

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ/PHYSICAL CHEMISTRY

DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2025.160s.38>

РАДИАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА СИНТЕЗИРОВАННОГО ПРИ РАЗЛИЧНЫХ УСЛОВИЯХ
ГИДРОКСИАПАТИТА

Научная статья

Иванов Д.В.^{1,*}, Байtimiров Д.Р.², Подшивалов А.П.³, Слесарев Г.П.⁴, Наугольных В.Е.⁵, Конев С.Ф.⁶

¹ORCID : 0000-0001-6757-5587;

³ORCID : 0009-0000-4037-2093;

^{1, 2, 3, 4, 5, 6} Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина, Екатеринбург, Российская Федерация

¹ Институт физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения РАН, Екатеринбург, Российская Федерация

* Корреспондирующий автор (divanov1[at]gmail.com)

Аннотация

В работе методами электронного парамагнитного резонанса и термолюменесценции исследованы свойства синтезированного гидроксиапатита $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ при облучении его ионизирующим излучением. Для различных методов и условий синтеза гидроксиапатита было изучено поведение ЭПР отклика на облучение. Было обнаружено, что максимальный отклик на облучение или, иными словами, максимальная радиационная чувствительность была получена при синтезе с использованием нитрата кальция и фосфата аммония и pH раствора 7,0 с использованием дополнительной аэрации CO_2 . Полученный таким способом материал может использоваться в качестве высокодозового твердотельного ЭПР дозиметра. Корреляции ЭПР данных и ТЛ при изменении условий синтеза не обнаружено.

Ключевые слова: гидроксиапатит, ионизирующее излучение, поглощенная доза, электронный парамагнитный резонанс.

RADIATION PROPERTIES OF HYDROXYAPATITE SYNTHESIZED UNDER VARIOUS CONDITIONS

Research article

Ivanov D.V.^{1,*}, Baitimirov D.R.², Podshivalov A.P.³, Slesarev G.P.⁴, Naugolnikh V.Y.⁵, Konev S.F.⁶

¹ORCID : 0000-0001-6757-5587;

³ORCID : 0009-0000-4037-2093;

^{1, 2, 3, 4, 5, 6} Ural Federal University named after the first President of Russia B. N. Yeltsin, Ekaterinburg, Russian Federation

¹ M.N. Mikheev Institute of Metal Physics, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, Russian Federation

* Corresponding author (divanov1[at]gmail.com)

Abstract

In this work, the properties of synthesized hydroxyapatite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ were studied using electron paramagnetic resonance and thermoluminescence methods when irradiated with ionizing radiation. The behaviour of the EPR response to irradiation was examined for various methods and conditions of hydroxyapatite synthesis. It was found that the maximum response to irradiation, or in other words, the maximum radiation sensitivity, was obtained during synthesis using calcium nitrate and ammonium phosphate and a solution pH of 7.0 with additional CO_2 aeration. The obtained material can be used as a high-dose solid-state EPR dosimeter. No correlations between EPR data and TL were found when the synthesis conditions were changed.

Keywords: hydroxyapatite, ionising radiation, absorbed dose, electron paramagnetic resonance.

Введение

Гидроксиапатит (ГАП), $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, играет ключевую роль в имплантологии, стоматологии и регенеративной медицине [1]. Благодаря отсутствию токсичности и биосовместимости с костью и минерализованными тканями зубов он нашел применение в качестве заменителя кальцинированных тканей. ГАП имеет способность к изоморфному замещению и обладает сорбционными свойствами к целому ряду катионов и анионов, в том числе к тяжелым металлам и радионуклидам [2], [3]. Особо следует выделить карбонатные примеси, которые под действием ионизирующего излучения (ИИ) образуют стабильные свободные радикалы CO^{2-} , которые можно регистрировать методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) [4].

