравіметричні дослідження в інтервалі температур від кімнатної до 1000°C зі швидкістю нагріву 3° в хвилину.

Мас-спектрометрія досліджених зразків виконувались з використанням мас-спектрометра MX-7304 динамічного типу з діапазоном сканування масових чисел 1-100. Для досліджень зразки ГА поміщували у муфельну піч і нагрівали від кімнатної температури до 1000°C зі швидкістю нагріву 5° в хвилину. Газоподібні продукти розкладу домішок потрапляли в систему напуску мас-спектрометру, після чого направлялися у іонізатор з подальшим направленням на мас-аналізатор. Робочий тиску камери мас-спектрометру становив  $10^{-4}$  Па. На спектрах вимірювалась інтенсивність виділення газоподібних продуктів при нагріванні в залежності від масового числа при певній температурі. Отримані результати порівнювались між собою, та значеннями отриманими із концентраційної залежності параметрів ґратки ГА від наявності домішок.

## 2.2. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

На рис. 2.2 приведено рентгенограми досліджених зразків отриманих після синтезу при температурах 20, 24 80 та 96°C.

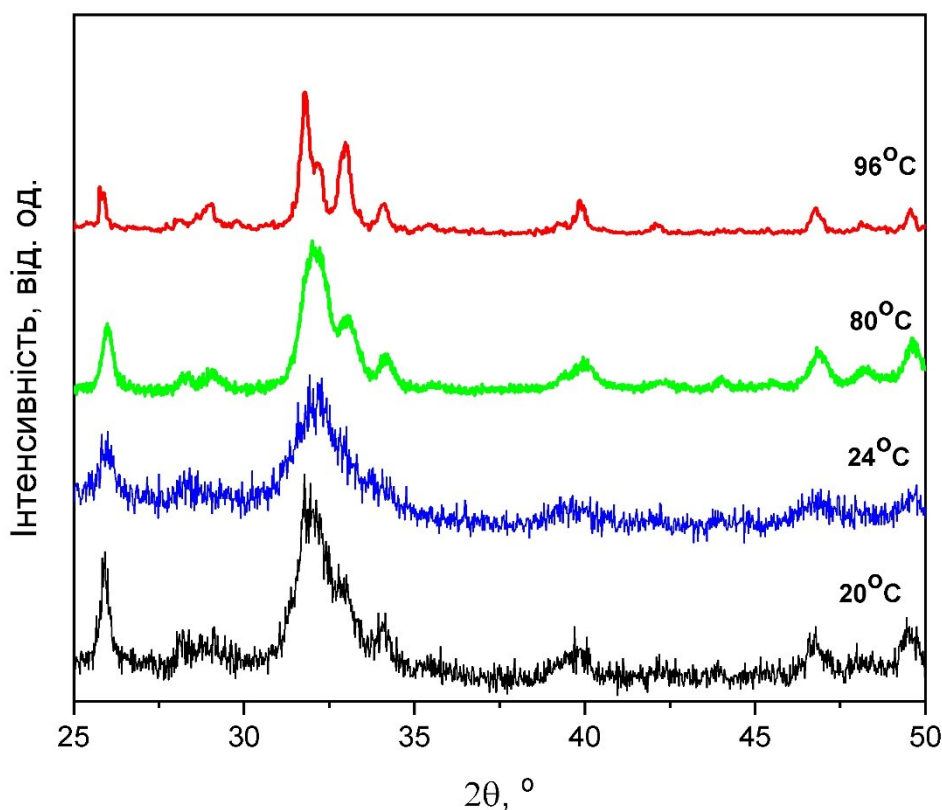


Рис. 2.2. Рентгенограми досліджених зразків отриманих після синтезу при температурах 20, 24, 80 та 96°C.

На них видно, що експериментальні зразки являють собою нанокристалічний продукт через те що їхні дифракційні лінії поширені в інтервалі кутів дифракції  $2\theta$ : 30-35°, що є характерною ознакою нанокристалічних апатитів. Для визначення фазового складу, зразкі були відпалені при температурі 1150° С впродовж години в атмосфері повітря. Рентгенограми відпалених зразків (рис. 2.3) показали на рентгенограмах присутність однієї фази гідроксилапатиту.

