

pH 值对模拟体液中羟磷灰石晶体生长的调控

万梦娇, 王长秋, 孟繁露, 鲁安怀, 李 艳

(造山带与地壳演化教育部重点实验室, 北京大学 地球与空间科学学院, 北京 100871)

摘 要: 在 37℃ 时, 配制了与人体血液等钙磷比的模拟体液(SBF), 在不同 pH 值下合成了含钙磷酸盐。通过 X 射线电子衍射(XRD)、傅立叶红外吸收光谱(FTIR)、扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)对磷酸盐的物相组成、微观形貌进行了表征。结果表明, pH=5.9 时, 能生成晶型较完好的磷酸氢钙(DCPD)、磷酸八钙(OCP)和羟磷灰石(HA)的混合物, 其中 DCPD 片状晶体长约 10 μm , 宽约 3 μm ; OCP 片状晶体长约 200 nm, 宽 50~100 nm; HA 棒状晶体长约 200 nm, 宽约 10 nm, HA 柱状晶体长 40~50 nm, 宽约 20 nm。pH=5.9~6.4 时, HA 晶体的长径比随 pH 值增加而增大, 晶体沿 c 轴生长。pH>6.4 时, 产物为 HA, 且其长径比随 pH 值的增加而减小。pH=5.9~8.9 时, HA 的结晶度随 pH 值增加而降低。实验时空气中的 CO_2 溶入矿化液, 形成的 CO_3^{2-} 能进入 HA 晶格, 形成与生物成因成分特征相符的碳羟磷灰石。

关键词: 模拟体液; 羟磷灰石; 磷酸八钙; 磷酸氢钙; pH 值

中图分类号: P578.92⁺2; P579

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2015)06-0950-07

Influences of pH value on the growth of HA in simulated body fluid

WAN Meng-jiao, WANG Chang-qiu, MENG Fan-lu, LU An-huai and LI Yan

(Key Laboratory of Orogenic Belts and Crustal Evolution, MOE, School of Earth and Space Sciences, Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract: Calcium phosphates were synthesized in simulated body fluid (SBF) which had the same calcium phosphate ratio with the human blood at 37℃ with different values of pH. The mineral phase and micromorphology of the products were studied by X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscope (SEM) and transmission electron microscope (TEM). The results indicate that mixture of crystalline dicalcium phosphate dihydrate (DCPD), octacalcium phosphate (OCP), and hydroxylapatite (HA) can be formed when the value of pH is 5.9. The DCPD are lamellar crystals with length of 10 μm and width of 3 μm . The OCP are also lamellar with their length being about 200 nm and the width between 50 nm and 100 nm. The rod-like HA are between 40 nm and 50 nm in length and 20 nm in width. When the value of pH is between 5.9 and 6.4, the length of crystals increases with the increase of pH and the crystals grow along axis c . When the value of pH exceeds 6.4, the product is HA and its length decreases with the increase of pH. When the value of pH ranges from 5.9 to 8.9, the crystallinity of HA decreases with the increase of pH. In the experiment, CO_2 in the air can dissolve in the mineral solution and develop into CO_3^{2-} , and CO_3^{2-} can enter the lattices of HA, which makes the composition of the synthesized HA in accordance with the biogenic carbonated hydroxyapatite.

Key words: simulated body fluid; hydroxyapatite; octacalcium phosphate (OCP); dicalcium phosphate dihydrate (DCPD); pH value

收稿日期: 2015-09-14; 修订日期: 2015-10-13

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(41272048, 40872196)

作者简介: 万梦娇(1989-), 女, 硕士研究生, 研究方向为环境矿物学; 通讯作者: 王长秋, E-mail: cqwang@pku.edu.cn

含 Ca 磷酸盐矿物广泛存在于人体各种生理和病理性矿化中,其主要物相为羟磷灰石(HA)(秦善等,2008)。研究表明,生物体不同组织或器官中,HA 的矿化程度、晶体尺寸、形貌以及组装结构不同。例如,骨骼中的 HA 呈板状结构(厚度为 2~4 nm,长度和宽度为几十纳米),而牙釉质中的 HA 呈十几微米长、50 nm 宽的针状形态(Heise *et al.*, 1990; Li *et al.*, 1994)。由于与人体骨组织有相似的化学成分和结构,HA 具有良好的生物相容性和生物活性,是理想的骨组织替代材料,近 20 年来亦被广泛应用于整形外科和牙科领域(Heise *et al.*, 1990)。此外,HA 还是人体病理钙化产物中的主要物相(Gilinskaya *et al.*, 2003),探讨 HA 的形成条件有可能为相关疾病的发病机制提供研究线索。因此,研究 HA 的合成具有重要意义。

