

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

Фізичний факультет
Кафедра фізики твердого тіла

«Допущено до захисту»
Зав. кафедри твердого тіла
проф. Зиман З.З. _____
«__» червня 2024 р.

Оцінка «_____»
Голова ЕК

«__» червня 2024 р.

Чумак Олена Олександрівна

**Дослідження ступеня кристалічності аморфокристалічних зразків
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 2024

АНОТАЦІЯ

Чумак О. О. Дослідження ступеня кристалічності аморфокристалічних зразків гідроксилапатиту. – Рукопис

Дипломна робота на здобуття освітнього ступеня «Бакалавр» за спеціальністю 104 – «фізика та астрономія». - Харків: ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2024.- 38 с. - Табл. 8, Іл. 15.

Під час роботи було проведено дослідження ступеня кристалічності аморфокристалічних зразків гідроксилапатиту. Ці дослідження враховують різні умови синтезу фосфатів кальцію. Проведення рентгеноструктурного дослідження і визначення відношення площ аморфного гало до площ дифракційних ліній кристалічних фаз, розраховано ступінь кристалічності. Після проведення експериментів і аналізу даних можна зробити такі висновки:

1. Ступінь кристалічності не має лінійної залежності від тривалості синтезу.
2. Ступінь кристалічності збільшується при очищенні матеріалу від домішок і відпалі при температурі 80°C.

Було виявлено, що данні дослідження можуть бути застосовані для установки залежності ступеня кристалічності кальцій-фосфатних матеріалів із тривалістю проведення синтезу і умов його проведення.

Ключові слова: гідроксилапатит, рентгенограми, площа, температура, синтез, ступінь кристалічності.

ABSTRACT

Chumak O.O. Study of the degree of crystallinity of amorphous hydroxyapatite samples. - Manuscript. Bachelor's thesis in the field of 104 - "Physics and Astronomy". - Kharkiv: V.N. Karazin Kharkiv National University, 2024. - 38 p. - Tab. 8. Fig.15.

During the work, a study of the degree of crystallinity of amorphous crystalline samples of hydroxyapatite was carried out. These studies take into account different conditions for the synthesis of calcium phosphates. Carrying out an X-ray structural study and determining the ratio of the area of the amorphous halo to the area of the diffraction lines of the crystalline phase, the degree of crystallinity was calculated. After experiments and data analysis, the following conclusions can be regarding:

1. The degree of crystallinity does not have a linear dependence on the duration of synthesis.
2. The degree of crystallinity increases when the material is cleaned of impurities and annealed at a temperature of 80°C.

It was shown that the research data can be applied to establish the degree of crystallinity of calcium-phosphate materials with the duration of the synthesis and the conditions of its implementation.

Key words: hydroxyapatite, X-ray pattern, area, temperature, synthesis, degree of crystallinity.

ЗМІСТ

ВСТУП	
РОЗДІЛ 1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД	
1.1 Синтез гідроксиапатиту різними методами	
1.1.1 Сухий метод.....	
1.1.2 Мокрий метод синтезу.....	
1.1.3 Високотемпературні методи... ..	
1.2 Дослідження ступеня кристалічності.....	
1.3 Рентгенографічне визначення ступеня кристалічності целюлози	
1.4. Використання програмного забезпечення. Робота в програмі Fityk.	
РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРЕМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА.....	
2.1. Матеріали та методи досліджень.....	
2.2. Результати та обговорення.....	
ВИСНОВКИ.....	
ЛІТЕРАТУРА	

ВСТУП

Гідроксиапатит (ГА), синтетичний фосфат кальцію, широко використовується у медичній практиці в якості біоматеріалу. Він являє мінеральну складову кісток людини та тварин, та формується у біологічних системах при температурах тіла у фізіологічних розчинах. Синтетичні аналоги ГА отримують в лабораторіях за схожих умов.

Чисельні дослідження процесів кристалізації у розчинах переконливо демонструють формування на ранніх етапах аморфної сполуки- аморфного фосфату кальцію (АФК), який є стабільним деякий час після початку синтезу.

Актуальною проблемою медичного матеріалознавства є визначення ступеня кристалічності отриманих зразків ГА після синтезу. Це співвідношення впливає фізико-хімічні властивості кісток та відповідає за пластичність твердих тканин людини та тварин. Співвідношення аморфної та кристалічних частин по фосфатів кальцію виконують за допомогою калориметричних, спектроскопічних та рентгенографічних досліджень.

Метою дипломної роботи дослідження співвідношення кристалічності у зразках ГА отриманих осадження із водних розчинів методами рентгеноструктурного аналізу.

РОЗДІЛ 1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

1.1 Синтез гідроксиапатиту різними методами

1.1.1 Сухий метод

Синтез ГА сухим методом можна поділити на два різні методи, а саме твердофазний і механохімічний методи. При сухому способі хімічні речовини-попередники (кальцій і фосфат), які знаходяться в сухому вигляді, змішують для синтезу ГА. За даними дослідників [1] сухі методи не вимагають точних і контрольованих умов. Це робить їх придатними для масового виробництва порошків. [1]

Твердофазний метод

Реакцію твердого тіла визначають як реакцію розкладання змішаних твердих реагентів шляхом їх нагрівання для отримання нових твердих речовин і газів. [2] Простим вважається твердофазний метод в якому продукти реакції, які містять кальцій і фосфат, подрібнюють і прожарюють для отримання ГА. [3] Механізм цього методу полягає в твердій дифузії іона з хімічними продуктами реакції (кальцію та фосфату) з подальшим високотемпературним процесом [3] для ініціювання реакції. Виявилось, що за допомогою цієї твердофазної техніки продукти реакції які містять кальцій (CaO) і фосфат (P₂O₅) хімічно поєднуються, утворюючи гексагональну структуру ГА. [4]

Картина рентгенівської дифракції (XRD) підтверджує, що більша частина піку зразка відповідає монетиту (CaPO₃(OH)) і кальцій дефіцитному ГА (Ca₉(HPO₄)(PO₄)₅OH). З цього можна сказати, що за допомогою цього твердофазного методу наявно багато фаз фосфату кальцію. Більш того, завдяки малій дифузії іонів під час реакції твердого тіла, механохімічний метод, який може покращити кінетичні характеристики, використовувався як альтернатива до цього методу. [1]

Твердотільний метод синтезу ГА

Method	Ca/P source	Result
Solid state	CaO, P ₂ O ₅ β-TCP, Ca(OH) ₂ CaCO ₃ , CaHPO ₄ CaCO ₃ , NH ₄ H ₂ PO ₄	<ul style="list-style-type: none"> • Monelite and calcium deficient HAp • HAp (Chemical ratio 3:2 and 3:3 at 1000 °C) • HAp (1300 °C) • 91.23% HAp, 5.27% TCP, 3.50% CaO (1250 °C for 2 h sintering)

Механохімічний метод

Механохімічний метод, який використовує стиснення, зсув або тертя через шліфування та подрібнення, щоб викликати хімічну речовину перетворення. [5] Зазвичай в механохімічних методах використовують кульові або планетарні млини з певними швидкостями або частотами. Сильне ударне стиснення [6] та підвищення локальної температури [7] під час механохімічної реакції сприяє хімічній реакції та посилює процес дифузії. [8] Щоб позбутися впливу повітря та вологості, механохімічний методом зазвичай проводиться в герметичній посудині, виготовленій з таких матеріалів, як нержавіюча сталь, агат, цирконій тощо. [5] Що механохімічна техніка виробляє чітко визначені структуру порівняно з твердофазним методом, який виробляє неоднорідні частинки неправильної форми. Кілька змінних в механохімічному методі включають в себе швидкість, час подрібнення та масове співвідношення порошку та кульки.

Для синтезу ГА було використано декілька різних продуктів реакції з вмістом кальцію та фосфату. Більш тривала механічна активація призведе до утворення ГА. [8] Крім того, результат показує, що подовжений час фрезерування також буде слугувати для підвищення кристалічності та зменшення розміру частинок ГА. [8]

Механохімічний метод синтезу ГА

Method	Ca/P source	Result
Mechanochemical	Ca(OH) ₂ , CaF ₂ , P ₂ O ₅ Ca ₂ P ₂ O ₇ , CaCO ₃ CaHPO ₄ ·2H ₂ O, CaCO ₃ , CH ₄ N ₂ O CaHPO ₄ CaO	<ul style="list-style-type: none"> • Fluorapatite (6 h) with size range from 35 to 65 nm • HAp • Carbonated HAp (1 h) • Size: 50–150 nm in length and ~8 nm in width after milling for 24 h • HAp (>20–25 h) with size about 25 nm

1.1.2. Мокрий метод синтезу

Мокрий метод синтезу ГА відноситься до використання водного розчину під час синтезу. Деякі з мокрих методів зазвичай використовуються для екстракції ГА включають хімічне осадження, гідроліз та гідротермальні методи. Мокрі методи можуть контролювати морфологію та середній розмір порошку. Окрім цих переваг, мокрі методи також мають недоліки, один із яких це ГА, який демонструє низьку кристалічність через низькі температури обробки. [1]

Метод хімічного осадження

Метод хімічного осадження є одним із найпоширеніших методів дослідження, які використовуються для синтезу ГА. Цей метод широко використовується, оскільки велика кількість ГА може бути синтезована при не великій вартості.[10] Хімічний метод осадження зазвичай проходить в кілька етапів. Спочатку змішують реагенти, що містять кальцій і фосфат, наприклад гідроксид кальцію або кальцій нітрат як джерело Ca^{2+} і ортофосфорна кислота або як джерело діамоній гідрофосфату PO_4^{3-} , згідно з молярним співвідношенням ГА. Потім цю суміш доводять до конкретного рН, який зазвичай це лужний рН, і температурних діапазонів від кімнатної температури до температури кипіння води[9, 10]. Далі, розчин перемішують для цілей старіння, і, нарешті, осад промивають, фільтрують і сушать перед тим, як подрібнювати в порошкоподібну форму. [1]

Підсумовуючи, метод хімічного осадження потребує кількох важливих параметрів обробки для синтезу ГА. Перший, кількість використання продуктів хімічної реакції повинна бути встановлена відповідно до молярного співвідношення ГА. Незбалансоване молярне співвідношення в хімічному попереднику може призвести до утворення іншої сполуки. По-друге, рН суміші є важливим фактором, який впливає виробництво ГА. Більшість

досліджень вивчали оптимальне рН, який можна використовувати під час синтезу ГА. Кількість Са в осаді ГА [11] зменшується зі зниженням рН. Таким чином, кілька параметрів обробки необхідно вивчати, щоб максимізувати виробництво ГА.

