

氯羟磷灰石中羟基的 FTIR 研究

许涛, 刘羽, 黄志良

(武汉工程大学 材料科学与工程学院, 湖北 武汉 430073)

摘要: 通过固相法合成了一系列氯羟磷灰石(CIHAp)固溶体, 经 FTIR 表征发现, 纯羟基磷灰石(HAp)的羟基振动频率为 $3\,572\text{ cm}^{-1}$ 和 632 cm^{-1} 。当 Cl^- 进入 HAp 晶体结构后, 在 $3\,494\text{ cm}^{-1}$ 和 673 cm^{-1} 处各出现新的吸收谱带, 说明在其通道结构中形成 $\text{Cl}\cdots\text{HO}$ 氢键, 导致羟基的伸缩振动向低频偏移, 弯曲振动向高频偏移。与氟羟磷灰石的 FTIR 谱比较可知, CIHAp 的羟基振动谱带的位置与数量主要受氢键和周围结构环境变化程度影响。

关键词: 氯羟磷灰石; FTIR; 氢键; 通道离子

中图分类号: P578 D657

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2007)04-0371-04

A FTIR spectroscopic study of hydroxyl in chlorinated hydroxyapatite solid solutions

XU Tao, LIU Yu and HUANG Zhi-liang

(School of Material Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430073, China)

Abstract: A series of chlorinated hydroxyapatite(CIHAp) solid solutions composed of hydroxyapatite and chlorapatite were synthesized by the solid reaction method and were investigated using FTIR spectroscopy. In the experiment, vibration frequency of the hydroxyl group appeared at $3\,572$ and 632 cm^{-1} in pure hydroxyapatite (HAp). When Cl^- ions entered the crystal structure of HAp, a new absorption band was observed at $3\,494$ and 673 cm^{-1} respectively. These phenomena indicated that the hydrogen-bond forming in the channel structure made the stretching band shift towards a lower frequency and also resulted in the flexural band shift towards a higher frequency. A comparison with the FTIR spectra of fluoridated hydroxyapatite showed that the location and amount of vibration bands of the hydroxyl group in CIHAp were mainly affected by the hydrogen-bond and its surrounding structural variation.

Key words: chlorinated hydroxyapatite; FTIR; hydrogen-bond; channel ions

羟基磷灰石(hydroxyapatite, 简称 HAp)是人与动物硬体部分的主要无机物,也是重要的生物陶瓷原料。在 HAp 结构中,存在着广泛的类质同像替换,其中,阴离子(F^- 、 OH^- 、 Cl^- 等)替换行为对磷灰石的性质有很大影响。例如,通道离子 Cl^- 含量与骨磷灰石中骨和牙珐琅生长有关(黄志良等, 2002),对磷灰石的催化、离子交换等性能也有较大的影响

(Yanagisawa *et al.*, 1999)。此外,在矿物学上,磷灰石中 F^- 、 OH^- 、 Cl^- 等离子可作为一种潜在的地温计和岩浆、变质和热液过程中磷行为的指示剂(Hughes *et al.*, 1990)。因此,研究磷灰石通道离子替换行为及其影响在医学、材料科学、地球科学等方面具有重要的意义。

目前,文献报道关于阴离子替换磷灰石的研究,

收稿日期: 2006-10-09; 修订日期: 2006-12-11

基金项目: 湖北省科技攻关计划项目(2006AA101c45)

作者简介: 许涛(1981-)男, 硕士研究生, 从事矿物材料研究, E-mail: xutao940@sohu.com 通讯作者: 刘羽 liuyu@fzu.edu.cn

主要有制备工艺条件对 Cl^- 离子替换羟基的影响 (Yanagisawa *et al.*, 1999);天然磷灰石中通道离子 (F^- 、 Cl^- 、 OH^-) 排序问题探讨 (Hughes *et al.*, 1989) 及在地层学上的研究 (Boudreau *et al.*, 1995) 人工合成氟羟磷灰石的羟基吸收谱带变化及氢键的影响等研究 (Penel *et al.*, 1997; 黄志良等, 2003; Rodríguez-Lorenzo *et al.*, 2003), 而对其他通道离子替换行为的研究不多。因此, 本文通过固相法合成一系列氯羟磷灰石固溶体 (CIHAp), 利用 FTIR 表征手段对羟基的振动光谱进行了研究, 侧重讨论了氢键和通道结构对羟基的影响。