Исследования радиационных дефектов в синтетических ГАП проводятся достаточно давно [5]. Однако до сих пор не было выявлено, как условия синтеза влияют на структуру и радиационные свойства ГАП. В результате полученные ранее ГАП не обладали свойствами, необходимыми и достаточными для применения его в качестве материала для детектора ИИ. Метод определения поглощенной дозы с использованием кальцинированных тканей известен и широко распространен [6], [7], однако биологический ГАП обладает широкой вариативностью минерального состава и, как следствие, радиационной чувствительности; кроме того, в его составе часто имеются примеси [8]. Синтетический ГАП лишен этих недостатков, что делает его перспективным дозиметрическим материалом [9], [10]. Преимущества ГАП перед другими твердотельными дозиметрическими материалами также заключаются в высокой стабильности свободных радикалов CO^{2-} ($\sim 10^7$ лет) и более высокой радиационной чувствительностью.

Целью данной работы является исследование физических откликов на облучение методами ЭПР и ТЛ (термолюминесценции) ГАП, синтезированных при разных условиях.

Методы и принципы исследования

2.1. Реагенты и оборудование

Все реактивы были приобретены в ЛенРеактив (Россия, Санкт-Петербург).

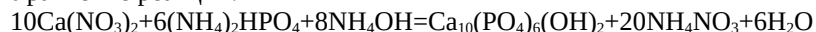
Для контроля pH использовали pH-метр Mettler Toledo.

В эксперименте использовались о-фосфорная кислота, кальция гидроксид, кальций азотнокислый 4-водный, аммоний фосфорнокислый двузамещенный, аммиак водный, этилендиаминтетраацетат натрия. Все реагенты и химикаты, использованные в этом исследовании, были квалификации «х. ч.».

2.2. Синтез гидроксиапатита при взаимодействии нитрата кальция и фосфата аммония

Раствор гидрофосфата (0,25 моль/л) добавляли по каплям к раствору нитрата кальция (0,15 моль/л), со скоростью 3,5 мл/мин. Реакцию проводили при 60 °С при интенсивном перемешивании; pH поддерживали на уровне 9,00, используя 25% раствор аммиака. Осадок оставляли для старения в маточном растворе на 65 часов. Затем, фильтровали, многократно промывали водой и сушили при температуре 75 °С.

Уравнение реакции:



2.3. Синтез гидроксиапатита при взаимодействии гидроксида кальция и фосфорной кислоты

Синтез гидроксиапатита проводили методом осаждения из раствора.

В качестве кальцийсодержащего реагента использовался насыщенный раствор гидроксида кальция, в качестве фосфат содержащего реагента — раствор ортофосфорной кислоты с массовой долей 1,5%. Насыщенный раствор гидроксида кальция был получен растворением избытка оксида кальция в дистиллированной воде с последующим отстаиванием и декантацией.

Уравнение реакции:

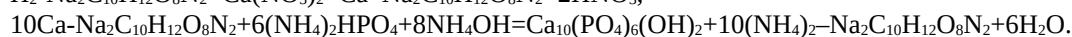
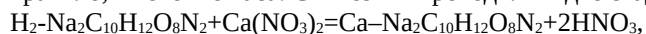


Раствор ортофосфорной кислоты готовился растворением 9 мл концентрированной H_3PO_4 в 1 л дистиллированной воды.

Насыщенный раствор гидроксида кальция помещали в реактор. Кислота прибавлялась по каплям с интенсивностью одна капля в две секунды до установления pH 10,5. Контроль pH осуществлялся при помощи pH-метра, снабженного комбинированным стеклянным электродом и температурным датчиком. Затем суспензию ГА оставляли на сутки для частичного осаждения. Осадок отделяли декантацией, переносили в фарфоровые чашки и сушили при температуре 75 °С. Синтез занимал 6 часов.