Таблиця 3.

Синтез ГА методом хімічного осадження

Method	Ca/P source	Result
Chemical precipitation	Ca(OH) ₂ , H ₃ PO ₄	• HAp with spherical like shape and particle size in range of 0.2–1.6 μm
	Ca(OH) ₂ , H ₃ PO ₄	• Rod-like, with approximately 200 nm in lateral and 50 nm diameter.
	Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O, (NH ₄) ₂ HPO ₄	• Almost spherical, with particle size 8–20 nm diameter
	Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O, Na ₃ PO ₄	• Short nano-rod, with diameters 1.9–14.2 nm and lengths 4.0–36.9 nm

Гідротермальний метод

Гідротермальний метод можна визначити як реакцію у водних середовищах при тиску і температурі вище навколишнього середовища.[12] Гідротермальний процес відбувається в середовищі з високою температурою і тиском, наприклад, в автоклаві або посудині під тиском. Тиск і температура збільшують реакційну здатність і дію, конденсація створює хімічні зв'язки та утворює ядро, яке забезпечує виробництво відносно стехіометричного і високо кристалічного ГА. [13]

Аналізуючи роботи дослідників можна зробити висновки, за участі гідротермального метода може виробляти ГА з більш високою кристалічністю порівняно з методом хімічного осадження. Крім того, цей метод може синтезувати керований за розміром та морфологією порошок ГА шляхом додавання таких модифікаторів як СТАВ і EDTA.

Таблиця 4.

Гідротермальний метод синтезу ГА

Method	Ca/P source	Temperature (°C)	Result
Hydrothermal	CaCl ₂ , H ₃ PO ₄	100	• HAp with rod-like shape (80 nm length and 15 nm width)
	Ca(OH) ₂ , (NH ₄) ₃ PO ₄	200	• Irregular agglomerate shape (5–40 μm) of carbonated HAp
	CaCl ₂ , K ₂ HPO ₄	60–150	• Ca/P ratio: 1.86–2.08
	Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O, (NH ₄) ₂ HPO ₄	25–180	• HAp (120 °C) with rod-like shape (15–20 nm diameter and 60–75 nm length) • HAp (pH 10) with granule-like shape (30, 50, and 75 nm)

Гідроліз

Гідроліз є одним із мокрих методів, який найменше використовується для синтезу ГА. В основному, гідроліз визначається як іонізація води процес, який викликає дифузію іонів водню та гідроксиду. Таким чином, гідроліз фосфату кальцію може призвести до формування нестехіометричного ГА.

Таким чином, метод гідролізу зміг перетворити кальцієві та фосфатні продукти до високочистого ГА. Проте більшість методів гідролізу вимагають тривалої обробки для завершення трансформації ГА.

Таблиця 5.

Синтез ГА методом гідролізу

Method	Ca/P source	Solvent	Result
Hydrolysis	α -TCP	<ul style="list-style-type: none">• Water• Water + ethanol• Water + 1-butanol• Water + 1-hexanol• Water + 1-octanol	<ul style="list-style-type: none">• HAp (24 h)• HAp + α-TCP• HAp (<72 h)• HAp (24 h)• HAp (<24 h)
	α -TCP	<ul style="list-style-type: none">• Water	<ul style="list-style-type: none">• HAp (48 h at 40 °C)• HAp (3 h at 100 °C)
	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	<ul style="list-style-type: none">• Propane diol (PD)• Ethylene glycol (EG)	<ul style="list-style-type: none">• HAp• HAp
	DCCPD	<ul style="list-style-type: none">• NaOH + alcohol + (CTAB)	<ul style="list-style-type: none">• HAp

1.1.3. Високотемпературні методи

ГА також можна синтезувати за допомогою високотемпературного методу де для розкладання матеріалів використовується висока температура. Високотемпературний метод складається з декількох методів, а саме спалювання і піролізу. Зазвичай у методах синтезу ГА рідко використовувалися методи спалювання та піролізу для синтезу ГА. Це тому, що він погано контролює параметр обробки та виробництво вторинних заповнювачів. [1]

Самозаймання

Технологія самозаймання використовує швидкі екзотермічні та самопідтримувані окисно-відновні реакції між окислювачем і органічним паливом у водній фазі. Реакція починається з нагрівання суміші при низькій температурі перед різким підвищенням температури. Останнім етапом цього

процесу є швидке охолодження, яке викликає зародження, а також запобігає подальшому росту частинок. [1]

Таблиця 6.

Синтез ГА методом самозаймання

Method	Ca/P source	Fuels	Combustion temperature (°C)	Result
Combustion	Ca(NO ₃) ₂ , (NH ₄) ₂ HPO ₄	Citric acid, succinic acids	185–425	<ul style="list-style-type: none"> • Ca/P ratio: 1.67 • TCP (major) in mixture of fuel • Single fuel results in carbonated HAp. • HAp (major) and β-TCP (minor)
	Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O, (NH ₄) ₂ HPO ₄	Urea	500	<ul style="list-style-type: none"> • HAp (ignition temperature of 500 °C at a pH of 7.4 with 30 min) • Small nanorods with smooth edges of diameter 5 ± 2 nm and length ≥ 17 nm • HAp and CaO phases • Rectangular
	Ca(C ₂ H ₃ O ₂) ₂ , (NH ₄) ₂ HPO ₄	Urea	500	
	Ca(NO ₃) ₂ , NH ₄ H ₂ PO ₄ , Ca(OH) ₂	Urea	500	

Метод піролізу

Техніка піролізу передбачає розпилення продукту реакції речовини в гарячу зону електропечі.[13] Садат Шоджаї та ін. [1] заявили, що продукти піролізу використовувалися для подальшої обробки за для досягнення висококристалічного продукту. У порівнянні з методом спалювання не потрібно змішувати паливо з реагентами, як в піролізному синтезі, і процес може бути легко збільшеним для безперервного виробництва частинок ГА. Це слід зазначити, що метод піролізу також можна класифікувати в широкій категорії, загальновідомій як аерозольні методи (або газофазні методи), в яких перетворення газу в частинки або рідини в частинки відбуваються в процесі розкладання аерозолю.

Метод піролізу або іноді відомий як «розпилювальний піроліз», передбачає розпилення розчинів продуктів реакції у полум'я або гарячу зону електропечі з використанням ультразвукового генератора. Потім відбувається реакція утворених парів і газів при високих температурах для отримання кінцевого порошку, як правило, в неагреговану та агреговану форму [14]. Висока температура призводить до повного випаровування крапель продукту з подальшим шляхом зародження та росту наночастинок у газовій фазі.

Синтез ГА методом піролізу

Method	Ca/P source	Result
Pyrolysis	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ <ul style="list-style-type: none"> • $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, HNO_3 • $\text{Ca}(\text{OH})_2$, H_3PO_4 • $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$, $(\text{CH}_3)_3\text{PO}_4$ 	<ul style="list-style-type: none"> • Hollow sphere with size 1–4 μm • HAp • HAp • HAp, β-$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ • Irregular and flat shape smaller than 10 μm (913 K) • Irregular and flat shape smaller than 40 μm (1013 K) • HAp β-$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ • HAp, CaCO_3

1.2 Дослідження ступеня кристалічності.

Структура аналогів ГА була розширена вивчали різними хімічними та фізичними методами. Зокрема, кристалічність, тобто розмір кристалів і досконалість, апатитів представляють великий медичний інтерес, оскільки менші, більш недосконалі кристали, піддані розчиненню, можуть впливати на ступінь втрати кісткової маси при остеопорозі та інші метаболічні захворювання кісток.

Традиційно рентгенівська дифракція є методом для визначення розміру кристалів апатиту. Метод, хоча і прямий, але не може бути застосований до мікроскопічних зразків з швидкою просторовою зміною структури мінералу наприклад, зразки біологічних тканин.

Навпаки, структурна інформація, що стосується мінерал апатит в макроскопічному, а також мікроскопічному вигляді, можна легко отримати за допомогою ІЧ-спектроскопії.

Терміне та Познер (1966) розробили ІЧ метод визначити відсоток кристалічності апатиту мінералів, заснований на змінах фосфатного режиму ν_4 . Інші проводили аналізи фосфатів кальцію щоб визначити молекулярні види, що сприяють характерні фосфатні смуги.

Методи дослідження

FT-IR спектроскопія. Спектри FT-IR записували за допомогою SIRIUS 100 спектрофотометр, оснащений мікроскопом Bach-Shearer FT-IR та детектором

Mercury Cadmium-Telluride. Регулярно було 400 інтерферограм зібраних, зашнурованих, аподізованих із трикутною функцією та швидкою трансформацією Фур'є для отримання спектрів з роздільною здатністю 4 cm^{-1} з даними кодується кожні 2 cm^{-1} .

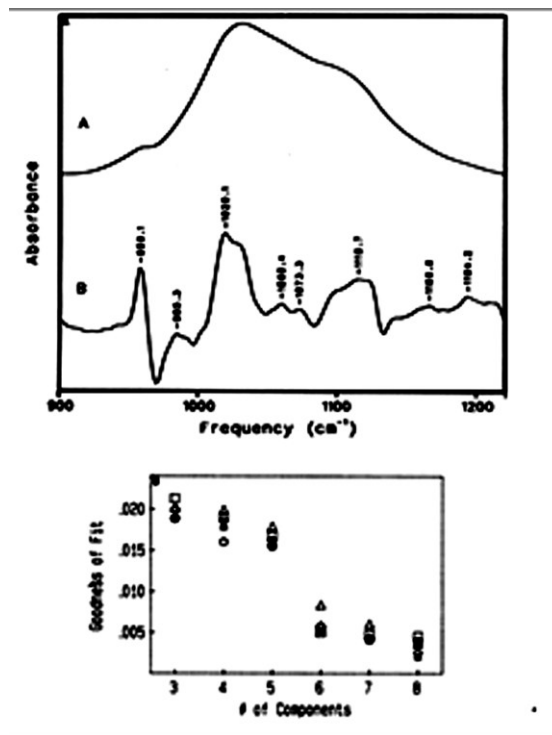
Рентгенівська дифракція. Будова апатитів була підтверджена ширококутна рентгенівська дифракція з використанням $\text{Cu K-}\alpha$ випромінювання на Siemens автоматизований порошковий дифрактометр (Siemens-Allis Inc., Cherry Hill, NJ). Кристалічність оцінювали за розширенням лінії 002 відображення.