1 实验部分

1.1 氯羟磷灰石固溶体的制备

采用共沉淀法制备 HAp , 按照一定化学计量比分别配制 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 和 $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$ 溶液, 将 Ca^{2+} 溶液缓慢倒入 PO_4^{3-} 溶液后, 滴加氨水调节混合溶液的 pH 值为 10, 在水浴锅恒温反应 24 h。最后将沉淀物过滤、洗涤多次, 即得到 HAp 样品编号 A0。

系列 CIHAp 固溶体的制备, 将 CaCl_2 和 HAp 按化学计量配比 (x) 为 10%、20%...90% 混合均匀, 在 1000°C 下, 煅烧 2 h, 自然冷却至室温, 用 4% NH_4Cl 溶液洗去产物中的 CaO , 最后用蒸馏水多次洗涤、过滤、烘干, 即得到样品。依其化学计量比分别将样品编号为: A1、A2、...A9。

端氧氯磷灰石 (ClAp) 的制备, 按一定化学计量比配制 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 、 CaCl_2 和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 用玛瑙研磨中混合均匀后, 于马弗炉中煅烧 3 h, 温度为 1100°C , 自然冷却后即可得到 ClAp 样品编号 A10。

1.2 表征方法

X 射线衍射分析 (XRD): 采用 Shimadzu XD-5A 型 X 射线衍射仪对样品进行分析, 测试条件: $\text{CuK}\alpha$ 辐射, $30\text{ kV} \times 20\text{ mA}$, 以连续扫描方式扫描, 采样步宽 0.02° , 扫描速度为 $1^\circ/\text{min}$ 。

FTIR 分析: 用 Nicolet Impact 420 型傅立叶红

外光谱仪 (FTIR, KBr 压片) 进行红外分析。

2 结果与讨论

2.1 CIHAp 磷灰石系列的 XRD 分析

从图 1 可看出, 制备的所有样品中未出现杂质相, 且随 Cl^- 含量 (化学计量比) 的增加, 衍射花样出现规律性变化。选用指标化的 (002)、(210)、(211)、(112)、(300)、(202)、(310)、(222)、(213)、(004) 等面网, 根据磷灰石为六方晶系, 在 Unitcell 软件中可计算出样品的晶胞参数, 见表 1。

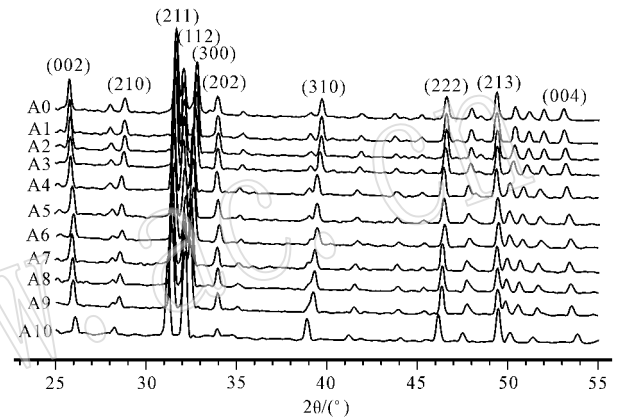


图 1 CIHAp 系列的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of CIHAp series

从表 1 可发现, 随化学计量比增加, 晶胞参数 a 增大, c 减小, 表明制备的 CIHAp 磷灰石系列中 Cl^- 的替代量按一定梯度增长, 因此, 尽管不知道 Cl^- 的具体替代量, 但对该样品的 FTIR 分析仍然有一定的价值和意义。

2.2 CIHAp 固溶体的 FTIR 分析

由图 1 和图 2 表明, 制备的 HAp 为纯羟基磷灰石, 结晶完好, 没有杂质离子, 表明用该 HAp 制备的一系列 CIHAp, 不会因杂质离子的存在而影响其振动光谱的研究。