人们普遍认为矿化离子浓度、酸碱度、温度、有机分子如蛋白质、聚糖等因素能调控生物成因 HA 的尺寸、形貌和组装结构,前人已对上述因素在共沉淀法、水热法、溶胶-凝胶法、微乳液法等传统合成 HA 方法中的调控作用进行了大量研究(Lazić *et al.*, 2001; Shellis *et al.*, 2010),但这些研究的实验条件与真实的人体环境差异大,且合成出的 HA 在配比组成、结晶度及性能上与生物成因的 HA 存在一定差距。利用模拟体液(SBF)仿生合成 HA 起步较晚,研究相对较少。Chen 等(2009)在 37℃、pH 值为 7.4 时,以钛片为基底在不同浓度 SBF 体系中合成了比较纯净的纳米级 HA。但人体不同组织内体液的 pH 值不同,大都在 5~8.5 范围内波动(少数体液如胃酸其 pH 值可低至 0.8),研究不同 pH 值下 HA 的仿生合成有重要意义。因此,本文模拟人体血液钙磷比的矿化液环境,对不同 pH 值下含钙磷酸盐产物进行了 FTIR、XRD、SEM、TEM 表征,探讨了模拟体液中 pH 值对合成钙磷酸盐物相、晶体尺寸、形貌的调控作用。

1 实验与表征方法

1.1 试剂

试剂有氯化钙(CaCl₂,西陇化工股份有限公司)、磷酸二氢钠(NaH₂PO₄·2 H₂O,北京化工厂)、HEPES(C₈H₁₈N₂O₄S,美国 Sigma-Aldrich 公司)和氢氧化钠(NaOH,北京化工厂)。所有试剂均为分析

纯,直接使用,未进一步纯化。实验用水为三次去离子水。

1.2 合成方法

配制含 CaCl₂、NaH₂PO₄、HEPES 的混合溶液 1 750 mL,各反应物浓度分别为 12.5 mmol/L CaCl₂、5 mmol/L NaH₂PO₄ 和 50 mmol/L HEPES,将上述溶液平均分至 7 个锥形瓶中,再用 5 mol/L NaOH 溶液将 7 组反应液的初始 pH 值分别调至 5.9、6.4、6.9、7.4、7.9、8.4、8.9,将锥形瓶置于 37℃ 烘箱中培养 3 d,反应结束时瓶中有大量絮状沉淀,抽滤溶液,洗涤,干燥沉淀物,得到实验样品。

1.3 表征方法

将所得样品进行粉末压片制样后,在日本理学 D/MAX-rA 型 X 射线衍射仪(Cu K_α 靶)上进行 XRD 测试(λ=0.154 056 nm,电压 40 kV,电流 100 mA,扫描速度 4°/min,扫描范围 3°~60°)。样品经 KBr 压片处理后,用美国 Nicolet 公司的 Magna-IR 750 傅立叶变换红外光谱仪对样品进行了红外光谱分析,实验条件是:分辨率 4 cm⁻¹,扫描次数 32,测试范围 400~4 000 cm⁻¹。将粉末样品分散在乙醇中,将分散液滴在铜网上,室温下自然干燥制得电镜样品,用美国 FEI 公司的 Tecnai G2 T20 型透射电镜(TEM)和 Nova Nano SEM 430 扫描电镜(SEM)观察其形貌,工作电流和电压分别为 200 mA 和 10 kV。

2 实验结果与讨论

该矿化液体系中,OH⁻参与钙磷酸盐的沉淀反应。溶液的 pH 值会随反应进行而发生改变,HEPES 缓冲体系能效缓冲 pH 值的变化。各组矿化液在反应前后的 pH 值变化(表 1)为 0.2~0.4,说明反应始终在比较稳定的 pH 值下进行。

表 1 各体系反应前后矿化液的 pH 值变化
Table 1 The changes of pH value in different reaction systems

实验编号	反应初始 pH 值	反应结束 pH 值	前后 pH 变化值
a	5.9	5.5	0.4
b	6.4	6.0	0.4
c	6.9	6.5	0.4
d	7.4	7.2	0.2
e	7.9	7.7	0.2
f	8.4	8.2	0.2
g	8.9	8.5	0.4