Розміри кристалів апатитів розраховували з рентгенівської дифракційної лінії дані про ширину. Ширина на половині висоти відображення 002, β_{002} обернено пропорційна довжині кристаліту вздовж елементарної комірки с напрямку, який у цьому випадку називається «довжиною осі с». Досліджується, наступним чином

$$D = \frac{0.9 \lambda}{\beta_{(002)} \cos \theta} \quad (1)$$

де D – розмір кристала (\AA); λ – довжина хвилі падіння рентгенівського випромінювання $1,54 \text{ \AA}$; β_{002} – ширина на половині висоти відображення 002; θ – кут падіння рентгенівського випромінювання на площину (002) ($25,85^\circ$).

ІЧ-діапазон $900\text{-}1200 \text{ cm}^{-1}$ містить фосфат симетричне та антисиметричне коливання розтягування, ν_1 та ν_3 , відповідно якісна підгонка для п'яти окремих зразків показано на рис. 1. У кожному випадку, параметр відповідності (GOF) за методом найменших квадратів алгоритму (нормованого середньоквадратичного відхилення), було визначено як функцію кількості смуг, використаних для підгонки. У всіх випадках покращення GOF різко зменшується з додаванням а сьомий компонент; це було очевидним (і послідовним результати для більш ніж 100 наборів даних були отримані за допомогою цього критерію) що шість смуг були необхідними та достатніми для точного уявлення собою контура слабокристалічних апатитів.



2

Рис. 1. (А) Типовий спектр FT-IR низькокристалічного гідроксиапатиту, фосфатна область ν_1 , ν_3 . Спектр другої похідної (В) показує щонайменше чотири основні компоненти. (В) Придатність проти кількість компонентів, що використовуються в аналізі відповідності кривої, поганокристалічні карбонатзаміщені апатити. Коло, 90 хв у розчині; квадрат, 3 год; зірочка, 24 год; алмаз, 72 год; трикутник, 3 тиж.

Для оцінки розроблено спектроскопічний метод кристалічність мінералів гідроксиапатиту. Спостережувані зміни в спектральній області $900\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$, які відображають дозрівання кристалів ГА кількісно визначено за допомогою аналізу підгонки кривої найменших квадратів. Шість необхідних компонентів, щоб отримати задовільну відповідність для вивчення малокристалічних апатитів (125-190 Å), тоді як сім або вісім компонентів були потрібні для підгонки спектрів добре кристалізованого апатиту (розміром $200\text{-}450\text{ Å}$). Продемонстровані розбіжності між двома компонентами контуру ν_1, ν_3 та розмір кристала можуть бути використані у поганокристалічних мінералів апатиту для віднесення смуг фосфат-іонів. Відсоткова площа компонента В з центром біля 1060 cm^{-1} , як було показано, зменшується в міру довжини осі c апатиту збільшився зі 135 до 195 Å. Оскільки компонент В є найбільший для мінералу

апатиту з найменшим розміром кристала, цей елемент контуру, ймовірно, походить від а неупорядкована фосфатна фаза, не розташована в середовищі кристалічної лінії.

Спектроскопічний метод визначення розміру кристалу аналогів ГА є цінним для умов експерименту, коли експерименти з рентгенівської дифракції неможливо виконувати. Зазначається, що два методи забезпечують точно такий же тип молекулярної інформації.

Однак дані FT-IR з біологічних зразків узгоджується з раніше оприлюдненим визначенням розміру кристалітів для порівнянних зразків.

Таким чином, ІЧ-спектроскопія та рентгенівська дифракція підходить для визначення розмірів кристалів понад 100 Å, а також цей метод слід використовувати коли необхідно отримати максимальний обсяг структурної інформації. Коли рентгенівська дифракція апатитів не може бути проведена як є у випадку з тонкими, кальцинованими, просторово неоднорідними зрізами тканини, або у випадку погано кристалічних речовин, розроблений тут метод є цінним для оцінка кристалічності фаз ГА.

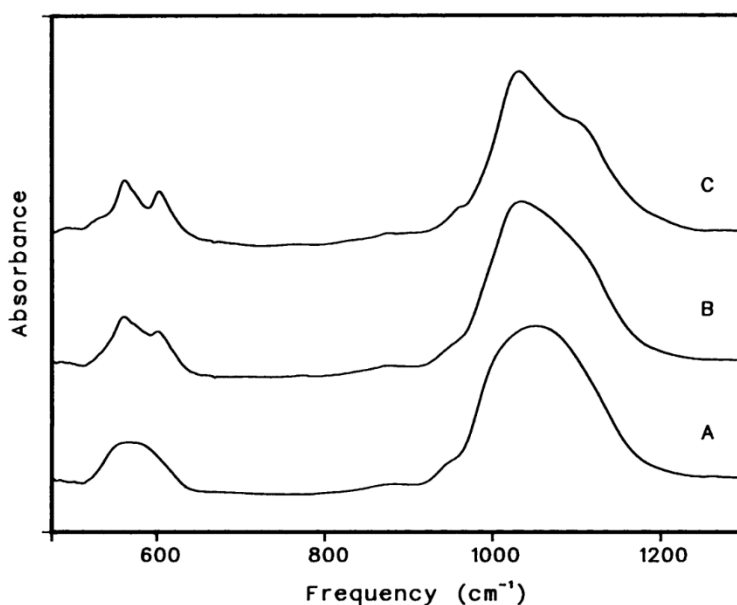


Рис. 2. Спектри FT-IR, що показує опосередковане розчином автокаталітичне перетворення АФК у погано кристалічний ГА. А: АКФ; В: ГА, у розчині 90 хв; С: ГА, 24 години дуюма рішення. З часом область фосфату ν_3 (900-1200 cm^{-1})

змінюється від широкої смуги, як у АФК, до більш вузької смуги з високим значенням K . Ділянка ν_4 ($500-700 \text{ см}^{-1}$) розсмоктується на дві різні вершини.

1.3 Рентгенографічне визначення ступеня кристалічності целюлози.

За останні роки було досягнуто значного прогресу у визначенні такої важливої структурної характеристики полімерів як ступінь кристалічності X_c . Цьому сприяли дві обставини: введення стандартного аморфного розсіювання профілів Vonk [15, 16] та комп'ютеризованих розрахункових процедур [17-19], пов'язаних з поділом кривої розсіювання на компоненти, розрахунок інтегральних інтенсивностей розсіювання та введення поправок. Дуже спірним моментом у всіх запропонованих методах оцінки ступеня кристалічності є малювання кривої «аморфного» розсіювання під кривою реальної інтенсивності. Сенс цієї операції полягає в знаходженні відношення інтенсивності розсіювання досліджуваного зразка I_{exp} до інтенсивності стандартного профілю першого аморфного розсіяння в областях і точках апроксимації:

$$\frac{I_{exp}(2\theta)}{I_{exp}(2\theta)} = c(2\theta) \quad (2)$$

В інтервалі між точками апроксимації $c(2\theta)$ визначається лінійною інтерполяцією із заданим інтервалом $\delta(2\theta)$, що дає змогу отримати значення інтенсивності аморфного розсіювання $I_a(2\theta)$ в таких інтервалах:

$$I_\delta(2\theta) = c(2\theta) I_{st}(2\theta) \quad (3)$$

Складність виділення аморфного профілю целюлози змусила низку науковців оцінити інтенсивність аморфного розсіяння в окремих точках кривої, вільних від суперпозиції розсіювання кристалітів [22, 23].

Наразі немає надійних критеріїв відбору цих точок; більш того, в обох цих дослідженнях вони розглядають тільки одну кристалічну модифікацію

целюлози - целюлоза I. Було відзначено [23], що придатність цих ділянок ($2\theta = 10^\circ$ і $2\theta = 32^\circ$, $\text{CuK}\alpha$) для однозначного представлення аморфного розсіювання не було продемонстровано експериментально, оскільки значне розширення кристалічних рефлексів через паракристалічні порушення призводить до їх суперпозиції на суто аморфне розсіювання і внесок аморфного розсіювання занадто високий.

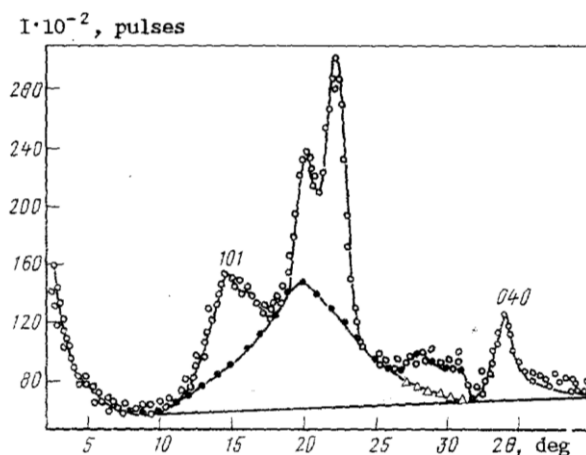


Рис. 3. Дифрактограма целюлози I з виділеною аморфною частиною розсіювання: O) крива загального розсіювання; •) розсіювання по аморфній частині; Δ) ділянка кривої аморфного розсіювання регенований із таблиці розсіювання за аморфним стандартом згідно з [25].