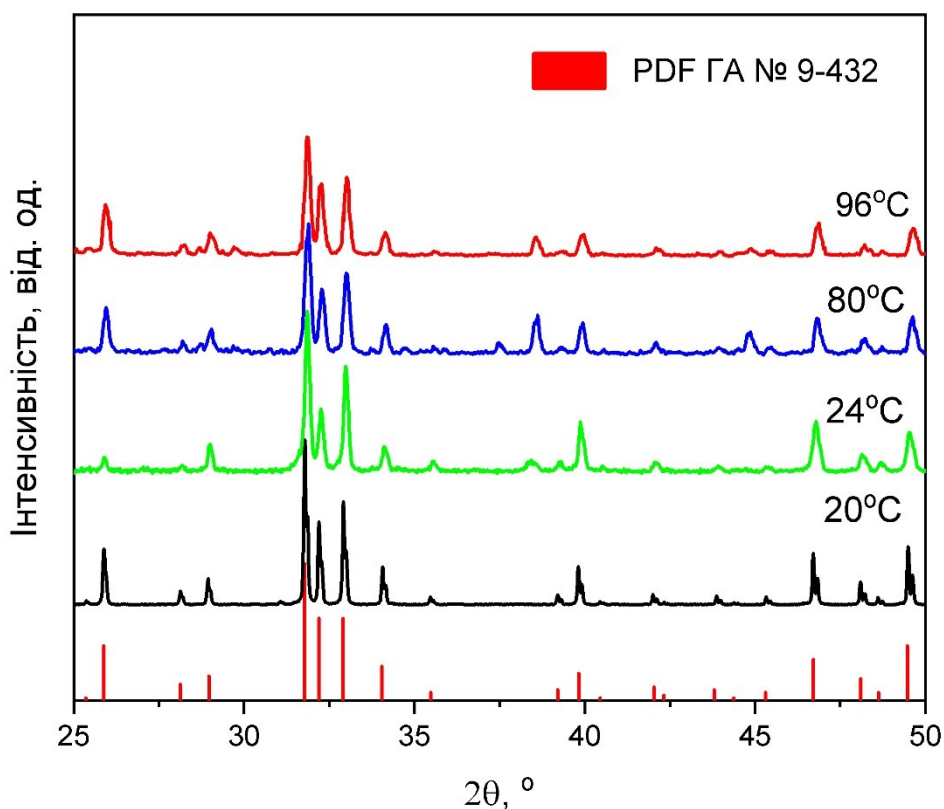


Рис. 2.3. Рентгенівський фазовий аналіз досліджених зразків після відпалу при температурі 1100° С упродовж однієї години.

Це свідчить про те що експериментальні зразки є стехіометричними і однофазними за складом. На рис 2.4а приведено концентраційна залежність параметру кристалічної ґратки  $a$  від вмісту карбонатних домішок кристалічній ґрації ГА, отриманих за експериментальними даними приведеними у роботі [20].