2.1 物相分析

不同 pH 值下所得样品的 XRD 图谱见图 1。谱线 a 与标准衍射谱库中磷酸八钙 [OCP, $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$] (JCPDS No. 26-1056)、磷酸氢钙 (DCPD, $\text{CaHPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) (JCPDS No. 11-0293)、HA [$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$] (JCPDS No. 09-0432) 的谱峰对应, 峰强显示 DCPD 和 OCP 为主要物相, HA 为次要物相。相比标准图谱 (JCPDS No. 11-0293), DCPD 的 (020) 晶面衍射峰的强度有明显增强, 表明生成的 DCPD 有垂直 (020) 晶面、即沿 b 轴取向生长的趋势。谱线 a 中尖锐的主峰暗示矿物有较高的结晶度。图谱 b~g 衍射峰的峰形、 2θ 角及强度非常接近, 符合 HA 的标准图谱。但图谱峰形宽化, 三强峰 (211)、(112)、(300) 未完全分离开, 显示生成的 HA 结晶度较低。随着 pH 值增大, 这一现象越明显, 说明 HA 的结晶度随 pH 值增大而降低。HA 的特征峰 (002) 的强度与标准谱峰相比略有增强, 说明 HA 晶体具有沿 c 轴取向生长的特点。

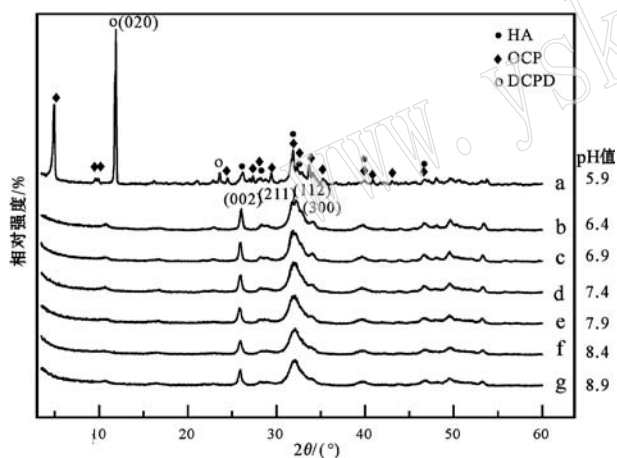


图 1 样品的 XRD 测试图谱

Fig. 1 XRD spectra of samples formed with different pH values

2.2 官能团分析

图 2 为样品的 FTIR 图谱。图谱 a 中 565 和 603 cm^{-1} 是 HA 中磷酸根的面内弯曲振动吸收峰, 963 cm^{-1} 是磷酸根的对称伸缩振动吸收峰, 1 037 和 1 100 cm^{-1} 是磷酸根的反称伸缩振动吸收峰 (Shaltout *et al.*, 2011)。DCPD 的磷酸根的吸收峰出现在 528 cm^{-1} (Combes *et al.*, 1998; He & Feng, 2007)。852 和 1 074 cm^{-1} 是 OCP 的特征峰 (Fowler *et al.*, 1966; Anee *et al.*, 2004)。1 400 ~ 1 500

cm^{-1} 间 C—O 反对称伸缩振动吸收带发生了分裂, 形成了双峰 (1 416 和 1 460 cm^{-1}), 它不同于碳酸盐或游离 CO_3^{2-} 的红外吸收谱在此波段的单峰, 此处吸收峰的分裂是 CO_3^{2-} 进入 HA 晶格的标志 (Rehman & Bonfield, 1997; Lafon *et al.*, 2003), 这主要是由于实验过程中空气里的 CO_2 溶入矿化液, 形成的 CO_3^{2-} 发生对 HA 中阴离子的取代反应造成的。这种取代常见于生理性矿化如骨骼、病理性矿化如卵巢浆液癌砂粒体的 HA 中 (秦善等, 2008; 孟繁露等, 2013)。样品中吸附水的 O—H 伸缩振动吸收峰位于 1 643 cm^{-1} 和 3 450 cm^{-1} , 图谱 a 中 3 450 cm^{-1} 处的宽峰上出现的 3 486 cm^{-1} 小峰是 DCPD 中结晶水的特征峰 (Temizel *et al.*, 2011)。

图谱 b~g 具有相似的峰形, 其与 a 的不同之处在于没有 DCPD、OCP 的特征峰, HA 位于 1 037 和 1 100 cm^{-1} 处吸收峰的低分化程度说明晶体的结晶程度低。这一结果与 XRD 一致。