2.4. Синтез гидроксиапатита с использованием натриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты

1 М раствор $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ смешивали в стехиометрическом соотношении с раствором Na_2 -ЭДТА (этилендиаминтетраацетат натрия) при температуре 50 °С. К этой смеси по каплям приливали раствор гидроортофосфата аммония при постоянном перемешивании, выдерживали раствор с осадком при pH 8-9 и температуре 50 °С, непрерывно перемешивая 10–20 мин и оставляли осадок при температуре 20 °С на сутки. Затем осадок отфильтровывали и промывали на фильтре горячей дистиллированной водой, высушивали также на фильтре при 100 °С, нагревали при 250 °С в течение часа для удаления остатков NH_4NO_3 и прокаливали до постоянной массы, как правило, в течение часа. Синтез ГА проводили в две стадии по реакциям:



2.5. ЭПР и ТЛ измерения, облучение образцов

Спектры ЭПР записывали при комнатной температуре на стандартном спектрометре X-диапазона Bruker Elexsys E580 с резонатором Super High-Q. Параметры регистрации были следующие: мощность СВЧ 2,337 мВт, частота модуляции 100 кГц, амплитуда модуляции 0,01 мТл, ширина развертки поля 10 мТл и время развертки 36 с.

Для облучения образцов использовали линейный ускоритель электронов УЭЛР-10-10Ц2 производства ООО НПП КОРАД, диапазон доз 5,5 — 44 кГр.

Кроме того, образцы, облученные дозой 44 кГр, исследовались методом термолюминесценции. ТЛ образцов измеряли с использованием ФЭУ-130 (область спектральной чувствительности 200–600 нм) в диапазоне температур 50–430 °С (при температурах выше 400 °С наблюдается сильный тепловой фон от нагревательной пластины, который перекрывает ТЛ). Все образцы, измеренные на ТЛ, имели приблизительно одинаковую массу ~80 мг.

Основные результаты

Облученные образцы ГАП демонстрируют ЭПР спектр с анизотропной линией поглощения, аналогичный спектру облученной зубной эмали (см. рисунок 1).

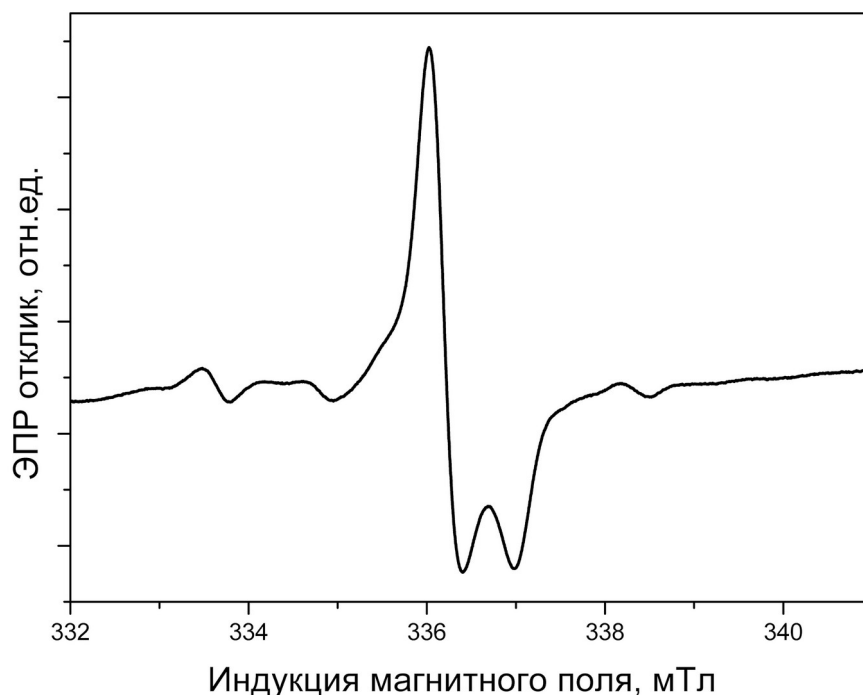


Рисунок 1 - Пример спектра облученного гидроксиапатита
DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2025.160s.38.1>