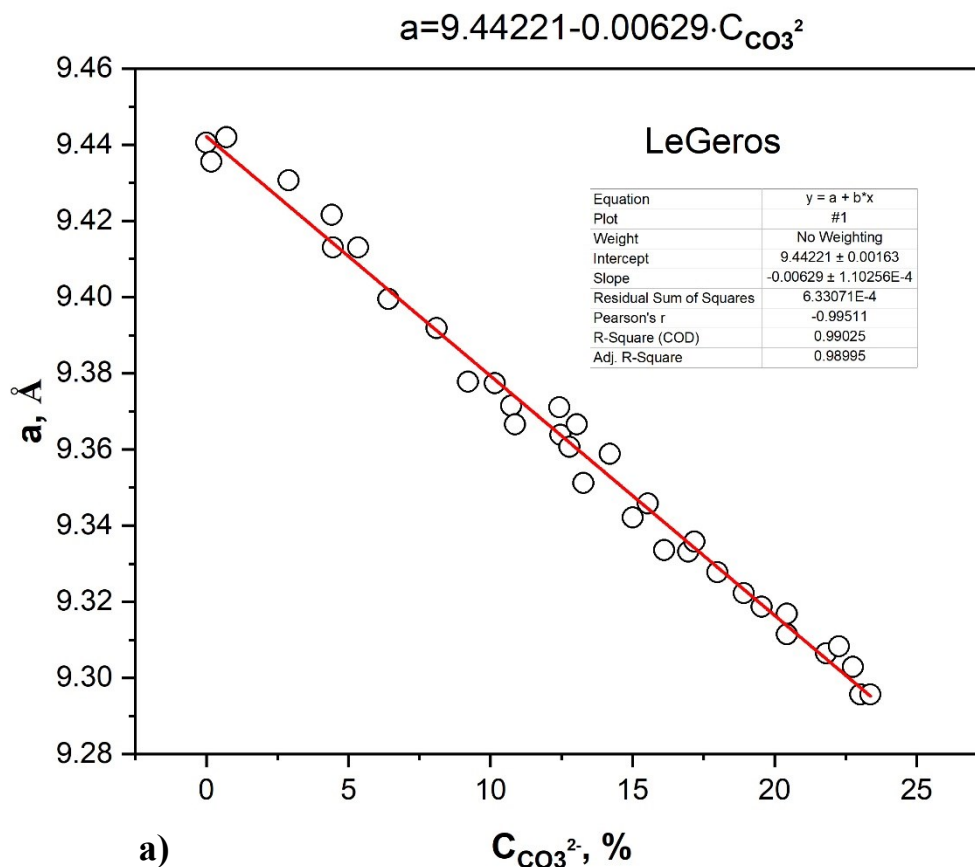
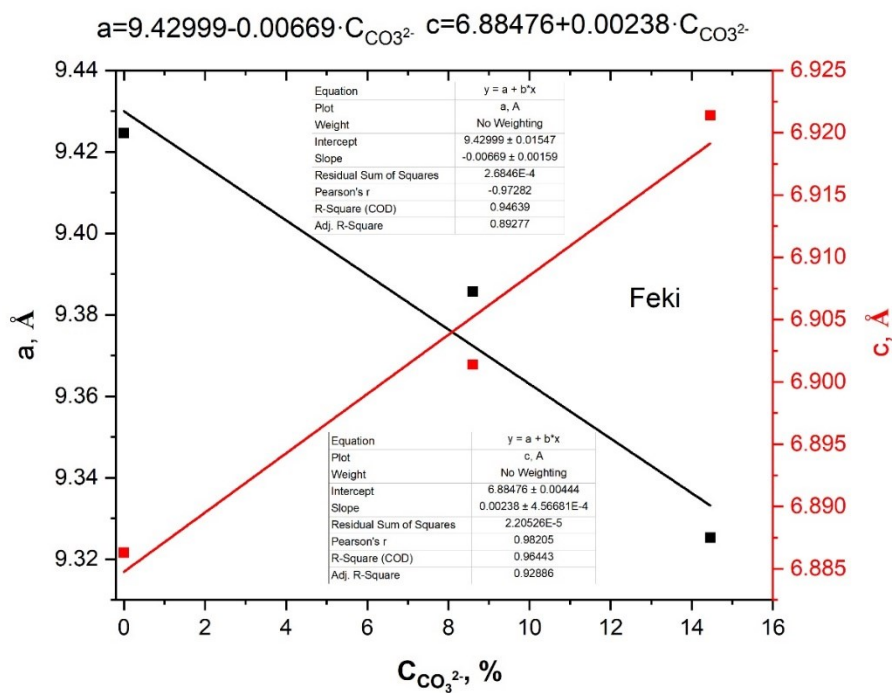
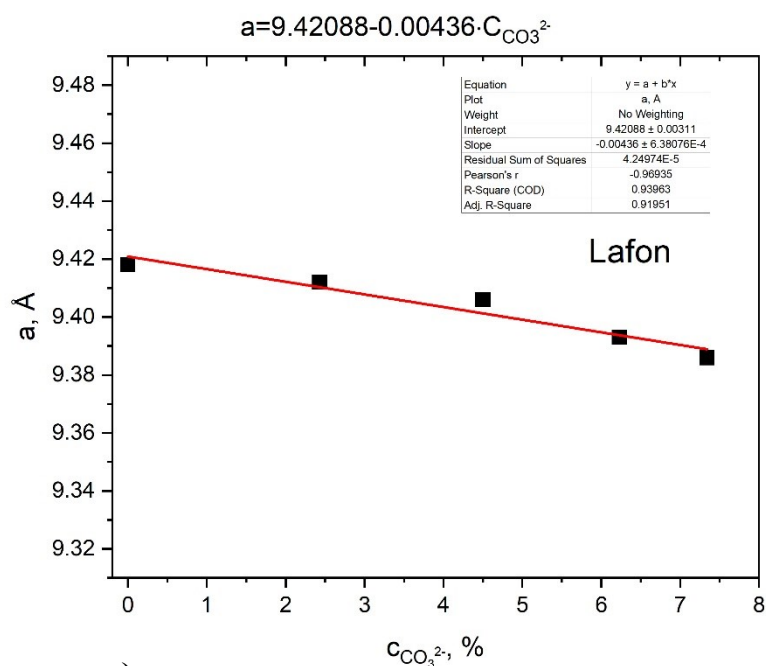