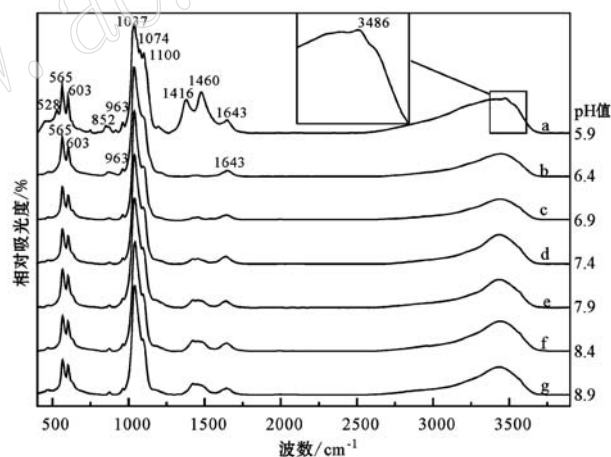


图 2 样品的 FTIR 吸收光谱图

Fig. 2 FTIR spectra of samples formed with different pH values

2.3 显微形貌分析

对所得样品的电镜图像测试见图 3。pH 值为 5.9 时, 合成的晶体具规则的棱角, 自形程度好 (图 3a、3b), 表明该条件下的样品具有较好的结晶度。根据超过 100 个单晶尺寸和形貌的统计, 该 pH 值下所得样品可分为 4 类: 长片状的 DCPD 晶体长约 10 μm , 宽约 3 μm ; OCP 晶体长约 200 nm, 宽 50 ~ 100 nm; 棒状 HA, 长约 200 nm, 宽约 20 nm, 长径比约为 10:1; 另一种是长 40 ~ 50 nm、宽约 20 nm 的 HA 柱状晶体, 长径比约为 2:1。

当 pH 值为 6.4 时(图 3c),大部分 HA 呈能看到较笔直晶棱的柱状晶体,晶体的结晶度较好,但已明显低于 pH 值为 5.9 时的结晶度;棒状晶体长 100~150 nm,宽约 10 nm,长径比大于 10:1,柱状晶体长

100~150 nm,宽约 30 nm,长径比约 5:1。pH 值为 6.9 时(图 3d),所得晶体的结晶度明显变差,呈结晶度很差的棒状和不规则的片状,片状晶体长约 50 nm,宽不到 20 nm,长径比约 3:1;棒状晶体长约 50