Метод синтеза ГА при взаимодействии нитрата кальция и фосфата аммония показал себя максимально приближенным к природному ГА, поэтому, он и был выбран в качестве основного. Преимуществом реакции является возможность точного соблюдения соотношения $\text{Ca/P}=1,67$. В данных условиях был синтезирован образец №1. В дальнейшем, порции порошка ГАП, равные 100 мг, облучались несколькими дозами, что позволило сравнить радиационные чувствительности образцов, синтезированных при разных условиях. Как видно из графика, образец №1 обладал самой низкой радиационной чувствительностью (см. рисунок 2). Очевидно, карбонатных примесей в нем, захваченных из воздуха, оказалось мало. Образец №2 синтезировался при том же значении $\text{pH}=9,00$, но через раствор дополнительно пропусклся CO_2 , что позволило поднять радиационную чувствительность. Образцы №№3-8 синтезировались при различных $\text{pH}=7, 9, 10,5$ в присутствии CO_2 , что увеличило их радиационную чувствительность. Одной из максимальных же радиационных чувствительностей обладал образец №7, синтезированный при $\text{pH}=7,00$. Кроме того, из рисунка можно заметить, что ЭПР отклик на ИИ для всех образцов имеет насыщение для доз выше 10кГр.

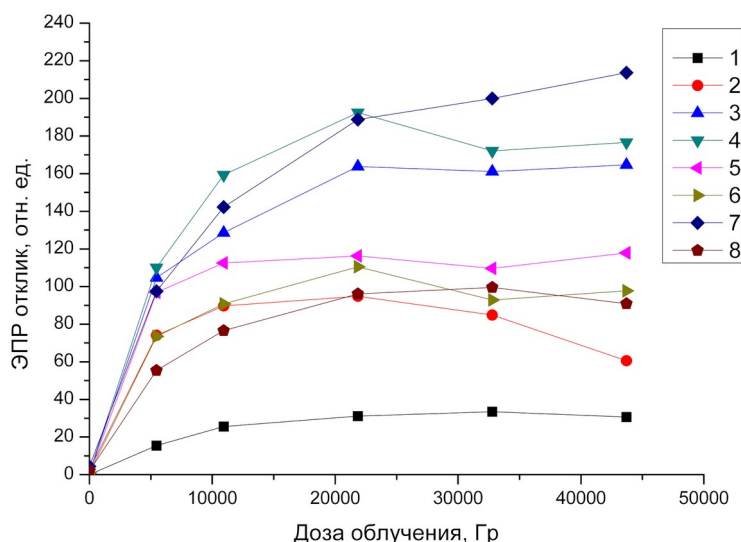


Рисунок 2 - Поведение кривых облучения различных образцов ГАП
DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2025.160s.38.2>

Что касается ТЛ измерений, все образцы, за исключением образца №1, имеют явно выраженный максимум интенсивности ТЛ, причем при различных температурах (см. рисунок 3). Можно заметить, что образец №7, имеющий одну из максимальных радиационных чувствительностей по данным ЭПР, имеет также максимальную температуру ТЛ. Однако для остальных образцов корреляции как температуры ТЛ, так и интенсивности ТЛ и радиационной чувствительности не наблюдается. Очевидно, за ЭПР и ТЛ отклики ответственны разные центры, образующиеся в ГАП при облучении.