从图 3 可看出, 纯 HAp 的羟基振动频率为 3572 cm^{-1} (伸缩振动) 和 632 cm^{-1} (弯曲振动)。当 Cl^- 进

表 1 CIHAp 系列磷灰石的晶胞参数

Table 1 Unit-cell parameters of CIHAp series

样品	A0	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9	A10
晶胞参数 a	9.438(2)	9.455(2)	9.456(3)	9.475(3)	9.502(3)	9.506(1)	9.511(4)	9.543(1)	9.545(6)	9.559(1)	9.601(4)
晶胞参数 c	6.896(1)	6.893(1)	6.892(4)	6.887(3)	6.883(2)	6.869(3)	6.867(2)	6.865(2)	6.858(2)	6.851(3)	6.824(2)

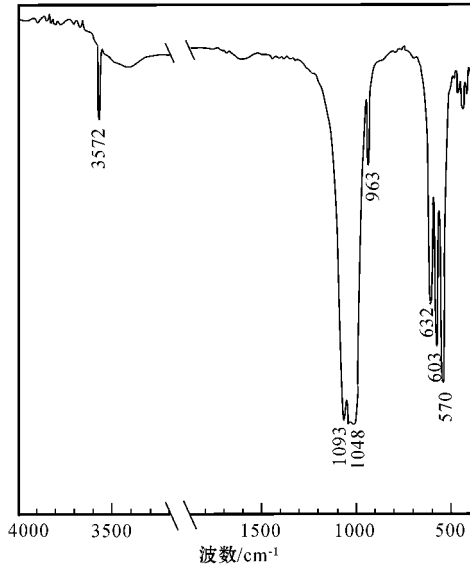


图 2 羟基磷灰石的 FTIR 图

Fig.2 FTIR spectra of hydroxyapatite

入 HAp 晶体结构后,在 3494 cm^{-1} 和 673 cm^{-1} 处各出现 1 个吸收谱带。随着化学计量比增大,这两个谱带强度先增强后减弱,而 3572 cm^{-1} 和 632 cm^{-1} 处的吸收带强度不断减弱,其强度变化可根据 Rapacz-Kmita 等(2005)的方法表示,即:将羟基振动吸收带的强度与 PO_4^{3-} 在 1052 cm^{-1} 左右的吸收带相比,可得到羟基的相对强度,即 $I_{\text{OH}}/I_{\text{PO}_4^{3-}}$ 。其中,吸收带的强度采用峰的高度表示。文中列出了 I_{3572}/I_{1052} (R1) 和 I_{632}/I_{1052} (R2) 值,如图 4 所示(其中 A8 和 A9 的羟基振动峰已观察不到,故未列出其值)。从图中可看出,当 $x < 0.4$ 时,羟基的相对强度变化较大;当 $x > 0.4$ 时,其相对强度变化趋于平缓。结合 3494 cm^{-1} 和 673 cm^{-1} 处各谱带强度变化,表明 ClHAp 晶体结构通道中, Cl^- 取代羟基的可能形式为 ①当 Cl^- 含量小于羟基时,通道结构中的羟基存在形式为 $[\text{OH}\cdot\text{OH}]$ 和 $[\text{OH}\cdots\text{Cl}]$; ②当 Cl^- 含量大于羟基时 $[\text{OH}\cdots\text{Cl}]$ 中的氢键结构优先被打破,其含量减少,而 $[\text{OH}\cdot\text{OH}]$ 的含量也随 Cl^- 含量的增加而减少。

众所周知,活性基团所处的结构环境对其振动频率有一定的影响。因此,上述现象可作如下解释:在纯 HAp 结构通道中,尽管羟基位于 m 面上方或下方,距 m 面 0.35 \AA (Hughes *et al.*, 1989),但是所处的结构环境相同,故在 FTIR 图中,羟基只表现出 2 个尖锐的振动吸收带(伸缩振动和弯曲振动)。当 Cl^- 替换羟基位置后,打破了原来羟基的结构顺序,

