



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111420629 A

(43)申请公布日 2020.07.17

(21)申请号 202010019261.3

(22)申请日 2020.01.08

(30)优先权数据

2019-002040 2019.01.09 JP

(71)申请人 国立研究开发法人日本原子力研究

开发机构

地址 日本茨城县那珂郡

(72)发明人 関根由莉奈 南川卓也 香西直文

(74)专利代理机构 北京品源专利代理有限公司

11332

代理人 吕琳 朴秀玉

(51)Int.Cl.

B01J 20/02(2006.01)

A61L 27/12(2006.01)

A61L 27/50(2006.01)

权利要求书1页 说明书6页 附图7页

(54)发明名称

富含碳酸基的碳酸磷灰石

(57)摘要

本发明提供一种重金属吸附能力优异的富含碳酸基的碳酸磷灰石。一种碳酸磷灰石，其含有15.6重量%以上的碳酸基，含有铜(Cu)、锌(Zn)、锶(Sr)、镁(Mg)、钾(K)、铁(Fe)、钠(Na)中的至少一种，优选Ca/P的摩尔比为1.5以上。

1. 一种碳酸磷灰石,其含有15.6重量%以上的碳酸基。
2. 根据权利要求1所述的碳酸磷灰石,其含有16.0重量%以上的碳酸基。
3. 根据权利要求1所述的碳酸磷灰石,其中,
Ca/P的摩尔比为1.5以上。
4. 根据权利要求1所述的碳酸磷灰石,其含有铜Cu、锌Zn、锶Sr、镁Mg、钾K、铁Fe、钠Na中的至少一种。
5. 根据权利要求1所述的碳酸磷灰石,其含有微晶尺寸平均为1~100nm的晶体结构。
6. 根据权利要求1所述的碳酸磷灰石,其为块体。
7. 根据权利要求1所述的碳酸磷灰石,其为平均粒径10μm~500μm的粉末状。
8. 根据权利要求1~7中任一项所述的碳酸磷灰石,其源自动物骨。
9. 一种金属吸附材料,其含有权利要求1~8中任一项所述的碳酸磷灰石。
10. 根据权利要求9所述的金属吸附材料,其中,
金属为选自镉、锶、钴、铜、铅、锰、镍、镁、汞、砷、铝、锡、铍以及铀中的一种以上。

富含碳酸基的碳酸磷灰石

技术领域

[0001] 本发明涉及一种能适合用作金属吸附材料等的富含碳酸基的碳酸磷灰石及其应用。

背景技术

[0002] 磷灰石化合物与生物体的亲和性良好,因此,以作为人工骨、药物输送载体等的原材料的应用为目标,对合成法、物性进行了大量研究。此外,对有害金属也具有吸附性,因此也作为吸附材料被提出。但是,其吸附性能、离子选择性残存问题。

[0003] 在专利文献1中公开了一种含有1重量%~15重量%的碳酸基的含碳酸的磷酸钙,但其是通过在磷酸钙过饱和溶液中混合碳酸溶液而制作成的,碳酸基导入率不充分。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本特开2005-126335号公报

发明内容

[0007] 本发明的问题在于,提供一种能适合用作金属吸附材料等的富含碳酸基的碳酸磷灰石。

[0008] 本发明人等为了解决上述问题而进行了深入研究,结果发现了:通过利用家畜骨进行烧成工序和碱性碳酸化合物反应工序,可得到富含碳酸基的金属离子选择性和吸附能力优异的碳酸磷灰石化合物。即,成功制造出富含碳酸基的碳酸磷灰石。基于如上所述的见解而完成了本发明。

[0009] 本发明提供以下内容。

[0010] [1]一种碳酸磷灰石,其含有15.6重量%以上的碳酸基。

[0011] [2]根据[1]所述的碳酸磷灰石,其含有16.0重量%以上的碳酸基。

[0012] [3]根据[1]或[2]所述的碳酸磷灰石,其中,Ca/P的摩尔比为1.5以上。

[0013] [4]根据[1]~[3]中任一项所述的碳酸磷灰石,其含有铜(Cu)、锌(Zn)、锶(Sr)、镁(Mg)、钾(K)、铁(Fe)、钠(Na)中的至少一种。