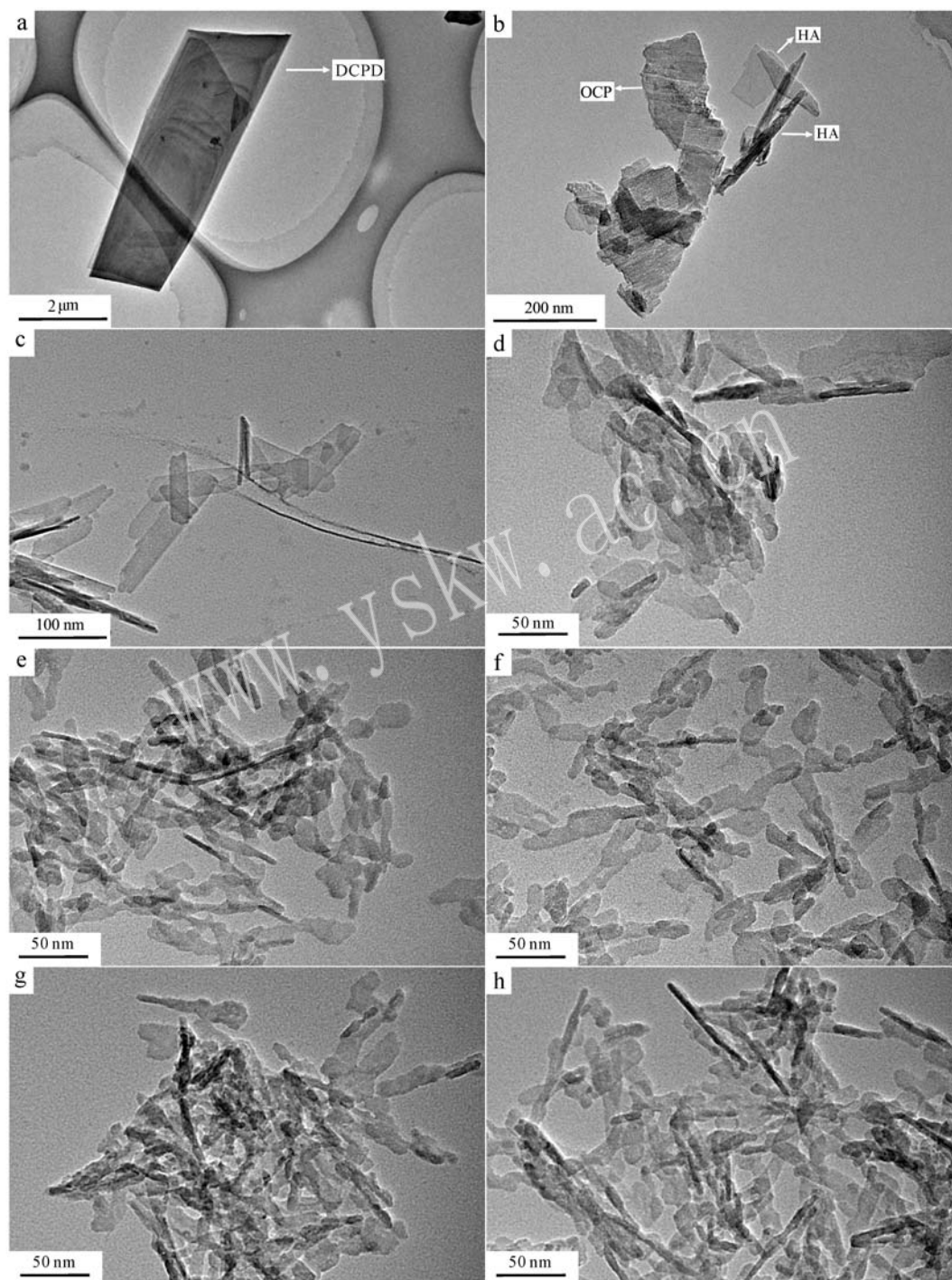


图 3 样品 a 的 SEM 图片和样品 b~g 的 TEM 图片

Fig. 3 SEM image of sample a and TEM images of samples b~h
反应 pH 值为 5.9(a,b), 6.4(c), 6.9(d), 7.4(e), 7.9(f), 8.4(g), 8.9(h)

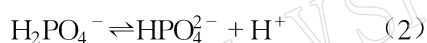
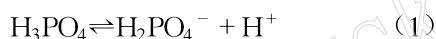
Samples a and b were formed at pH 5.9, samples c~h were synthesized with pH of 6.4 (c), 6.9 (d), 7.4 (e), 7.9 (f), 8.4 (g), 8.9 (h) respectively

nm, 宽约 10 nm, 长径比约 5:1。pH>6.9 时, 形成的 HA 具有相似的形貌和尺寸, 呈针状和非常小的不规则片状分布(图 3e~3h)。pH 值为 8.9 时(图 3h), 片状晶体的长 20~30 nm, 宽 10~20 nm, 长径比约 2:1。

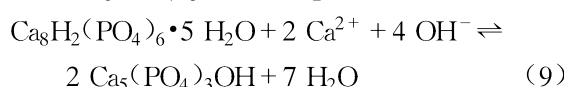
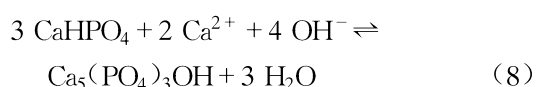
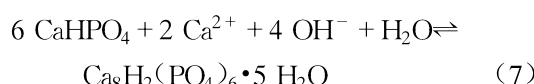
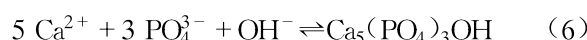
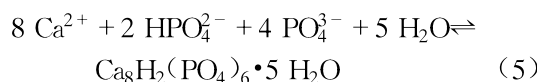
pH 值为 5.9 时, 生成物具有较好结晶度, 但尺寸及形貌差异大。随 pH 值增大, 产物呈单一物相 HA, 晶体形貌变化较小, 主要呈棒状和不规则片状, 晶体尺寸随 pH 值增大而变小, 结晶度随 pH 值增大而降低, 与 XRD 和 FTIR 结果一致。pH 值从 5.9 增大到 6.4 时 HA 晶体长径比增大, pH 值超过 6.9 时, HA 的长径比随 pH 值的增大而减小。

3 不同矿化液中钙磷酸盐形成讨论

pH 值影响磷酸根在溶液中的存在形式, 也影响钙磷酸盐沉淀物的物相组成。不同 pH 值下, 磷酸电离程度不同, 产物不同, 它在溶液中发生的水解反应如下:



模拟体液中的离子包括 Ca^{2+} 、 Na^+ 、 H_2PO_4^- 、 HPO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 、 OH^- 、 H^+ 、 Cl^- , 参与沉淀反应的离子有 Ca^{2+} 、 HPO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 、 OH^- , 溶液中发生的反应如下:



反应(4)、(5)、(6)分别生成沉淀物 DCPD、OCP、HA。DCPD 可与 OH^- 发生反应(7)和(8)分别生成 OCP 和 HA。OCP 可以与 OH^- 发生反应(9)生成 HA。受 OH^- 影响, 体系中能发生 $\text{DCPD} \rightarrow \text{OCP} \rightarrow \text{HA}$ 的物相转化(Xie *et al.*, 2002; Madsen, 2008)。

矿化液中浓度为 5 mmol/L 的 NaH_2PO_4 是体系中磷酸根的来源, 反应初始时, 矿化液中参与沉淀的各离子初始浓度及 HA、OCP、DCPD 的离子积见表 2。