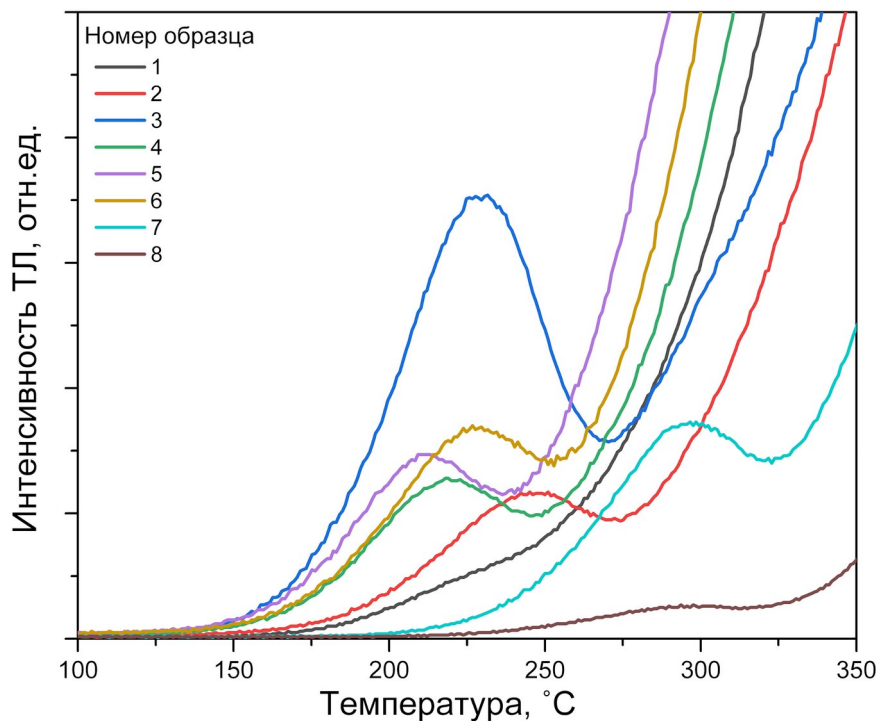


Рисунок 3 - Кривые ТЛ для исследованных образцов ГАП
DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2025.160s.38.3>

Заключение

Синтезированные при значении $pH=7$ в присутствии CO_2 образцы ГАП могут использоваться как дозиметры в высокодозовом диапазоне, но не выше 10 кГр.

Финансирование

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (тема № FEUZ-2023-0013), а также частично государственного задания «Спин» Г.р. № 122021000036-3.

Конфликт интересов

Не указан.

Рецензия

Все статьи проходят рецензирование. Но рецензент или автор статьи предпочли не публиковать рецензию к этой статье в открытом доступе. Рецензия может быть предоставлена компетентным органам по запросу.

Funding

The work was carried out with the financial support of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (topic no. FEUZ-2023-0013) as well as partially the state assignment "Spin" of the year No. 122021000036-3.

Conflict of Interest

None declared.

Review

All articles are peer-reviewed. But the reviewer or the author of the article chose not to publish a review of this article in the public domain. The review can be provided to the competent authorities upon request.

Список литературы / References

1. Kolmas J. Synthetic hydroxyapatite in pharmaceutical applications. / J. Kolmas, S. Krukowski, A. Laskus et al. // *Ceramics International*. — 2016. — 42. — P. 2472–2487.
2. Callens F.J. The effect of carbonate content and drying temperature on the ESR-spectrum near $g = 2$ of carbonated calcium apatites synthesized from aqueous media. / F.J. Callens, R.M. Verbeeck, D.F. Naessens // *Calcif Tissue Int.* — 1991. — 48(4). — P. 249–259.
3. Хрестенко Р.В. Взаимодействие наногидроксиапатита кальция с уранил-ионом. / Р.В. Хрестенко, В.Н. Рудин, С.Н. Калмыков и др. // *Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского*. — 2008. — 5. — С. 52–57.
4. Brik A.B. EPR of nanoscale particles in the biogenic and synthetic carbonate-containing apatite. / A.B. Brik, A.P. Shpak, V.L. Larbovsky // *Mineral. J.* — 2005. — 27. — P. 5–47.
5. Voronova L. EPR study of radiation-induced defects in carbonate-containing hydroxyapatite annealed at high temperature. / L. Voronova, V. Nosenko, N.P. Baran // *Radiation Measurements*. — 2016. — 87. — P. 49–55.
6. Ikeya M. Ikeya M. ESR dosimetry for atomic bomb survivors using shell buttons and tooth enamel. / M. Ikeya, S. Miyajima, S. Okajima // *J. Appl. Phys.* — 1984. — 23. — P. L697–L699.
7. Fattibene P. EPR dosimetry with tooth enamel: a review. / P. Fattibene, F. Callens // *Appl. Radiat. Isot.* — 2010. — 68. — P. 2033–2116.
8. Forera Sossa P.A. Comparative study between natural and synthetic Hydroxyapatite: structural, morphological and bioactivity properties. / P.A. Forera Sossa, S.B. Segura Giraldo, B.C. Galviz Garcia // *revistaMatéria*. — 2018. — 23 (4).
9. Liu Y. Study of new practical ESR dosimeter based on carbonated hydroxyapatite and its dosimetric properties. / Y. Liu, L. Ma, J. Guo // *PLoS ONE*. — 2018. — 13 (5).
10. Никитеева Н.А. Гидроксиапатит как неорганический сорбент урана. / Н.А. Никитеева, А.В. Пасынкова, Л.А. Леонова и др. // XII Всеросс. НПК молодых ученых и студентов «Химия и химическая технология в XXI веке», ТПУ; — Томск: Национальный исследовательский Томский политехнический университет, 2011. — С. 130–132.