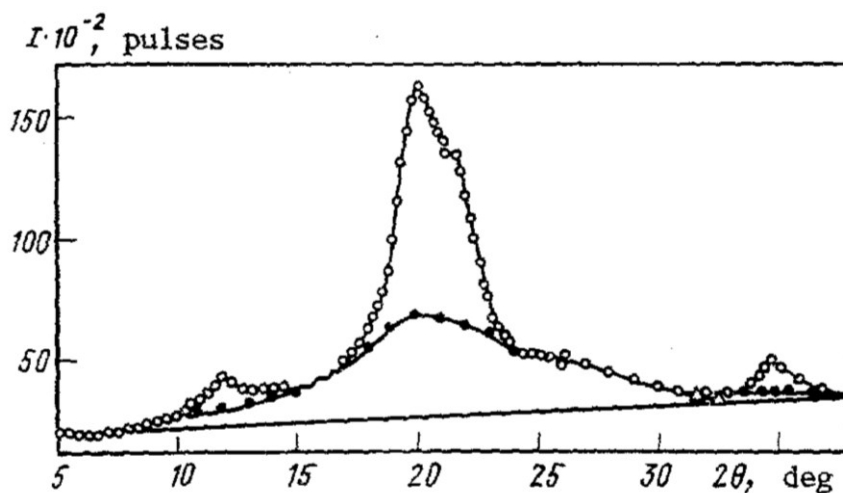


Рис. 4. Дифрактограма целюлози II з вбудованою аморфною частиною розсіювання: O) сумарна крива; •) розсіювання по аморфній частині; Δ) ділянка кривої аморфного розсіювання відповідно зі стандартною кривою з [25].

Спроба врахувати паракристалічність без «включення» аморфного профілю за допомогою якості кристалічності в двох різних діапазонах інтегрування на кривій розсіювання [24] також призвели до значень ступеня кристалічності, які були майже на 20% нижчими.

Слід вказати на роботу, що з'явилася відносно недавно [25], в якій була зроблена спроба отримати «аморфний еталон» для целюлози та профіль розсіювання рентгенівського випромінювання за цим еталоном. Хоча ця робота безсумнівно це крок вперед у проблемі визначення ступеня кристалічності целюлози, тим не менш, він не позбавлений двох значущих дефектів:

- кутовий діапазон, в якому є ненульове значення розсіювання за стандартом з боку великих кутів обмежена $2\theta = 32^\circ$ (CuK_α);
- крива симетрична, має один дифузний максимум при $2\theta = 20^\circ$, і не має особливостей в області $2\theta = 28-31^\circ$.

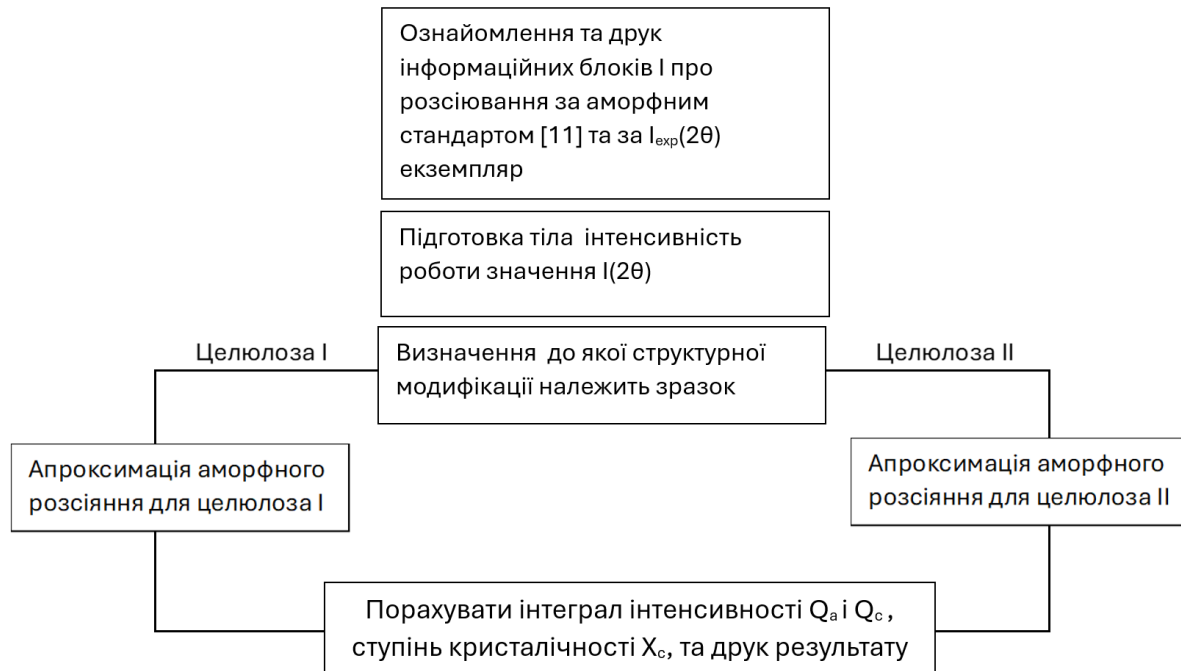


Рис. 5. Схема функціонального блоку програми для розрахунку ступеня кристалічності целюлози.

Спроба практичного використання цього стандарту розсіювання показала, що в реальних препаратах з целюлозою II структура аморфного розсіювання тягнеться за межу $2\theta = 32^\circ$, а випадок целюлози I має особливість («плато») в області $2\theta = 28-31^\circ$, що ставить під сумнів також вибір симетричної форми для профілю розсіювання за стандарт [26].

Не існує універсального алгоритму для визначення кристалічності целюлози, яка може бути використана для будь-яких її кристалічних модифікацій або принаймні для целюлоз I і II.

З порівняння профілю розсіювання на аморфному стандарті з реальною дифрактограмою (рис. 3) випливає, що структура аморфного стандарту неминує не збігається, з отриманою тривалим подрібненням деревної целюлози [25]. Зі структурою аморфних областей у звичайній неподрібненій целюлозі. Коли стандартна крива включена в дійсну дифракційної кривої, малокутовий максимум в області $2\theta = 27-32^\circ$ («плато») слід віднести до розсіювання на кристалітах, що явно не так. Щоб підтвердити цю ідею, ми можемо висунути той факт, що інтенсивність розсіювання в області "плато" було використано для розробки процедури визначення кристалічності, як і "аморфне розсіювання", на інтенсивність якого наявність текстури в зразку не впливає [23]. Крім того, неможливо присвоїти індекси Міллера такому розмиттю кристалічний максимум, який узгоджується з ґраткою целюлози I. На дифрактограмі регенерату d целюлози таке плато є відсутнє (рис. 4). Слід припустити, що при переході целюлози в стан з іншою кристалічною структурою також відбувається зміна місця в його аморфній структурі, що призводить до зміни профілю його «аморфного розсіювання».

Запропонований далі алгоритм враховує ці обставини. Основні блоки алгоритму показані в Рис. 5. Підготовка масиву робочих значень інтенсивностей $I(2\theta)$ включає віднімання інструментального фону, переведення інтенсивностей в електронні одиниці, введення поправок на коефіцієнт поляризації та фактор Лоренца. У наступному блоці виконується перевірка кривої на її приналежність до однієї з двох кристалічних

модифікацій – целюлози I або целюлози II. Ця операція зводиться до визначення співвідношення інтенсивностей двох найсильніших рефлексів при $2\theta_1 = 22,5^\circ$ і $2\theta_2 = 20^\circ$:

$$K = \frac{I(22,5^\circ)}{I(20^\circ)} \quad (4)$$

У випадку, коли $K > 1$, у препараті присутня структурна модифікація целюлози I; коли $K < 1$, що з целюлози II. Відповідно, врахування аморфного розсіяння в цих двох випадках здійснюється по-різному. Перш за все на криву аморфного розсіювання накладаються два обмеження:

$$(2\theta)_a^{max} = (2\theta)_{st}^{max} \quad (5)$$

$$I_a(2\theta) \leq I(2\theta) \quad (6)$$

Умова (4) означає, що максимум на включеній кривій збігається з максимумом $I_a(2\theta)_{st}$ з [25] для обох модифікацій; умова (5) означає, що $I_a(2\theta)$ ніде не перевищує криву $I(2\theta)$, а лише торкається її в точках і областях наближення.

Для целюлози I визначили області наближення («стикування»): $\Delta_1(2\theta) = 6-8^\circ$ (стандартна крива з [25] використовувався) і $\Delta_2(2\theta) = 26-32^\circ$ (припускається, що $I_a(2\theta) = I(2\theta)$, включаючи «плато» в аморфну частину розсіювання). Точки апроксимації $2\theta_3 = 18-19^\circ$ (локальний мінімум в цій області кута); $2\theta_4 = 26^\circ$; при $2\theta \geq 32^\circ$, $I_a(2\theta) = 0$.

Для целюлози II визначено такі області апроксимації («з'єднання»): $\Delta_1(2\theta) = 6-7^\circ$; $\Delta_2(2\theta) = 24-33^\circ$;

$\Delta_3(2\theta) = 38-40^\circ$ ($I_a(2\theta) = I(2\theta)$). Точки апроксимації: $2\theta_3 = 15^\circ$ і $2\theta_4 = 24^\circ$. Область запису (2θ) – це: початок, 6° ; кінець, 40° (CuK_α випромінювання). Для обох проведено лінійну інтерполяцію коефіцієнтів апроксимації $s(2\theta)$. Модифікації в двох різних діапазонах кутів: целюлоза I: $8 - (18-19)^\circ$; і $(18-19) - 26^\circ$; для целюлози II: $7-15^\circ$ і $15-25^\circ$.

В області $38^\circ \geq 2\theta \geq 33^\circ$ $I_a(2\theta)$ — пряма лінія, яка сполучає крайні точки цього діапазону $I_a(38^\circ) = 0$. Таким чином, очевидними є наступні відмінності між інкорпорованою кривою та типовим профілем, запропонованим у [25]. Для целюлоза I, стандартна профільна крива використовується тільки в діапазоні

$2\theta=6-26^\circ$; то вона збігається з кривою $I(2\theta)$ до $2\theta = 32^\circ$, де вона повертається до нуля (включення «плато» та інтенсивності рефлексу 040 у обчислену частину даних). Для целюлоза II, використовується вся аморфна стандартна крива, але в області $2\theta=33-38^\circ$ аморфне розсіювання наближено ділянкою прямої. База для вибору точок і областей апроксимації аналогічна наведеній у [25]. Останній блок алгоритму пропонує обчислення інтегральних інтенсивностей розсіяння кристалітами Q_c та аморфними областями Q_a :

$$Q_a = \int_6^{40} I_a(2\theta)d(2\theta) \quad (7)$$

$$Q_c = \int_6^{40} [I(2\theta) - I_a(2\theta)]d(2\theta) \quad (8)$$

і значення ступеня кристалічності X_c .