表 2 矿化液中参与沉淀的离子的浓度(mol/L)及 HA、OCP、DCPD 的离子积(Q)

Table 2 Ion concentrations (mol/L) of Ca^{2+} , OH^- , HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} in solutions with different pH values and ion product (Q) of HA, OCP, DCPD

pH	$[\text{Ca}^{2+}]$	$[\text{OH}^-]$	$[\text{HPO}_4^{2-}]$	$[\text{PO}_4^{3-}]$	Q(HA)	Q(OCP)	Q(DCPD)
5.9	1.25×10^{-2}	7.94×10^{-9}	2.38×10^{-4}	8.31×10^{-11}	1.39×10^{-48}	1.61×10^{-63}	2.98×10^{-6}
6.4	1.25×10^{-2}	2.51×10^{-8}	6.83×10^{-4}	7.55×10^{-10}	3.30×10^{-45}	9.06×10^{-59}	8.54×10^{-6}
6.9	1.25×10^{-2}	7.94×10^{-8}	1.67×10^{-3}	5.82×10^{-9}	4.78×10^{-42}	1.90×10^{-54}	2.08×10^{-5}
7.4	1.25×10^{-2}	2.51×10^{-7}	3.06×10^{-3}	3.39×10^{-8}	2.98×10^{-39}	7.37×10^{-51}	3.83×10^{-5}
7.9	1.25×10^{-2}	7.94×10^{-7}	4.17×10^{-3}	1.45×10^{-7}	7.46×10^{-37}	4.64×10^{-48}	5.21×10^{-5}
8.4	1.25×10^{-2}	2.51×10^{-6}	4.70×10^{-3}	5.20×10^{-7}	1.08×10^{-34}	9.63×10^{-46}	5.88×10^{-5}
8.9	1.25×10^{-2}	7.94×10^{-6}	4.90×10^{-3}	1.71×10^{-6}	1.21×10^{-32}	1.23×10^{-43}	6.13×10^{-5}

表 2 显示初始矿化液中, 随矿化液 pH 值增大, 溶液中发生沉淀反应的离子浓度增大, HA、OCP、DCPD 的离子积随之增大, 表明随矿化液 pH 值增大, 沉淀越容易形成。HA、OCP、DCPD 的 K_{sp} 分别为 2.3×10^{-59} 、 2.0×10^{-49} 、 1.0×10^{-9} , 溶液中各矿物的离子积大于其 K_{sp} 时, 能产生沉淀。pH 值为 5.9 的初始矿化液中, HA 与 DCPD 的离子积均大于其 K_{sp} , 体系中发生反应(4)、(6), 生成的 DCPD 能与 OH^- 发生(7)、(8)反应生成 OCP 和 HA, 但由于此时

溶液中 OH^- 浓度偏小, DCPD 可稳定存在, 只有小部分 DCPD 转化成 OCP、HA, 体系处于平衡状态时, 这 3 种矿物并存; pH 值为 5.9 时, 矿化液中 HPO_4^{2-} 浓度高, DCPD 可以得到充分地生长, 因此生成的 DCPD 晶体较大。随 pH 值增大, OH^- 浓度增大, 矿化液中先形成 HA、DCPD 沉淀, 生成的 DCPD 在溶液中过浓 OH^- 的影响下, 发生反应(7)、(8)变成 OCP 和 HA, 生成的 OCP 又与 OH^- 发生反应(9)形成 HA。随着反应的发生, 发生沉淀反应各离子的浓

度逐渐降低,低到一定程度时,溶液中各沉淀物的离子积小于其 K_{sp} ,反应结束。pH 值大于 6.4 时,生成的 DCPD 和 OCP 在 OH^- 的影响下全部转化成 HA,矿化液中的生成物为 HA。这与 XRD 分析的结果相吻合。

形成晶体的过程中,溶液中阴、阳离子会因电荷吸引先形成一些离子配位体,这些配位体进一步作用成大的聚集体,生成沉淀。该实验体系中的阴、阳离子分别是 OH^- 、 HPO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 、 Ca^{2+} ,反应时,这些离子相互吸引可缔合成 OH-Ca_6 、 $\text{Ca-P}_6\text{O}_{24}$ 两种配位体作为生长基元参与晶体生长(Blackburn & Dennen, 1988)。