[0014] [5]根据[1]~[4]中任一项所述的碳酸磷灰石,其含有微晶尺寸平均为1~100nm的晶体结构。

[0015] [6]根据[1]~[5]中任一项所述的碳酸磷灰石,其为块体。

[0016] [7]根据[1]~[5]中任一项所述的碳酸磷灰石,其为平均粒径10μm~500μm的粉末状。

[0017] [8]根据[1]~[7]中任一项所述的碳酸磷灰石,其源自动物骨。

[0018] [9]一种金属吸附材料,其含有[1]~[8]中任一项所述的碳酸磷灰石。

[0019] [10]根据[9]所述的金属吸附材料,其中,金属为选自镉、锶、钴、铜、铅、锰、镍、镁、汞、砷、铝、锡、铍以及铀中的一种以上。

[0020] 发明效果

[0021] 根据本发明,可提供一种富含碳酸盐的新型磷灰石系化合物。本发明的碳酸磷灰石对于镉、锶、钴、铜、铅、锰、镍以及铀等显示出高选择性和高吸附性能。特别是,在实施例中可知:对于锶显示出约15000mL/g的Kd值。通用的沸石、无调整的骨的Kd为约3000mL/g,以往的合成磷灰石的Kd也为10000mL/g左右,因此可以说是极其优异的吸附性能。认为其一个原因是构成磷灰石的微晶小、依赖于碳酸基的稳定的吸附位点。此外,本发明的碳酸磷灰石也可以含有铜、锌、锶、镁、钾、铁、钠等金属,由此,也可以认为电荷状态发生变化或者产生晶格缺陷而对吸附有利地发挥作用。

[0022] 本发明的碳酸磷灰石的用途并不特别限制,也能用作人工骨、药物输送载体等的原材料,作为特别适合的用途,可列举出:放射性金属的吸附;能应用于去除材料、污染土壤、污染水、海水、废矿山的土壤等的有害金属的吸附;去除材料。

[0023] 此外,本发明的碳酸磷灰石也能用作茜素红、甲醛、蛋白质、病毒、大肠杆菌等细菌类等有机物的吸附材料。

附图说明

[0024] 图1是碱性碳酸化合物处理前后的骨试样的照片。

[0025] 图2是在进行碱性碳酸化合物处理和干燥处理后进行粉碎而得到的骨试样粉末的照片。

[0026] 图3表示骨试样粉末的X射线衍射(XRD)图案。

[0027] 图4表示骨试样粉末的红外吸收(IR)光谱。

[0028] 图5是表示骨试样粉末的扫描电子显微镜(SEM)图像和透射电子显微镜(TEM)图像的照片。

[0029] 图6是表示各试样的锶吸附的分配系数(Kd)值的曲线图。

[0030] 图7是表示通过有碱性碳酸化合物处理或无碱性碳酸化合物处理而得到的骨试样粉末的TEM图像的照片。

[0031] 图8是表示碳酸氢钠的添加量与碳酸基导入率的关系的曲线图。

[0032] 图9是表示本发明的碳酸磷灰石材料的吸附能力的金属离子选择性的图表。

[0033] 图10是表示使用了各种碳酸盐时的碳酸基导入效果的曲线图。

具体实施方式

[0034] <本发明的碳酸磷灰石>

[0035] 本发明的碳酸磷灰石的特征在于含有15.6重量%以上的碳酸基。

[0036] 碳酸基的含量优选为16.0重量%以上。上限值没有特别限制,例如为30.0重量%或25重量%。需要说明的是,碳酸基含量可以通过将在红外吸收光谱的1400~1550cm⁻¹出现的碳酸基的吸收带的吸收强度与碳酸含量已知的含碳酸的磷酸钙进行比较而定量。

[0037] 本发明的碳酸磷灰石具有以下组成:在以钙、磷酸基、羟基为主要组成的磷灰石化合物中,磷酸基和/或羟基的一部分被碳酸基取代。

[0038] 本发明的碳酸磷灰石的Ca/P摩尔比例如为1.5以上,也可以为1.7以上。上限值没有特别限制,例如为1.74。Ca/P摩尔比例如可以通过ICP(Inductively Coupled Plasma:电