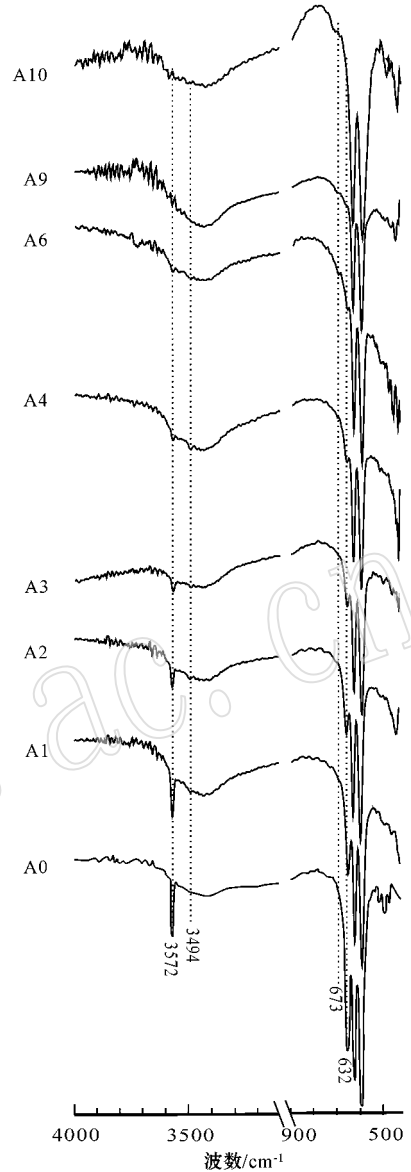


图 3 ClHAp 系列的 FTIR 图谱

Fig.3 FTIR spectra of ClHAp series

形成 $[\text{Cl}\cdots\text{HO}]$ 氢键,导致羟基的 $\text{H}-\text{O}$ 键键强减弱,键力常数减小,使其伸缩振动频率向低频偏移。同时,羟基的弯曲振动频率由于氢键的作用向高频偏移。因此,在 FTIR 图中出现 3494 cm^{-1} 和 673 cm^{-1} 振动吸收带。

将 ClHAp 与氟羟磷灰石(FHAp)进行比较, F^- 的电负性(0.4)大于 Cl^- 离子(0.3),对 $\text{O}-\text{H}$ 键的作用更大,会造成 $\text{O}-\text{H}$ 键的键力常数更小, FHAp 的羟基伸缩振动较 ClHAp 将出现在更低频率的位置。但从黄志良等人(2003)关于 FHAp 的 FTIR 图谱研究中发现: FHAp 的羟基伸缩振动频率在 3544 cm^{-1} 左右,比 ClHAp 的振动频率(3494 cm^{-1})

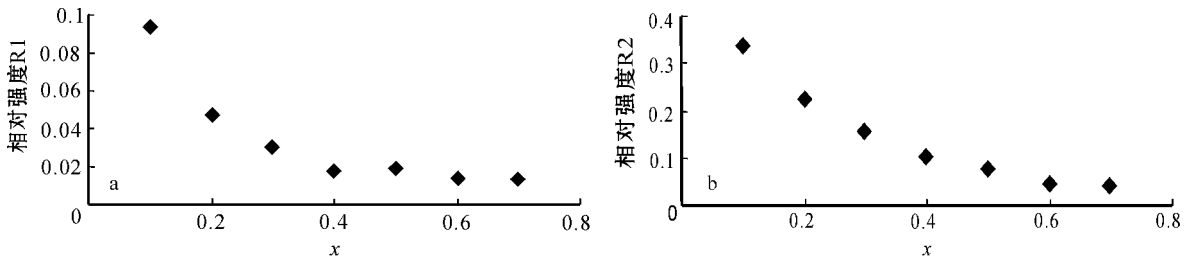


图4 羟基伸缩振动峰(a)和羟基弯曲振动峰(b)的相对强度

Fig. 4 Relative intensity of hydroxyl stretching band(a) and hydroxyl flexural band(b)

高,说明ClHAp的羟基不只受氢键影响,还与羟基周围结构环境变化程度有关。从文献报道(黄志良等,2002)可知,ClHAp的晶胞参数的变化较FHAp大,表明当Cl⁻进入HAp结构通道中,引起C_a(2)间距和磷氧四面体较大变化,使O—H间的偶极矩变化程度增大,从而导致羟基的伸缩振动在更低频率位置出现。因此,在ClHAp晶体结构中,氢键和羟基周围结构环境变化程度对羟基的振动频率有较大影响。这在羟基吸收谱带的强度变化上亦能反映。