Для обчислення X_c у дуже простому випадку можна використати формулу Метьюза [27]

$$X_c = \frac{Q_c}{Q_c - Q_a} \quad (9)$$

або, після побудови кореляційної діаграми Германса-Вайдингера, $(Q_c - Q_a)$ з рівняння:

$$X_c = \frac{Q_c}{Q_c + nQ_a} \quad (10)$$

де $n = Q_c/Q_a$; Q_c і Q_a – інтегральні інтенсивності в повністю кристалічному ($X_c = 1,0$) і повністю аморфному ($X_c = 0$) препаратах відповідно.

Для целюлози, у вибраному діапазоні 2θ кутів, значення $n \approx 1,02$, яке лише незначно відрізняється від 1, так щоб без втрати точності при визначенні X_c можна використовувати рівняння (8), що не потребує нормування (зменшення зразків, які підготовлені до єдиного значення об'єму розсіювання).

1.4 Використання програмного забезпечення. Робота в програмі Fityk.

Популярні методи аналізу порошкової структури, це процедури оптимізації, які служать для виведення набору параметрів, які забезпечують найкращу відповідність математичної функції до даних дифракції. Зазвичай підбирається математична модель даних шляхом мінімізації зваженої суми

квадратів залишків, використовуючи один із добре відомих повторюваних алгоритмів, таких як метод Левенберг–Марквардта.

Fityk може аналізувати різні типи надання експериментальних даних можливість кількісного визначення вибраних параметрів. Цей документ фокусується на використанні програмного забезпечення для аналізу даних порошкової дифракції. Крім того Fityk використовується в хроматографії, фотолюмінесценції та фотоелектронній спектроскопії, інфрачервоній та комбінаційній спектроскопії. Використання більш загальної програми забезпечує більшу гнучкість.

Основна ідея Fityk полягає в тому, щоб дозволити користувачеві створити модель функції, яка має бути підігнана до даних із таких компонентів, як дзвоноподібні функції, поліноми та інші види математичних функцій.

Fityk має два користувацькі інтерфейси: графічний та текстовий. Графічний інтерфейс користувача (ГІК) написаний за допомогою кросплатформенної бібліотеки wxWidgets. (рис. 6) На головній панелі відображаються дані (зеленим кольором), підігнана модель (жовта) і компонентна функція Гаусса (червона). Допоміжна панель нижче показана різниця між даними і моделлю. Введення тексту внизу вікна дозволяє використовувати міні-мовні команди Fityk. Параметри Функції компонентів можна перевірити та змінити на бічній панелі праворуч. Користувач взаємодіє з ГІК в спосіб, характерний для сучасних комп'ютерних програм і інтерфейс переводить дії користувача в текст – послідовність команд Fityk які виконуються рушієм у бібліотеці libfityk.

Інтерфейс командного рядка (ІКР) забезпечує спрощений доступ до функції програмного забезпечення. ІКР корисний для запуску сценаріїв і виконання автоматизованих завдань. Читання файлів експериментальних даних виконується бібліотекою xulib. Бібліотека може читати 14 форматів файлів, включаючи дев'ять форматів даних порошкової дифракції.

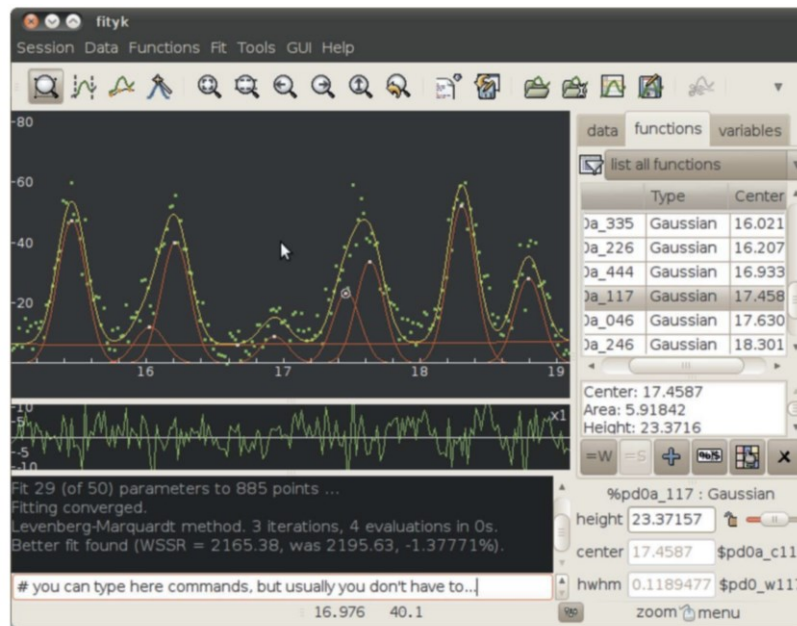


Рис 6. Скріншот графічного інтерфейсу користувача програми Fityk.

Обробка даних базується на аналізі та виконанні математичних виразів. Наприклад, команда $x = 4 * \pi * \sin(x / 2 * \pi / 180) / 1,5405$ перетворює координату x точкових даних відповідно до вказаної формули, перетворюючи дані в простір Q .

Деякі операції з даними мають спеціальну підтримку. Наприклад, це так можна вручну відняти фон даних у графічному інтерфейсі. Коли користувач натискає кнопку «Зняти фон», щоб завершити операцію, ГІК передає команду, напр. $y = y$ Сплайн (1.7, 7.4, 8.8, 4.5, 37.9, 3.1), до двигуна.

Визначається математична модель F , яка повинна бути підігнана до даних

$$F(x, a) = \sum_i f_i [x - z(x, a); a] \quad (11)$$

де a — вектор параметрів, які підлягають уточненню, f_i є складові функції, а z — так звана корекція x . Компоненти функції мають вбудований або визначений користувачем тип. Вбудовані типи включають функції, які зазвичай використовуються для моделювання дифракційних піків: Гауса, Лоренца, Фойгта, псевдо-Фойгта, Пірсон VII і роздвоєні версії цих функцій. Використовується корекція x для моделювання помилки вимірних значень x , наприклад помилки, спричинені інструментальний зсув нуля і зсув зразка.

Щоб спростити побудову моделі, libfityk надає простий алгоритм виявлення піку. Користувач вибирає тип і приблизне положення піку, який потрібно додати до моделі, і програма визначає початкові параметри піку функції.

Не стандартна форма піку

Якщо вбудованих функцій недостатньо, користувач може визначити нову функцію, надаючи її аналітичну форму. Хороший приклад такої функції для порошкової дифракції полягає в реалізації аналітичної функції, виведеної Пілашеком [28]. Ця функція описує фізичний профіль лінії за припущення, що немає деформації, зерна мають сферичну форму, а розміри зерен відповідають гамма-розподілу, який можна розглядати як наближення логарифмічного нормального розподілу, зазвичай прийнятого для розмірів зерен. Похідна лінія профілю має таку формулу:

$$\begin{aligned}
 \langle Lp(q; \langle R \rangle, \sigma) \rangle &= \frac{\langle R \rangle^3}{(2\pi)^{1/2} q^4 \sigma^6 (1 + q^2 \sigma^4 / \langle R \rangle^2)^{\langle R \rangle^2 / 2\sigma^2}} \\
 &\times \frac{1}{(\langle R \rangle^2 / \sigma^2 - 1)(\langle R \rangle^2 / \sigma^2 - 2)(\langle R \rangle^2 / \sigma^2 - 3)} \\
 &\times \left\{ 3 \left(1 + \frac{q^2 \sigma^4}{\langle R \rangle^2} \right)^{\langle R \rangle^2 / 2\sigma^2} \left[2 + \frac{q^2 \sigma^4}{\langle R \rangle^2} \left(\frac{\langle R \rangle^2}{\sigma^2} - 2 \right) \left(\frac{\langle R \rangle^2}{\sigma^2} - 3 \right) \right] \right. \\
 &- 6 \left(1 + \frac{q^2 \sigma^4}{\langle R \rangle^2} \right)^{3/2} \cos \left[\left(\frac{\langle R \rangle^2}{\sigma^2} - 3 \right) \arctan \left(\frac{q\sigma^2}{\langle R \rangle} \right) \right] \\
 &\left. - 6 \frac{q\sigma^2}{\langle R \rangle} \left(1 + \frac{q^2 \sigma^4}{\langle R \rangle^2} \right) \left(\frac{\langle R \rangle^2}{\sigma^2} - 3 \right) \sin \left[\left(\frac{\langle R \rangle^2}{\sigma^2} - 2 \right) \arctan \left(\frac{q\sigma^2}{\langle R \rangle} \right) \right] \right\} \quad (12)
 \end{aligned}$$

де q – вектор розсіювання, $\langle R \rangle$ – середній розмір зерна і σ – стандартне відхилення розміру зерна. У Fityk визначаємо цей тип функції за допомогою команди `define` [28].

```

$lambda = 1.54051 # definition of constant (Cu Ka1)
$a = ~4.36 # definition of variable (lattice parameter)

# add peak (111), $c111 is a peak position variable
$c111 = 360/pi * asin(sqrt(1^2+1^2+1^2) / $a / 2 * $lambda)
%p111 = guess Voigt center=$c111

# peak hkl=(220)
$c220 = 360/pi * asin(sqrt(2^2+2^2+0) / $a / 2 * $lambda)
%sic220 = guess Voigt center=$c220

fit # fit the data

```

Рис. 7. Мінімальний приклад методу Поллі у сценарії Fityk.