Список литературы на английском языке / References in English

1. Kolmas J. Synthetic hydroxyapatite in pharmaceutical applications. / J. Kolmas, S. Krukowski, A. Laskus et al. // *Ceramics International*. — 2016. — 42. — P. 2472–2487.
2. Callens F.J. The effect of carbonate content and drying temperature on the ESR-spectrum near $g = 2$ of carbonated calcium apatites synthesized from aqueous media. / F.J. Callens, R.M. Verbeeck, D.F. Naessens // *Calcif Tissue Int.* — 1991. — 48(4). — P. 249–259.
3. Xrestenko R.V. Vzaimodejstvie nanogidroksiapatita kal'ciya s uranil-ionom [Interaction of calcium nanohydroxyapatite with uranyl ion]. / R.V. Xrestenko, V.N. Rudin, S.N. Kalmy'kov et al. // *Bulletin of the Nizhny Novgorod Lobachevsky University*. — 2008. — 5. — P. 52–57. [in Russian]
4. Brik A.B. EPR of nanoscale particles in the biogenic and synthetic carbonate-containing apatite. / A.B. Brik, A.P. Shpak, V.L. Larbovsky // *Mineral. J.* — 2005. — 27. — P. 5–47.
5. Voronova L. EPR study of radiation-induced defects in carbonate-containing hydroxyapatite annealed at high temperature. / L. Voronova, V. Nosenko, N.P. Baran // *Radiation Measurements*. — 2016. — 87. — P. 49–55.
6. Ikeya M. Ikeya M. ESR dosimetry for atomic bomb survivors using shell buttons and tooth enamel. / M. Ikeya, S. Miyajima, S. Okajima // *J. Appl. Phys.* — 1984. — 23. — P. L697–L699.
7. Fattibene P. EPR dosimetry with tooth enamel: a review. / P. Fattibene, F. Callens // *Appl. Radiat. Isot.* — 2010. — 68. — P. 2033–2116.
8. Forera Sossa P.A. Comparative study between natural and synthetic Hydroxyapatite: structural, morphological and bioactivity properties. / P.A. Forera Sossa, S.B. Segura Giraldo, B.C. Galviz Garcia // *revistaMatéria*. — 2018. — 23 (4).
9. Liu Y. Study of new practical ESR dosimeter based on carbonated hydroxyapatite and its dosimetric properties. / Y. Liu, L. Ma, J. Guo // *PLoS ONE*. — 2018. — 13 (5).
10. Nikiteeva N.A. Gidroksiapatit kak neorganicheskij sorbent urana [Hydroxyapatite as an inorganic sorbent of uranium]. / N.A. Nikiteeva, A.V. Pasy'nkova, L.A. Leonova et al. // XII Vseross. NPC of young scientists and students "Chemistry and chemical technology in the 21st century", TPU; — Tomsk: Nacional'ny'j issledovatel'skij Tomskij politexnicheskij universitet, 2011. — P. 130–132. [in Russian]