Рис. 2.4а. Залежність параметру кристалічної ґратки  $a$  від вмісту карбонатних домішок кристалічній ґрації ГА, отриманих за експериментальними даними приведеними у роботі [20].

Вона дуже добре інтерполюється прямою лінією використовуючи співвідношення (9). Відповідні параметри отримані для даної системи складають:  $k=0,00629$ ,  $b=9,44221$ . Були також отримані аналогічні залежності для експериментальних даних отриманих в роботах Feki [26], Lafon [28] (Рис. 2.4б, в).



б)



в)

Рис. 2.4б, в. Залежність параметру кристалічної ґратки  $a$  від вмісту карбонатних домішок кристалічній ґрації ГА, отриманих за експериментальними даними приведеними у роботах [26,28].

Аналізуючи літературні дані, можна зробити висновок що найбільш важливим є вплив домішок на параметр кристалічної ґратки  $a$ . Це пов'язано з особливістю будови кристалічної ґратки ГА і тим що параметр  $a$  приблизно в

півтора рази перевищує значення параметра ґратки  $c$  (для стехіометричного ГА без домішок:  $a=9.418\text{\AA}$ ,  $c=6.884\text{\AA}$  [19]). Крім того, добре відомо, що найбільшим вміст домішок відповідає присутності карбонатних іонів кристалічній решітці ГА [19]. Присутність у досліджених зразках карбонатний домішок була експериментально підтверджена в термогравіметричних (рис. 2.5) та мас-спектрометричних (рис. 2.6) дослідженнях експериментальних зразків.