pH 值为 5.9 时,因 OH^- 浓度较小, OH-Ca_6 配位体较难形成,阴离子配位体 $\text{Ca-P}_6\text{O}_{24}$ 与 H^+ 结合形成 CaHPO_4 晶体, CaHPO_4 水解重结晶,与溶液中少量的阳离子配位体 OH-Ca_6 反应生成 OCP 和 HA,由于此时溶液中 OH-Ca_6 较少,反应速度相对缓慢,长成的晶体结晶度较好。HA 晶体是极性晶体,配位数为 9 的 $\text{Ca}(\text{I})$ 位于上下两层 6 个 $[\text{PO}_4^{3-}]$ 四面体之间,配位数为 7 的 $\text{Ca}(\text{II})$ 与其相邻 4 个 $[\text{PO}_4^{3-}]$ 中的 6 个角顶上的 O^{2-} 及 OH^- 相连,结晶过程中, $\text{Ca-P}_6\text{O}_{24}$ 配位体沿 c 轴方向吸附在晶体上, OH-Ca_6 沿 a 、 b 轴方向延伸(Kay *et al.*, 1964)。pH 值增大到 6.4 时, OH-Ca_6 浓度增大,与 $\text{Ca-P}_6\text{O}_{24}$ 组合生成 HA 晶体, c 轴方向 Ca^{2+} 连接络阴离子 $\text{Ca-P}_6\text{O}_{24}$ 的速度大于垂直 c 轴的方向,形成的晶体沿 c 轴方向取向生长,长径比增大。pH 值大于 6.9 时,随 OH^- 浓度增高, Ca^{2+} 更大比例与 OH^- 缔结成 OH-Ca_6 , PO_4^{3-} 与 Ca^{2+} 缔结成 $\text{Ca-P}_6\text{O}_{24}$ 的比例减小,同时,因 pH 值增大时 OH^- 大量吸附在 HA 晶体表面,HA 吸附 $\text{Ca-P}_6\text{O}_{24}$ 的能力降低,使晶体沿 c 轴方向的生长速率变小。此时沿 a 、 b 、 c 轴 3 个方向的生长速度的差异减小,表现为晶体的长径比变小。所以 pH 值从 5.9 增大到 8.9 时,HA 晶体会出现长径比先增大后减小的现象。pH 值增大时, $\text{Ca-P}_6\text{O}_{24}$ 浓度增大。在 pH 值偏低时,单个或几个 $\text{Ca-P}_6\text{O}_{24}$ 构成维度较小的生长基元,在向晶面上叠加时取向性明显,形成的晶体具有各向异性的结构特征。当 pH 值增大,溶液过饱和度较高,生长基元的维度增大,叠加时取向性降低,形成的晶体各向异性的结构特征减弱。所以实验中 pH 值越大,HA 的结晶度越差。实验中并未向矿化液中加入含 CO_3^{2-} 的反应物,也未对反应条件

进行特别限制,空气中的 CO_2 溶入溶液形成 CO_3^{2-} 后,便能对 HA 中的阴离子进行取代反应生成碳羟磷灰石。由此可启发我们:人体中生成的 HA 的阴离子被 CO_3^{2-} 取代,并形成碳羟磷灰石是很正常的情况。

4 结论

在 37℃ 培养环境中,模拟人体血液钙磷比的矿化液中合成的 HA 晶体尺寸不超过 200 nm。pH 值为 5.9 时,该实验体系下能生成晶型比较完好的 DCPD、OCP、HA 混合物,DCPD 片状晶体长约 10 μm ,宽约 3 μm ;OCP 片状晶体长约 200 nm,宽 50~100 nm;HA 棒状晶体长约 200 nm,宽约 20 nm,HA 柱状晶体长 40~50 nm,宽约 20 nm。pH 值大于 6.4 时,生成物为 HA。pH 值从 5.9 增大到 6.4 时,HA 晶体的长径比随 pH 值的增大而增大,晶体沿 c 轴生长;pH 值大于 6.4 时,HA 晶体的长径比随 pH 值的增加而减小。pH 值从 5.9 增大到 8.9 时,随着 pH 值的增大,生成的 HA 的结晶度越来越低。生成的 HA 中阴离子被 CO_3^{2-} 部分替代,这与生物成因的 HA 的成分特征相符。

References

- Aneer T K, Palanichamy M, Ashok M, *et al.* 2004. Influence of iron and temperature on the crystallization of calcium phosphates at the physiological pH[J]. *Materials Letters*, 58(3): 478~482.
- Aneer T K, Sundaram N M, Arivuoli D, *et al.* 2005. Influence of an organic and an inorganic additive on the crystallization of dicalcium phosphate dihydrate[J]. *Journal of Crystal Growth*, 285(3): 380~387.
- Blackburn W H and Dennen W H. 1988. *Principles of Mineralogy*[M]. Dubuque, Iowa: Wm. C Brown Publishers, 299.
- Chen X, Li Y, Hodgson P D, *et al.* 2009. Microstructures and bond strengths of the calcium phosphate coatings formed on titanium from different simulated body fluids[J]. *Materials Science and Engineering: C*, 29(1): 165~171.
- Combes C, Rey C and Freche M. 1998. XPS and IR study of dicalcium phosphate dihydrate nucleation on titanium surfaces[J]. *Colloids and surfaces B: Biointerfaces*, 11(1): 15~27.
- Fowler B O, Moreno E C and Brown W E. 1966. Infra-red spectra of