感耦合等离子体)发射光谱分析法进行测定。

[0039] 此外,本发明的碳酸磷灰石优选含有铜、锌、锶、镁、钾、铁、钠等钙以外的金属。对于它们的含量而言,例如,在将总重量设为100%来计算的情况下,各个金属为0.01~1.0重量%,合计为0.5~5重量%。这些金属的含量可以通过X射线荧光分析等进行测定。

[0040] 本发明的碳酸磷灰石的ζ电势可以为-15mV以下。由此,能发挥更优异的金属吸附能力。

[0041] 本发明的碳酸磷灰石可以为含有晶体结构的化合物,该情况下,对于构成晶体的最小单元的微晶的大小而言,也能得到微晶尺寸平均为1~100nm左右的微晶比以往小的晶体。微晶尺寸可以通过透射电子显微镜观察法、X射线衍射法进行测定。

[0042] 通过本发明的方法得到的碳酸磷灰石既可以为块体,也可以为粉末。作为粉末,例如可举例示出平均粒径10μm~500μm的粉末。平均粒径可以通过显微镜观察法、筛分法或光散射法进行测定。

[0043] <本发明的碳酸磷灰石的制法的一个例子>

[0044] 本发明的碳酸磷灰石例如可以以牛、猪、禽等家畜等的骨为原料,通过以下的方法得到。不过,本发明的碳酸磷灰石不限定于通过以下的材料、方法得到的物质。

[0045] 可以通过以下工序制作碳酸磷灰石:将家畜骨在高温、高压下进行烧成处理,之后去除骨髓的工序(工序1);使碱性碳酸化合物进行反应的工序(工序2);进而,根据需要使其干燥、粉末化而控制粒径的工序(工序3)。

[0046] 更具体而言,优选的是,在工序1中,在100~200℃的温度范围,优选在120~150℃的温度范围,在压力为大气压~三个大气压的范围,特别优选为约两个大气压下,进行烧成。烧成时间并不特别限制,可以根据处理量等适当调整,例如为0.5~5小时。通过该处理将骨髓从骨中剥离,因此能通过手工操作简易地去除骨髓。

[0047] 接着,进行工序2。该工序是为了将有机物从骨中去除和修饰碳酸基这两个目的而进行的。可以在水等液体中使骨烧成物与碱性碳酸化合物进行反应,温度为30~90℃的范围,特别理想的是40~60℃。此外,加入的盐为碳酸盐即可,可列举出NaHCO₃、Na₂CO₃、K₂CO₃、KHCO₃、CaCO₃、MgCO₃、Li₂CO₃、(NH₄)₂CO₃等。其中,理想的是NaHCO₃。浓度相对于骨试样为1wt%~50wt%的范围,特别理想的是10~50wt%。此外,反应时间为3~72小时,理想的是10~72小时。通过对盐浓度或反应时间进行调整,能控制碳酸基的导入率。

[0048] 反应后,对试样进行干燥。干燥方法没有特别限制,可以通过日晒、干燥机进行干燥。由此,通常可得到5~10cm左右的块状态的材料。根据需要,进行粉末化,由此能制作几十~几百μm的粉体。

[0049] <金属吸附材料>

[0050] 本发明的碳酸磷灰石对金属的吸附性能优异,因此能用作金属吸附材料。作为金属,可列举出镉、锶、钴、铜、铅、锰、镍、镁、汞、砷、铝、锡、铍以及铀等。例如,可以向含有它们中的一种以上金属的溶液中混合本发明的碳酸磷灰石,保温(incubate)一定时间,由此从溶液中吸附金属而进行分离、去除。例如,也可以将本发明的碳酸磷灰石制成粉末状并填充于柱中,使金属溶液通过该柱,由此对金属进行分离去除。使用量可以根据金属的种类、浓度适当调整。

[0051] [实施例]

[0052] 以下,列举实施例对本发明进行具体说明。不过,本发明的方案并不限定于以下的实施例。

[0053] 实施例1

[0054] (材料的制作和物性评价)

[0055] 将猪骨在130℃、两个大气压下加热3小时。将剥离的骨髓去除(工序1)。之后,向2.5g的试样和50mL的纯水中加入5g(试样1)、0.5g(试样2)、0.05g(试样3)、0.025g(试样4)的NaHCO₃,在45℃、大气压下加热48小时(工序2)。之后,用水进行清洗,在60℃下干燥2小时(图1)。将该试样粉碎至成为粉末状(图2)。将其作为本发明材料,进行以下的评价。作为比较,使用了在仅进行工序1后进行干燥、粉碎而得到的试样(试样a)、市售的羟基磷灰石。