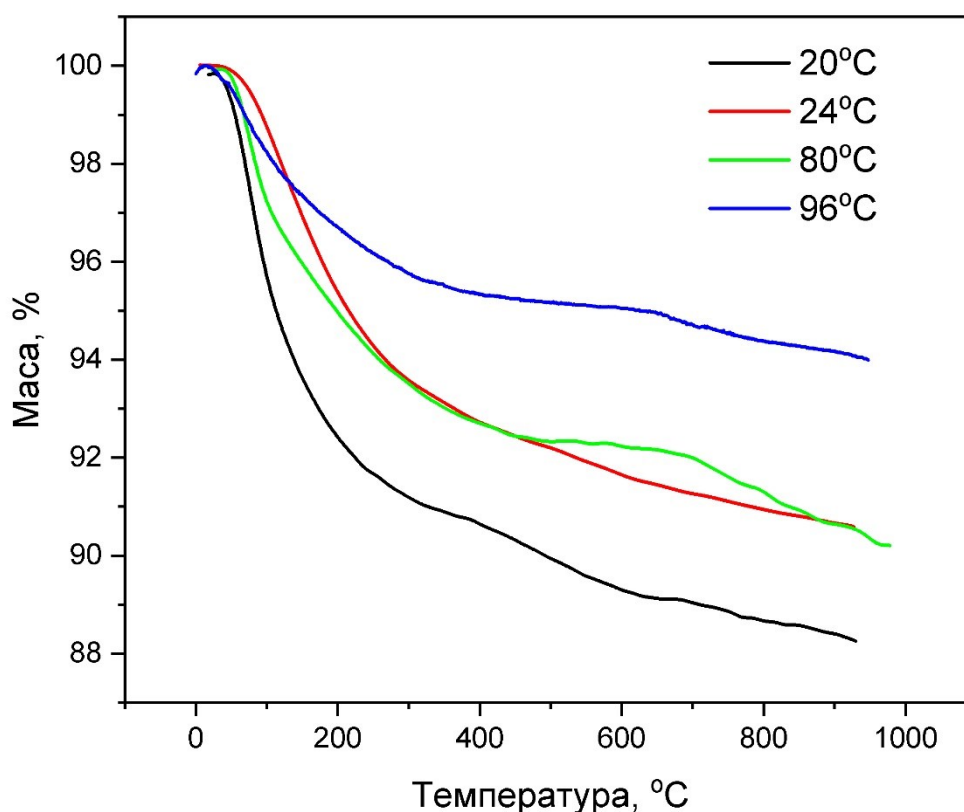


Рис. 2.5. Термогравіметричні криві втрати маси зразків синтезованих при різних температурах.

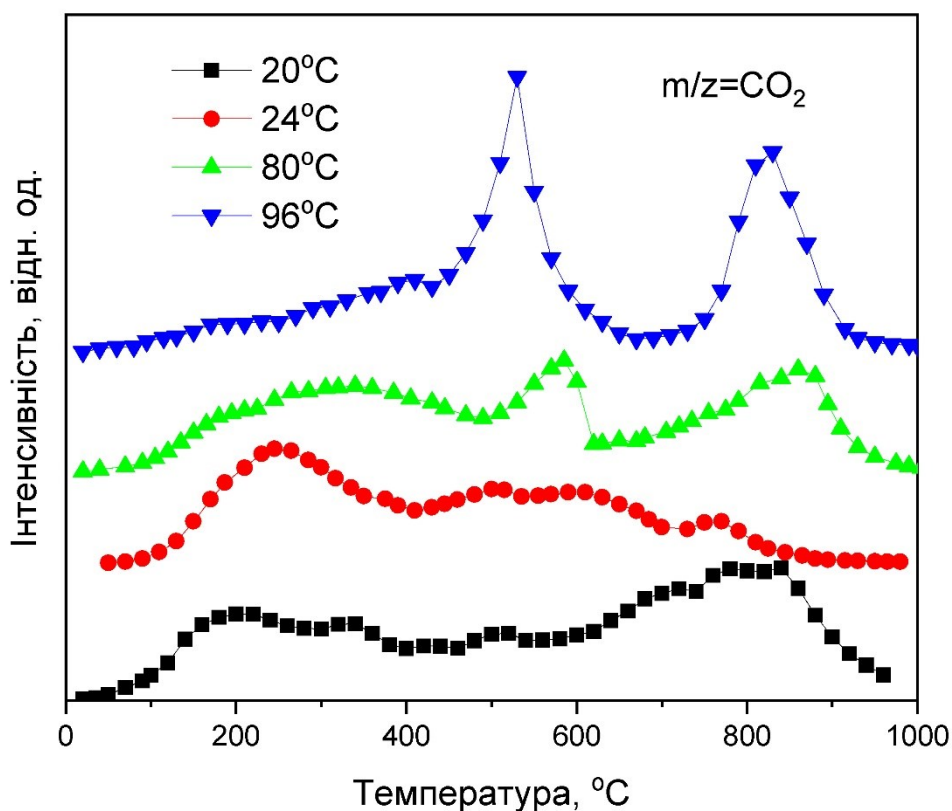


Рис. 2.6. Масс-спектрометрія газоподібних продуктів, які виділяються при нагрівання зразків.