Уточнення Поллі

На рис. 7 показано невеликий варіант використання Fityk, який використовує дві функції Войгта для моделювання лінії (111) і (220) на дифракційній картині. Перші рядки створюють модель, що складається з двох піків Фойгта з положеннями, обмеженими довжиною хвилі і параметрами решітки. В останньому рядку модель підганяється до даних. Положення дифракційних ліній наведено як функції кубічного SiC параметр решітки і довжина хвилі випромінювання. Тильда перед значенням параметра решітки у другому рядку вказує, що це значення має бути уточненим. Інші параметри функцій Фойгта такими не є обмежені, а також точні. З моменту налаштування складної моделі шляхом написання вручну моделі на зразок це було складно, написали XRPD (рис. 8), яка дозволяє підготувати модель шляхом заповнення інформації про випромінювання, поправки, фази, присутні в зразку, функція обрана для моделювання відображень і обмежень на параметри. Готує модель для порошку візерунок. Кнопки зі значками замків поруч із параметрами решітки використовуються для того щоб вказати, чи потрібно уточнювати параметр чи ні. Положення відображень обмежені параметрами решітки та довжиною хвилі. Параметри ширини та форми піку можуть залежати від кута дифракції відповідно до загальноживаних формул. Інтенсивність кожного відображення уточнюється незалежно. За бажанням, якщо користувач надає позиції атомів в елементарній комірці, початкові інтенсивності розраховуються з використанням структурної інформації.

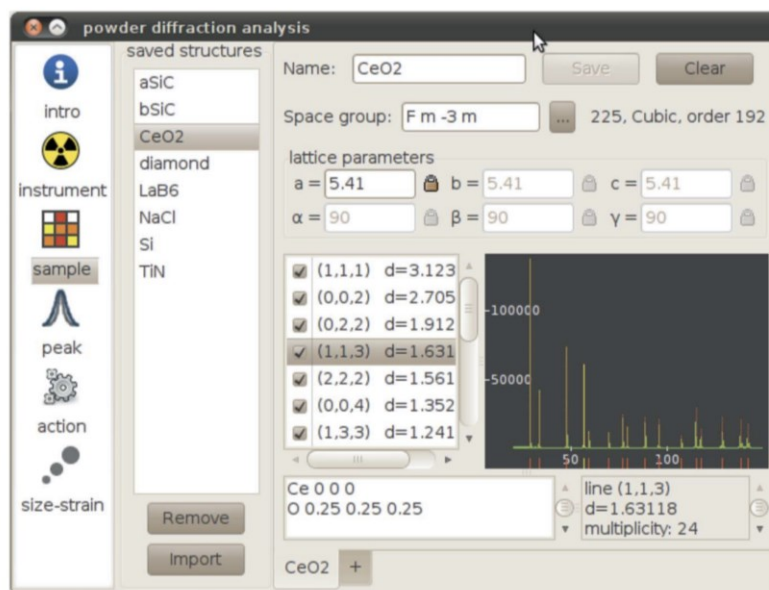
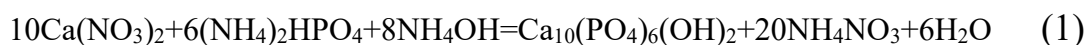


Рис. 8. Діалогове вікно програми Fitok, яке є частиною доповнення XRPD.

РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРЕМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

2.1. Матеріали та методи досліджень

ГА, який використовували в даному дослідженні синтезували шляхом осадження з водних розчинів відповідно до наступної реакції:



співвідношення реагентів хімічної реакції вибирали таким чином щоб отримати в результаті продукт із співвідношенням Ca/P=1.67. Синтез проводили при кімнатних температурах (18-25°C) упродовж 24 годин. В деяких експериментах температура та тривалість синтезу було збільшено до декількох діб та 80° С. Очищення зразків від домішок проводили шляхом промивання отриманого після синтезу продукту у дистильованій воді з подальшим центригуванням отриманого розчину. Отриманий внаслідок таких процедур продукт сушили при кімнатній температурі упродовж трьох діб.

Після цього його розтирали у ступці для отримання порошку. Від отриманих зразків знімали рентгенограми на дифрактометрі ДРОН-2 у мідному К α випромінюванні (прискорююча напруга 30 кВ, анодний струм 10 мА) в діапазоні кутів дифракції 2 θ : 5-90°. Обробку отриманих рентгенограм здійснювали за допомогою комп'ютерної програми Fityk [29]. Перевагами даної комп'ютерної програми є можливість визначення параметрів рентгенівських дифракційних ліній допомогою маніпулятора миш та оптимізація параметри вибраних математичних профілів для опису за допомогою метода Марквардта (Curve Fitting). Для опису профілів рентгенівських дифракційних ліній використовували математичну функцію: Войта [30]:

$$I = \frac{I_{\text{макс}} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-t^2}}{\left(\frac{\omega_L}{\omega_G}\right)^2 + \left(\frac{2\theta - 2\theta_{\text{макс}}}{\omega_G} - t\right)^2} dt}{\int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-t^2}}{\left(\frac{\omega_L}{\omega_G}\right)^2 + t^2} dt} \quad (13)$$

де $I_{\text{макс}}$ – Інтенсивність максимуму лінії, $2\theta_{\text{макс}}$ – положення максимуму лінії, ω_G – складова напівширини дифракційної лінії, яка апроксимується функцією Гауса, ω_L – складова напівширини дифракційної лінії, яка апроксимується функцією Лоренца. Для кожного дифракційного профіля визначалися його положення ($2\theta_{\text{макс}}$), інтенсивність яка відповідає максимуму ($I_{\text{макс}}$), ширина лінії на половині висоти (FWHM, ω), а також параметри профіля, які відповідають вибраній математичній моделі. Після визначення цих параметрів підраховувалася площа (S_i) під кожним профілем для аморфної фази та ліній кристалічних фаз.

Виділення аморфного профілю із кристалічних на основі аналізу літературних даних щодо положення інтенсивності аморфного гало яке є характерним для аморфного фосфату кальцію АФК)[31,32].

Ступінь кристалічності досліджуваних зразків визначали за співвідношенням [27]:

$$X_c = \frac{S_{\text{крст}}}{S_{\text{крст}} + S_{\text{аморфн}}} \quad (14)$$

2.2. Результати та обговорення

На рис. 9 показані рентгенограми зразків ГА, синтезованих у розчині впродовж 12 годин.

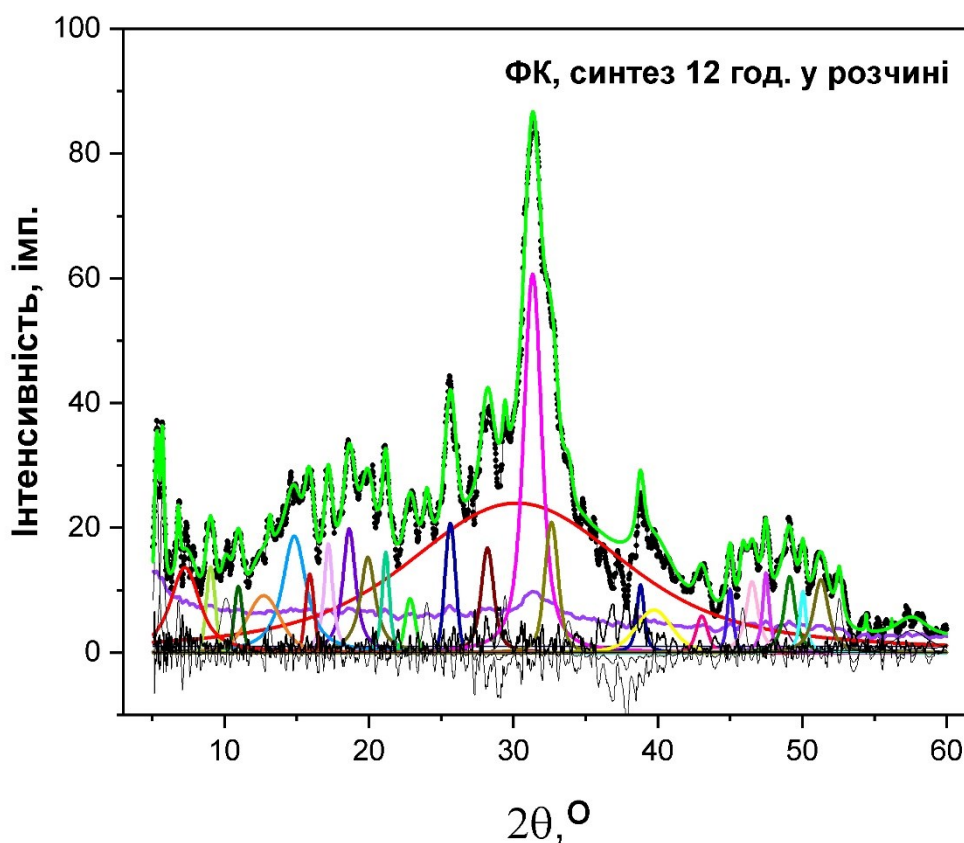


Рис. 9. Рентгенограми зразків ГА, синтезованих у розчині впродовж 12 годин.

Видно що профіль АФК значно відрізняється як за положенням так і за шириною дифракційних ліній, які характерні для апатитів. Збільшення часу синтезу до 22 (рис.10), 72 (рис.11), одного місяця (рис. 12) не змінює істотно картину розсіювання рентгенівських променів відповідних зразків. При цьому ступінь кристалічності лежить в інтервалі від 20 до 50% (табл.8). Збільшення температури синтезу до 80° С також не призводить до істотного збільшення кристалічності зразків (рис.13). Таку ж тенденцію демонструє дифракційний профіль від зразка, який очищували від домішок шляхом промивання та центригування (рис.14). В той же час, відпал отриманих зразків при