- hydroxyapatite, octacalcium phosphate and pyrolysed octacalcium phosphate[J]. Archives of oral Biology, 11(5): 477~492.
- Gilinskaya L G, Grigorieva T N, Okuneva G N, *et al.* 2003. Investigation of pathogenic mineralization on human heart valves. 1. Chemical and phase composition[J]. Journal of Structural Chemistry, 44(4): 622~631.
- He L and Feng Z. 2007. Preparation and characterization of dicalcium phosphate dihydrate coating on enamel[J]. Materials Letters, 61(18): 3 923~3 926.
- Heise U, Osborn J F and Duwe F. 1990. Hydroxyapatite ceramic as a bone substitute[J]. International Orthopaedics, 14(3): 329~338.
- Kawasaki T, Niikura M and Kobayashi Y. 1990. Fundamental study of hydroxyapatite high-performance liquid chromatography: III. Direct experimental confirmation of the existence of two types of adsorbing surface on the hydroxyapatite crystal[J]. Journal of Chromatography A, 515: 125~148.
- Kay M I, Young R A and Posner A S. 1964. Crystal structure of hydroxyapatite[J]. Nature, 204: 1 050~1 052.
- Lafon J P, Champion E, Bernache-Assollant D, *et al.* 2003. Thermal decomposition of carbonated calcium phosphate apatites[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 72(3): 1 127~1 134.
- Lazić S, Zec S, Miljević N, *et al.* 2001. The effect of temperature on the properties of hydroxyapatite precipitated from calcium hydroxide and phosphoric acid[J]. Thermochimica Acta, 374(1): 13~22.
- Li T, Takikawa K, Yoshizawa K, *et al.* 1994. Reaction of hydroxyapatite-sol in bone marrow[J]. Bio-medical Materials and Engineering, 5(2): 83~92.
- Madsen H E L. 2008. Influence of foreign metal ions on crystal growth and morphology of brushite ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) and its transformation to octacalcium phosphate and apatite[J]. Journal of Crystal Growth, 310(10): 2 602~2 612.
- Meng Fanlu, Wang Changqiu, Li Yan, *et al.* 2013. Mineralogy of psammoma bodies in two types of ovarian tumors[J]. Earth Science Frontiers, 20(3): 154~160(in Chinese with English abstract).
- Qin Shan, Lu Anhui and Wang Changqiu. 2008. The minerals in the human body[J]. Earth Science Frontiers, 15(6): 32~39(in Chinese with English abstract).
- Rehman I and Bonfield W. 1997. Characterization of hydroxyapatite and carbonated apatite by photo acoustic FTIR spectroscopy[J]. Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 8(1): 1~4.
- Shaltout A A, Allam M A and Moharram M A. 2011. FTIR spectroscopic, thermal and XRD characterization of hydroxyapatite from new natural sources[J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 83(1): 56~60.
- Shellis R P, Barbour M E, Jones S B, *et al.* 2010. Effects of pH and acid concentration on erosive dissolution of enamel, dentine, and compressed hydroxyapatite[J]. European Journal of Oral Sciences, 118(5): 475~482.
- Ślósarczyk A, Paszkiewicz Z and Paluszkievicz C. 2005. FTIR and XRD evaluation of carbonated hydroxyapatite powders synthesized by wet methods[J]. Journal of Molecular Structure, 744: 657~661.
- Temizel N, Giriskan G and Tas A C. 2011. Accelerated transformation of brushite to octacalcium phosphate in new biomineralization media between 36.5°C and 80°C[J]. Materials Science and Engineering: C, 31(5): 1 136~1 143.
- Xie J, Riley C, Kumar M, *et al.* 2002. FTIR/ATR study of protein adsorption and brushite transformation to hydroxyapatite[J]. Biomaterials, 23(17): 3 609~3 616.

附中文参考文献

- 孟繁露, 王长秋, 李 艳, 等. 2013. 两种卵巢肿瘤中砂粒体的矿物学研究[J]. 地学前缘, 20(3): 154~160.
- 秦 善, 鲁安怀, 王长秋. 2008. 人体中的矿物[J]. 地学前缘, 15(6): 32~39.