За результатами експериментальних досліджень термогравіметрії та мас-спектрометрії (рис. 2.5) та (рис. 2.6) було визначено що концентрація карбонатів у зразках становить: 0.5 та 0.4 ваг. % (для зразків синтезованих при 20 та 24°C) та 1,06, 1,01 ваг. % (для зразків синтезованих при 80 та 96°C). Результати щодо визначення концентрації домішок карбоната у досліджених зразках згідно градувальним кривим (Рис. 2.4а-в) наведено у таблиці 2.3.

Таблиця. 2.3.

Вміст карбонатних домішок у кристалічній грації гідроксилапатиту визначений за допомогою експериментальних методів досліджень та за градувальними графіками.

| Зразок                                         | a, Å   | c, Å  | CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , %<br>за даними ТГ<br>та масс-<br>спектрометрії | CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , %<br>за даними<br>параметрів<br>гратки ГА                                                                 |
|------------------------------------------------|--------|-------|--------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| ГА, синтез<br>при 96°C,<br>відпал при<br>700°C | 9.4136 | 6.896 | 1.1                                                                            | 4.54 (LeGeros)<br>(Lafon)<br>2.45 (Feki)<br>1.33 (Modifed<br>Legeros)                                                                     |
| ГА, синтез<br>при 80°C,<br>відпал при<br>700°C | 9.424  | 6.888 | 1.06                                                                           | 2.78 (LeGeros)<br>(Lafon)<br>0.896 (Feki)<br>(Modifed<br>Legeros)                                                                         |
| ГА, синтез<br>при 20°C,<br>відпал при<br>700°C | 9.433  | 6.892 | 0.5                                                                            | 1.36 (LeGeros)<br>(Lafon)<br>(Feki)<br>(Modifed<br>Legeros)<br>0.2, 1.01(AB<br>substitution)                                              |
| ГА, синтез<br>при 24°C,<br>відпал при<br>700°C | 9.401  | 6.868 | 0.4                                                                            | 5.6 (LeGeros)<br>4.43 (Lafon)<br>4.32 (Feki)<br>(Modifed<br>Legeros)<br>5.05, 1.01<br>(AB substitution)<br>0.381(I Komang<br>Januariyasa) |

Результати показують задовільну кореляцію. Розходження результатів може бути пояснено присутністю кристалічній грації ГА домішок різного типу, а також їхньої взаємодії між собою.

## ВИСНОВКИ

1. Показано, що у зразках гідроксилапатиту синтезованих при 20, 24, 80 та 96°C присутні карбонатні домішки у концентрації 0,4-1,1 ваг. %
2. Вперше показано можливість використання концентраційної залежності параметру кристалічної ґратки а від вмісту карбонатних домішок кристалічній ґрації ГА для отримання концентрації іонів карбонату у досліджених зразках.
3. Відхилення від лінійної залежності параметри кристалічної ґратки ГА ймовірно пов'язаний із наявністю декількох типів домішок в кристалічній ґрації ГА, а також динамікою їх взаємодії.
4. Використана методика дозволяє проводити експрес-аналіз щодо визначення кількості домішок кристалічної ґратки гідроксилапатиту, а також інших фосфатів кальцію.