[0056] 通过粉末X射线衍射测定确认了:本发明材料取得与市售的羟基磷灰石化合物相同的六方晶系(P6₃/m)的晶体结构(图3)。宽幅的背景(background)是因为非晶形(amorphous)结构,因此该材料为低结晶性。通过红外吸收光谱法对吸收光谱进行测量,结果确认了:本发明材料中含有碳酸基、磷酸基、羟基(图4)。而且,通过X射线荧光分析,明显可知:除了主要成分的钙(Ca)之外,还含有铜(Cu)、锌(Zn)、锶(Sr)、镁(Mg)、钾(K)、铁(Fe)、钠(Na)(表1)。根据这些结果,显示出本发明材料为含有金属离子的碳酸磷灰石。使用扫描电子显微镜(SEM)和透射电子显微镜(TEM)对本发明材料进行观察(图5)。其结果是,微晶的大小为:宽度为5~12nm、长度为20~85nm。

[0057] [表1]

[0058] 表1含有金属种类

元素种类	含有比(%)
钙(Ca)	93.48
铜(Cu)	1.98
锌(Zn)	1.64
锶(Sr)	1.31
钾(K)	0.63
铁(Fe)	0.57
钠(Na)	0.31
镁(Mg)	0.08

[0060] (锶的吸附性能的评价)

[0061] 为了评价本发明材料对锶的吸附性能,称量粉末试样35mg,加入含有0.01、0.1、1、10mM的锶的溶液7mL,搅拌5小时。使用过滤器对试样和溶液进行分离,通过利用ICP-OES(Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometer:电感耦合等离子体发射光谱仪)对溶液中的锶残存量进行测定来计算出吸附率。将结果示于图6。本发明材料显示出高吸附性能。此外,随着工序2中的NaHCO₃的添加量的增加,锶的吸附量提高。在试样1中,对于1mM的锶溶液显示出99.9%的去除率,分配系数(Kd)值为144859mL/g。这是比现有的吸附材料高的性能。除了锶之外,对于镁、镍、钴、铜、铅、锰、镉也显示出99.9%左右的吸附率。其中,显示出选择性地吸附锶、钴、镉的倾向。

[0062] 为了明确随着NaHCO₃的添加而吸附性提高的机制,首先对未添加NaHCO₃的试样α进行透射电子显微镜观察(图7)。与添加有NaHCO₃的情况相比,观察到微晶凝聚且被薄膜覆盖的样子。可以认为这是作为骨的成分的有机物。根据该结果,可以认为:通过NaHCO₃的添加而将包覆磷灰石的有机物去除,磷灰石相对于对象离子的接触面积提高有助于吸附性的提高。由此,显示出:随着NaHCO₃添加量的增加,有机物的去除率提高。

[0063] 根据吸收光谱求出碳酸/磷酸的强度比,根据峰值比计算出碳酸导入量。如已知的专利(磷酸钙微粒,日本特开2005-126335)所报道的方法那样,对已知的含碳酸的人工磷灰石进行质量分析,基于其结果求出峰值比与碳酸量的相关常数而进行计算。此外,Ca/P的摩尔比率通过ICP发射光谱分析法来进行计算。将结果示于表2和图8。随着NaHCO₃的添加量的增加,碳酸基的导入率增加。显示出通过现有的制造法无法得到的极高的碳酸导入率。作为其理由,可列举出:通过同时进行碱金属对有机物的去除和碳酸的导入,源自骨的磷灰石与碳酸的接触面积变大。碳酸所占有的部位为磷酸位点、羟基位点、还有non-apatitic(非磷灰石)位点、表面吸附位点中的任一种。

[0064] [表2]

[0065] 表2. 化学组成

试样	碳酸导入率 (wt%)	Ca/P
①	16.79	1.75
②	16.05	1.69
③	15.65	1.58
④	15.44	—
α	15.40	—

[0066] [0067] 将使用电泳光散射法对各试样进行ζ电势测定的结果示于表3。随着碳酸基的导入率的增加,ζ电势显示出负值。这是由于,随着碳酸基的导入,组成、晶体结构发生一些变化。该负电荷也是对阳离子系的有害金属的吸附有用的特性之一。