在振动光谱中,活性基团的吸收带强度受跃迁几率的影响,跃迁几率越大,其强度越强。从图3可发现,3494 cm⁻¹和673 cm⁻¹两处的吸收谱带强度不大。可能是因为:①该羟基基团数目的变化。随着x增加,羟基中的受氢键影响的数目先增后减,故在FTIR图谱中,在3494 cm⁻¹和673 cm⁻¹处出现的吸收带强度从A0~A4逐渐增强,之后渐渐消失;②该基团偶极矩振幅的变化。若该基团的结构环境变化,其偶极矩振幅也必定变化(赫兹堡,1986)。当Cl⁻替换羟基的位置,造成相邻羟基的周围结构环境变化,即C_a(2)之间间距增大,磷氧四面体出现不同程度的畸变。因此该羟基的偶极矩振幅减小,使其吸收带强度减弱。

3 结论

(1)纯HAp的羟基振动频率为3572 cm⁻¹(伸缩振动)和632 cm⁻¹(弯曲振动)。当Cl⁻进入HAp晶体结构后,在3494 cm⁻¹和673 cm⁻¹处各出现一个吸收谱带。其原因是在通道结构中形成Cl...HO氢键,导致羟基的伸缩振动向低频偏移,弯曲振动向高频偏移。

(2)与氟羟磷灰石的FTIR谱比较,氢键和羟基周围结构环境变化程度对ClHAp的羟基影响较大。

(3)羟基在3494 cm⁻¹和673 cm⁻¹两处的吸收谱带强度较弱,可能的原因是:该羟基基团数目的变化或其偶极矩振幅减小。

致谢 样品的FTIR测试由武汉工程大学测试中心李蕾老师完成,谨致谢忱!

References

- Boudreau E A, Love C and Prendergast D M. 1995. Halogen geochemistry of the Great Dyke, Zimbabwe [J]. *Contrib Mineral. Petrol.*, 122: 289~300.
- Herzberg G. 1986. *Molecular Spectra and Molecular Structure* [M]. Beijing: Science Press, 234~247 (in Chinese).
- Huang Zhiliang, Liu Yu, Wang Dawei, et al. 2002. XRD investigation on comparative crystal chemistry of channel-ions substituted apatite solid solutions [J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 18 (10): 976~980 (in Chinese).
- Huang Zhiliang, Liu Yu, Wang Dawei, et al. 2003. FT-IR investigation on comparative crystal chemistry on fluor-hydroxyapatite solid solutions [J]. *J. Wuhan Inst. Chem. Tech.*, 25(1): 55~57 (in Chinese).
- Hughes M J, Cameron M and Crowley D K. 1989. Structural variations in natural F, OH, and Cl apatites [J]. *American Mineralogist*, 74: 870~876.
- Hughes M J, Cameron M and Crowley D K. 1990. Crystal structures of natural ternary apatites: solid solution in the Ca₅(PO₄)₃X (X = F, OH, Cl) system [J]. *American Mineralogist*, 75: 295~304.
- Penel G, Leroy G, Rey C, et al. 1997. Infrared and Raman microspectrometry study of fluor-fluor-hydroxy and hydroxyl-apatite powders [J]. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 8: 271~276.
- Rapacz-Kmita A, Paluszkiwicz C, Ślósarczyk A, et al. 2005. FTIR and XRD investigations on the thermal stability of hydroxyapatite during hot pressing and pressureless sintering processes [J]. *Journal of Molecular Structure*, 744~747: 653~656.
- Rodríguez-Lorenzo M L, Hart N J and Gross A K. 2003. Influence of fluorine in the synthesis of apatites. Synthesis of solid solutions of hydroxyl-fluorapatite [J]. *Biomaterials*, 24: 3777~3785.
- Yanagisawa K, Rendon-Angeles C J, Ishizawa N, et al. 1999. Topotaxial replacement of chlorapatite by hydroxyapatite during hydrothermal ion exchange [J]. *American Mineralogist*, 84: 1861~1869.

附中文参考文献

- 赫兹堡 G. 1986. *分子光谱与分子结构* [M]. 北京: 科学出版社, 234~247.
- 黄志良, 刘羽, 王大伟, 等. 2002. 通道离子替换磷灰石固溶体比较晶体化学 XRD 研究 [J]. *无机化学学报*, 18(10): 976~980.
- 黄志良, 刘羽, 王大伟, 等. 2003. 氟羟磷灰石固溶体比较晶体化学 FT-IR 研究 [J]. *武汉化工学院学报*, 25(1): 55~57.