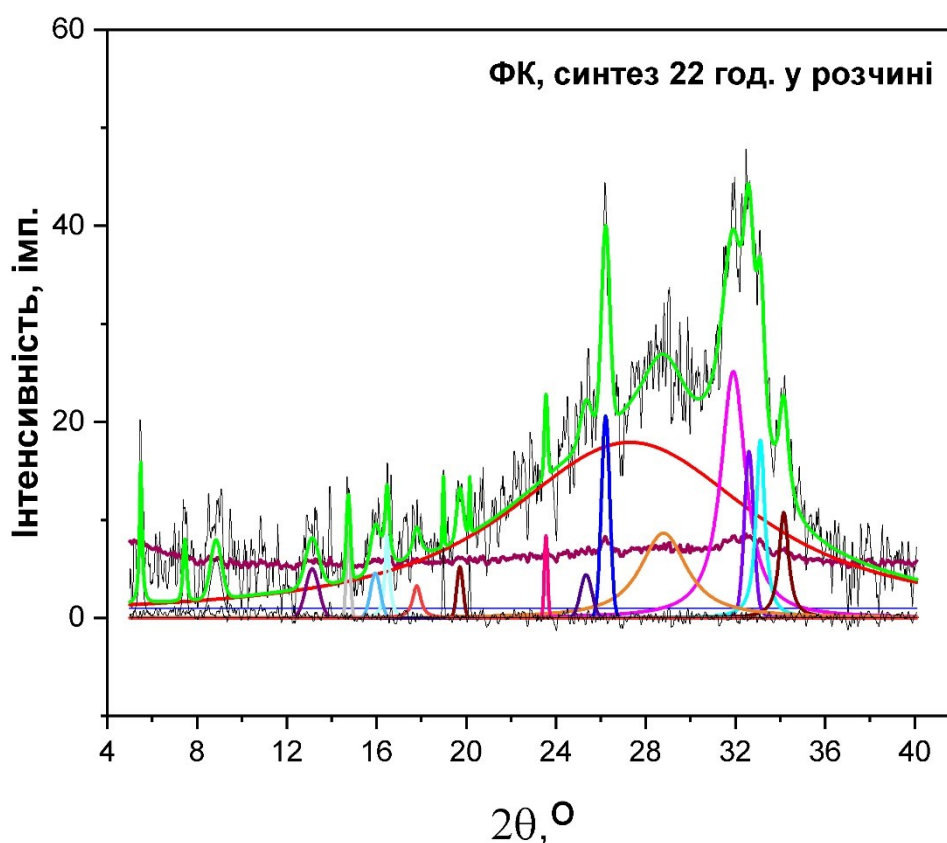


Рис. 10. Рентгенограми зразків ГА, синтезованих у розчині впродовж 22 годин.

температурі 80°C (рис.15) значно збільшує ступінь кристалічності до значень близько 73%.

Відповідно до даних приведених в літературі кристалізація фосфатів кальцію у розчинах при кімнатних температурах відбувається упродовж 24 годин. Проте може зберігатися у водних розчинах упродовж більш тривалого часу (декількох місяців). Крім того молекули води, які адсорбовані на поверхнях наночастинок ГА дають розсіяння який є характерним для аморфних сполук. Тому рентгенівські профілі отримані від зразків синтезованих у розчині навіть упродовж одного місяця містять профілі характерні для аморфної фази.

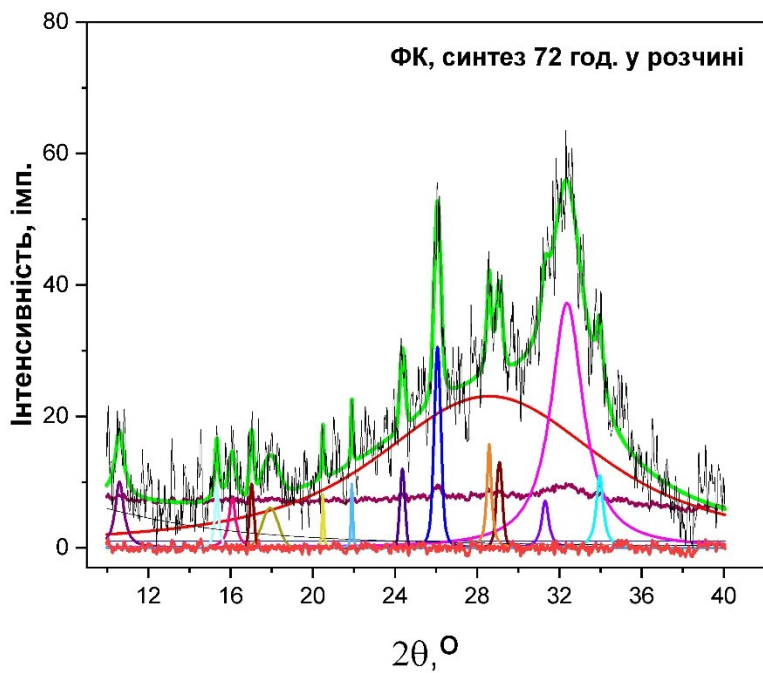


Рис. 11. Рентгенограми зразків ГА, синтезованих у розчині впродовж 72 годин.

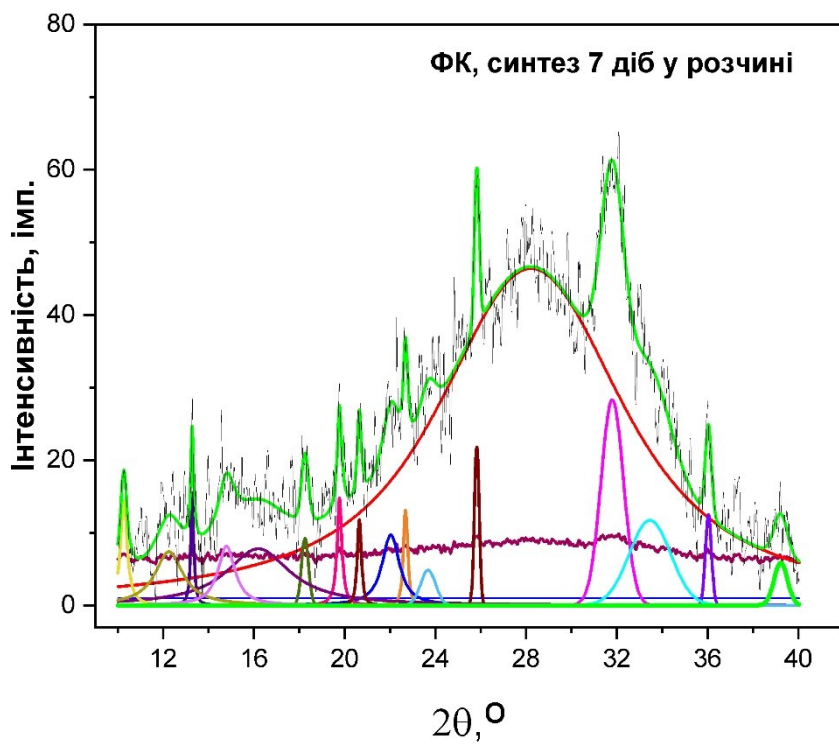


Рис. 12. Рентгенограми зразків ГА, синтезованих у розчині впродовж місяця.

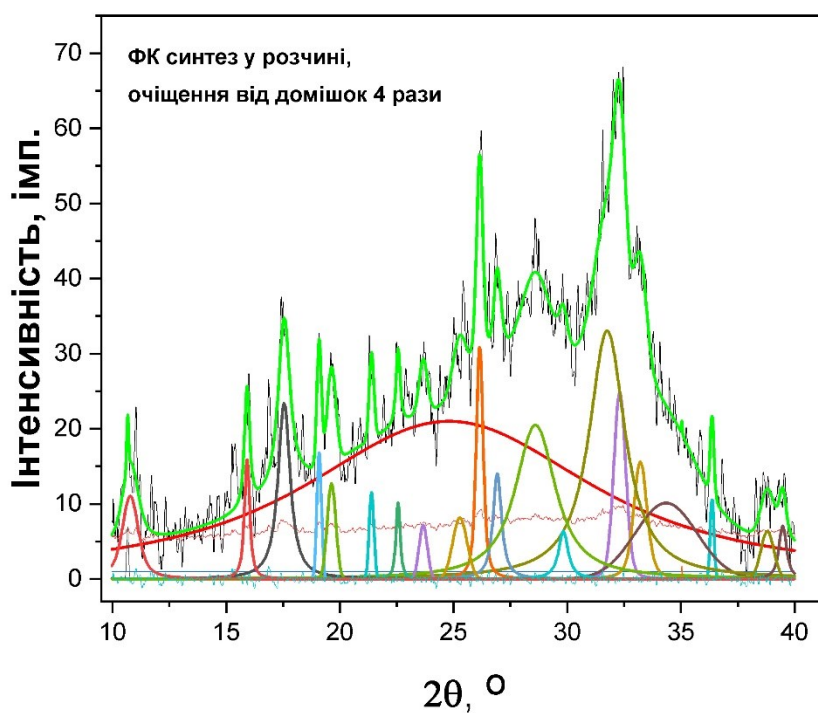


Рис. 13. Рентгенограми зразків ГА, синтезованих у розчині після очищення від домішок 4 рази.

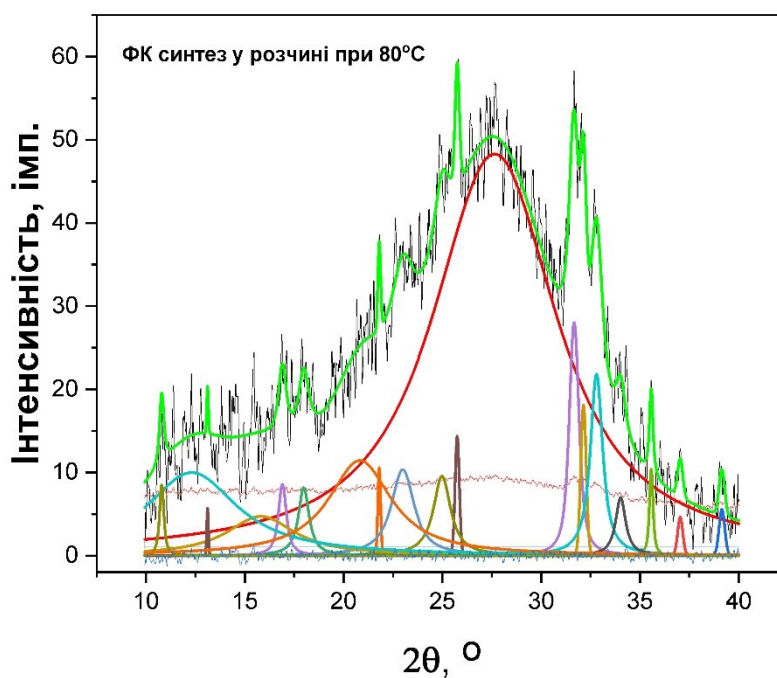


Рис. 14. Рентгенограми зразків ГА, синтезованих у розчині при 80°C.