## ЛІТЕРАТУРА

1. W. F. de Jong, La Substance Minérale Dans les Os, Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas, 1926, 45, 445-448.
2. M. Mehmel, 21 Über die Struktur des Apatits. I. Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials, 1930, 75, 323.
3. S. Náráy-Szabo, The structure of apatite (CaF) Ca<sub>4</sub> (PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, Zeitschrift für Kristallographie, 1930, 75, 387.
4. A. S. Posner, A. Perloff and A. F. Diorio, Refinement of the hydroxyapatite structure, Acta Crystallogr. 11 (1958) 308.
5. M. I. Kay, R. A. Young and A. S. Posner, Crystal structure of hydroxyapatite, Nature 204 (1964) 1050.
6. E. D. Eanes and A. S. Posner, in "Biological Calcification-Cellular and Molecular Aspects", edited by H. Schrärer (North Holland, Amsterdam, 1970) p. 2.
7. A. Ascenzia, E. Bonucci, P. Generali, A. Ripamonti and N. Roveri, Orientation of apatite in single osteon samples as studied by pole figures, Calcif. Tissue Int. 29 (1979) 101-105.
8. P. E. Mackie and R. A. Young, Location of Nd dopant in fluorapatite, Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>F: Nd J. Appl. Crystallogr. 6 (1973) 26-31.
9. R. A. Young, Implications of atomic substitutions and other structural details in apatites, J. Dent. Res. 53 (1974) 193.
10. R. A. Young, W. Van Der Lugt and J. C. Elliot, Mechanism for Fluorine Inhibition of Diffusion in Hydroxyapatite, Nature 223 (1969) 729-730.
11. J. C. Elliot, G. Bonet and J. C. Trombe, Space group and lattice constants of Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>CO<sub>3</sub>, J. Appl. Crystallogr. 13(6) (1980) 618-621.
12. V. K. Pecharsky, P. Y. Zavalij, Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials, Springer US, 2009, 744.

13. R. E. Dinnebier, S. J. L. Billinge, A. Le Bail, I. Madsen, L. M. D. Cranswick, Powder Diffraction: Theory and Practice, Royal Society of Chemistry, 2008, 605.
14. B. D. Cullity, S. R. Stock, Elements of X-Ray Diffraction, Pearson Education Limited, 2014, 654.
15. D. Louër, A. Boulfif, Indexing with the successive dichotomy method, DICVOL04, Z. Kristallogr. Suppl. 23 (2006) 225-230.
16. P.-E. Werner, L. Eriksson and M. Westdahl, TREOR, a semi-exhaustive trial-and-error powder indexing program for all symmetries. J. Appl. Cryst. (1985). 18, 367-370.
17. P. M. DE Wolff, A Simplified Criterion for the Reliability of a Powder Pattern Indexing, J. Appl. Cryst. (1968). 1, 108.
18. Narasaraaju, T.S.B., Phebe, D.E. Some physico-chemical aspects of hydroxylapatite. J. Mater. Sci. 31, 1–21 (1996).
19. I. Cacciotti, Cationic and Anionic Substitutions in Hydroxyapatite in “Handbook of Bioceramics and Biocomposites”, Springer Cham, 2020, 1980 p.
20. R. Z. LeGeros, Effect of Carbonate on the Lattice Parameters of Apatite, Nature 206, 403–404 (1965).
21. R. Z. LeGeros, O R Trautz, E Klein, J. P. LeGeros, Two types of carbonate substitution in the apatite structure, Experientia 1969; 25(1):5-7.
22. G. Bonel, Contribution a l'etude de la carbonation des apatites. I. Synthese et etude des proprietes physicochimiques des apatites carbonatees du type A, Ann. Chim. 1972 7, 65-88.
23. Z. Z. Zyman, D. V. Rokhmistrov, V. I. Glushko, I. G. Ivanov, Thermal impurity reactions and structural changes in slightly carbonated hydroxyapatite, J Mater Sci: Mater Med (2009) 20: 1389–1399.
24. Kabekkodu, S. N., Dosen, A. & Blanton, T. N. (2024). Powder Diffr. 39, 47–59.

25. Origin(Pro), Version Number (e.g. "Version 2022"). OriginLab Corporation, Northampton, MA, USA.
26. H. E. Feki, J. M. Savariault, A. Ben Salah, Structure refinements by the Rietveld method of partially substituted hydroxyapatite:  $\text{Ca}_9\text{Na}_{0.5}(\text{PO}_4)_{4.5}(\text{CO}_3)_{1.5}(\text{OH})_2$ , Journal of Alloys and Compounds. 1999. 287, 114–120.
27. J. Rodriguez-Carvajal, Recent Developments of the Program FULLPROF, in Commission on Powder Diffraction (IUCr), Physica B. (1993), 192, 55.
28. Jean-Philippe Lafon, Synthèse, stabilité thermique et frittage d'hydroxyapatites carbonatées, These Pour obtenir le grade de Docteur de l'université de Limoges, Université de Limoges, 2004.