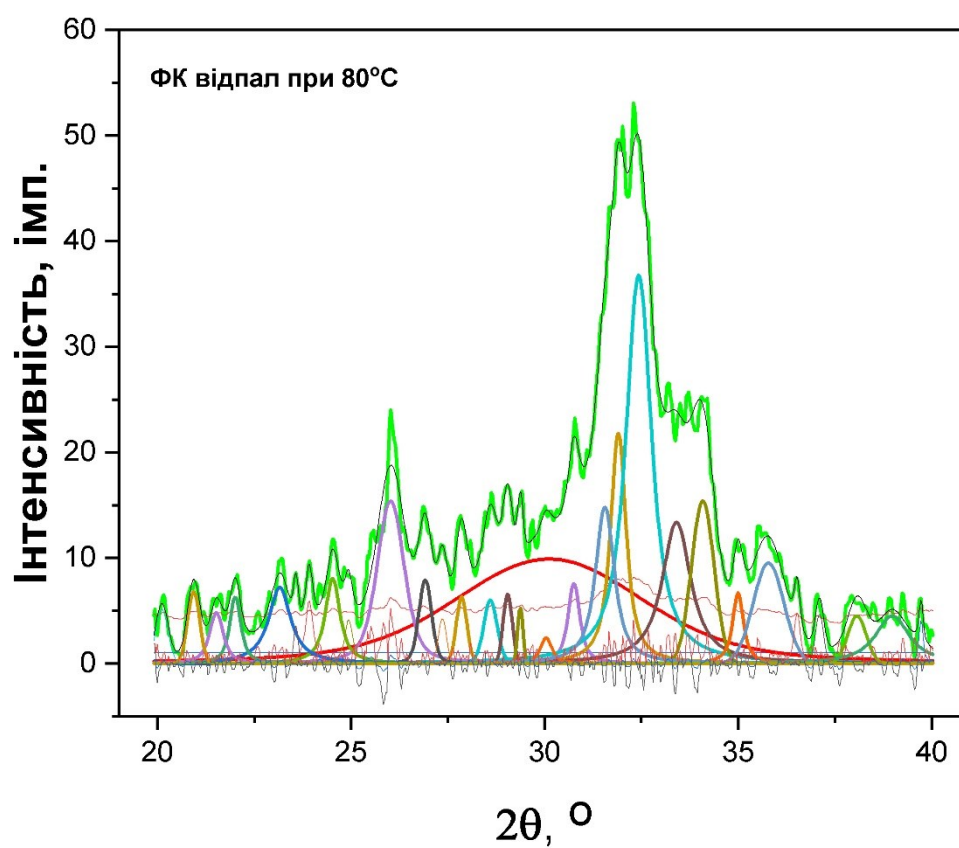


Рис. 15. Рентгенограми зразків ГА, синтезованих у розчині після відпалу при 80°C.

Таблиця 8.

Ступінь кристалічності зразків фосфатів кальцію

Зразок, температура, тривалість синтезу	Площа аморфного гало, відн. од.	Площа дифракційних ліній кристалічних фаз, відн. од.	Ступінь кристалічності
Фосфат кальцію, синтез при $T_{\text{кімн.}}$, 12 год.	582.5	660.3	53.1
Фосфат кальцію, синтез при $T_{\text{кімн.}}$, 22 год.	365.2	155.2	29.8
Фосфат кальцію, синтез при $T_{\text{кімн.}}$, 72 год.	508.5	315.0	38.3
Фосфат кальцію, синтез при $T_{\text{кімн.}}$, 7 діб	672.5	195.3	22.5
Фосфат кальцію, синтез при $T_{\text{кімн.}}$, місяц	414.0	425.1	50.7
Фосфат кальцію, синтез при $T_{\text{кімн.}}$, 24 год., очищення від домішок	476.1	340.1	41.7
Фосфат кальцію, синтез при 80°C , 24 год.	560.7	317.6	36.2
Фосфат кальцію, синтез при $T_{\text{кімн.}}$, 24 год., відпал при 80°C протягом 1 год.	70.4	189.6	72.9

ВИСНОВКИ

Отримані результати дослідження ступеня кристалічності аморфокристалічних зразків гідроксилапатиту дають можливість зробити наступні висновки:

1. Синтезували продукт з потрібним відношенням кальцію до фосфору, для проведення рентгеноструктурного аналізу, визначення параметрів дифракційного профіля, підрахунку площ під профілями для аморфної фази та ліній кристалічних фаз, за різних умов.
2. Показано, що різні умови синтезу фосфатів кальцію впливають на відношення площ аморфного гало до площ дифракційних ліній кристалічних фаз.
3. Данні дослідження можуть бути застосовані для установки залежності ступеня кристалічності кальцій-фосфатних матеріалів із тривалістю проведення синтезу і умов його проведення.

ЛІТЕРАТУРА

1. M. Sadat-Shojai, M.T. Khorasani, E. Dinpanah-Khoshdargi, A. Jamshidi, *Acta Biomater.* 9 (2013) 7591–762
2. M. Rahaman, M.N. Rahaman, *Ceramic Processing*, Taylor & Francis, 2006.
3. S.C. Cox, K.K. Mallick, R.I. Walton, Comparison of techniques for the synthesis of hydroxyapatite, *Bioinspired, Biomim. Nanobiomaterials.* 4 (2014) 37–47.
4. S. Pramanik, A.K. Agarwal, K.N. Rai, A. Garg, *Ceram. Int.* 33 (2007) 419–426
5. T.K. Achar, A. Bose, P. Mal, *Beilstein J. Org. Chem.* 13 (2017) 1907–1931.
6. T.D. Shen, C.C. Koch, T.L. McCormick, R.J. Nemanich, *J. Mater. Res.* 10 (1995) 139–148.
7. R.B. Schwarz, *Scr. Mater.* 34 (1996) 1–4.
8. K.C.B. Yeong, J. Wang, S.C. Ng, *Biomaterials* 22 (2001) 2705–2711
9. M.H. Santos, M. de Oliveira, L.P. de F. Souza, H.S. Mansur, W.L. Vasconcelos, *Mater. Res.* 7, (2004) 625–630.
10. S. Catros, F. Guillemot, E. Lebraud, C. Chanseau, S. Perez, R. Bareille, J. Amédée, J.C. Fricain, *IRBM* 31 (2010) 226–233.
11. A. Afshar, M. Ghorbani, N. Ehsani, M.R. Saeri, C.C. Sorrell, *Mater. Des.* 24 (2003) 197–202
12. G. Huang, C. Lu, H. Yang, Chapter 3 - Magnetic Nanomaterials for Magnetic Bioanalysis, Elsevier Inc., 2019.
13. A. Fihri, C. Len, R.S. Varma, A. Solhy, *Coord. Chem. Rev.* 347 (2017) 48–76
14. K. Itatani, T. Tsugawa, T. Umeda, Y. Musha, I.J. Davies, S. Koda, *J. Ceram. Soc. Japan* 118 (2010) 462–466.
15. *Annual Book of ASTM Standards*, Vol. 13.01, ASTM, Philadelphia, PA, 1988.
16. Posner, A. and Betts, F: "Synthetic Amorphous Calcium Phosphate and its Relation to Bone Mineral Structure," *Accounts of Chemical Research*, 8, 1975, pp. 273-281.

17. Snyder, R. and Bish D.: Modern Powder Diffraction, Reviews in Mineralogy, Vol. 20, Bish, D.L. and Post, J.E., The Mineralogical Society of American, Washington, D.C., 1989, Chapter 5, pp. 101-122.
18. Burgess, A. La, D., Wagner, W.: "A Refinement and Evaluation of a Method for the Quantitative Characterization of Calcium Phosphate Coatings," Presented to ASTM F.04.13.05 for consideration, May, 1993.
19. Flach, J.S., Shimp, L.A., Blitterswijk, C.A. van, and Groot, K. de: "A Calibrated Method for Crystallinity Determination of Hydroxylapatite Coatings for Implants," Characterization and Performance of Calcium Phosphate Coatings for Implants, ASTM STP 1196, Emanuel Horowitz and Jack E. Parr, ASTM, Philadelphia, 1994, pp. 25-32.
20. Keller, L.: "X-ray Powder Diffraction Patterns of Calcium Phosphates Analyzed by the Rietveld Method," Journal of Biomedical Materials Research, Vol. 29, 1995, pp. 1403-1413.
21. Gross, K.A. and Berndt, C.C.: "The Amorphous Phase in Plasma Sprayed Hydroxylapatite Coatings," Bioceramics 8, London, Butterworth-Heinemann, London, 1995, pp. 361-366.
22. Keller, L. and Iyengar, S.: "XRD Phase Analysis of Ca Phosphate Coatings using the Rietveld Method," presented to ASTM Committee F04.13.05, November, 1993, Dallas, TX.
23. The Rietveld Method, IUC Monographs on Crystallography 5, Young, R.A., International Union of Crystallography, Oxford University Press, 1993.
24. Gupta, S.K. and Cullity, B.D.: "Problems Associated with K-alpha Doublet in Residual Stress Measurement," Advances in X-Ray Analysis, Vol. 23, 1980, p. 333
25. Tofe AJ, Brewster GA, Bowerman MA, Myers RN, Hurson SM. Hydroxylapatite powders for implant coatings. In: Horowitz E, Parr JE, editors. Characterization and performance of calcium phosphate coatings for implants. ASTM STP 1196. Philadelphia, PA: American Society for Testing and Materials; 1994. p 9–15.

26. Klug HP, Alexander LE. X-Ray diffraction procedures. 2nd ed. New York: Wiley; 1974.
27. Ruland W. X-Ray determination of crystallinity and diffuse disorder scattering. *Acta Cryst* 1961;14:1180–1185.
28. Pielaszek, R. (2003). PhD thesis, Faculty of Physics, Warsaw University, Poland.
29. M. Wojdyr, Fityk: a general-purpose peak fitting program, *J. Appl. Cryst.* (2010). 43, 1126-1128.
30. R.J. Wells, Rapid approximation to the Voigt/Faddeeva function and its derivatives, *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer* 62 (1999) 29-48.
31. Ludwig Keller, W. A. Dollase, X-Ray determination of crystalline hydroxyapatite to amorphous calcium-phosphate ratio in plasma sprayed coatings, *J Biomed Mater Res.* 2000 Feb;49(2):244-9.
32. Prevéy, P.S. X-ray diffraction characterization of crystallinity and phase composition in plasma-sprayed hydroxyapatite coatings. *J Therm Spray Tech* 9, 369–376 (2000).