[0068] 根据以上的结果发现了,通过增加NaHCO₃的添加量,在以下两点的帮助下能合成具有高的金属离子的吸附性能的材料,即:(1)从骨中将有机物高效地去除,(2)通过碳酸基的导入而形成稳定的吸附位点。

[0069] [表3]

[0070] 表3试样的ζ电势

[0071]	ζ 电势 (mV)				
	①	②	③	α	羟基磷灰石
	-46.2	-32.1	-15.8	-14.7	-5.5

[0072] 而且,为了评价离子选择性,向含有镁、镍、钴、铜、铅、锰、镉、锶全部的水溶液中添加试样3和市售的羟基磷灰石,去除磷灰石试样。通过利用ICP-OES对残存的溶液中的金属离子浓度进行测定,求出去除率和Kd。在表4中示出试样3对于各元素的去除率。此外,在图9中示出与羟基磷灰石的Kd值的比较。例如,通常的羟基磷灰石在其他离子存在下对锶的去除率下降至40%左右,与其相比,本发明的材料即使在其他离子存在下也显示出99.9%的

去除率。如图9所示,与市售的磷灰石比较,本发明的试样特别是对于镉、钴、锶显示出高离子选择性。

[0073] [表4]

[0074] 表4混合溶液中的元素去除率(离子选择性)

[0075] 溶液中的元素种类	去除率%							
	Sr	Cd	Co	Pb	Ni	Cr	Co	Ru
试样	98.7	98.9	99.9	99.8	93.5	94.0	96.8	84.5

[0076] 实施例2

[0077] (材料的制作和物性评价)

[0078] 使用各种碳酸盐对碳酸的导入进行评价。将猪骨在130℃、两个大气压下加热3小时。将剥离的骨髓去除(工序1)。之后,向2.5g的试样和50mL的纯水中加入各5g的碳酸铵($(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$)、碳酸钠(Na_2CO_3)、碳酸氢钾(KHCO_3),在45℃、大气压下加热48小时(工序2)。之后,用水进行清洗,在60℃下干燥2小时。将该试样粉碎至成为粉末状。

[0079] 通过红外吸收光谱法对吸收光谱进行测量,结果确认了:在通过各个碳酸盐制成的试样中,观察到碳酸基峰值的强度增加,导入了碳酸(图10)。

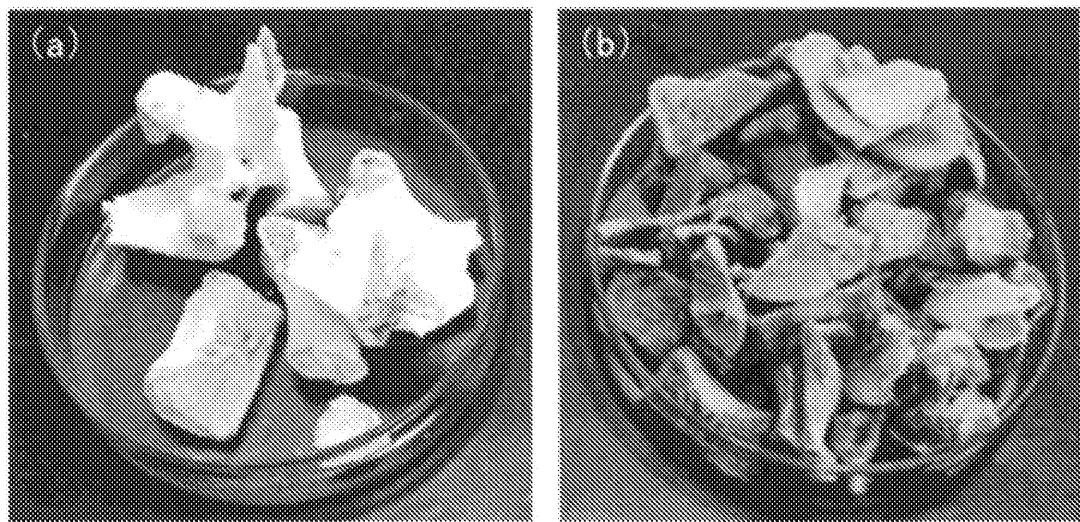


图1

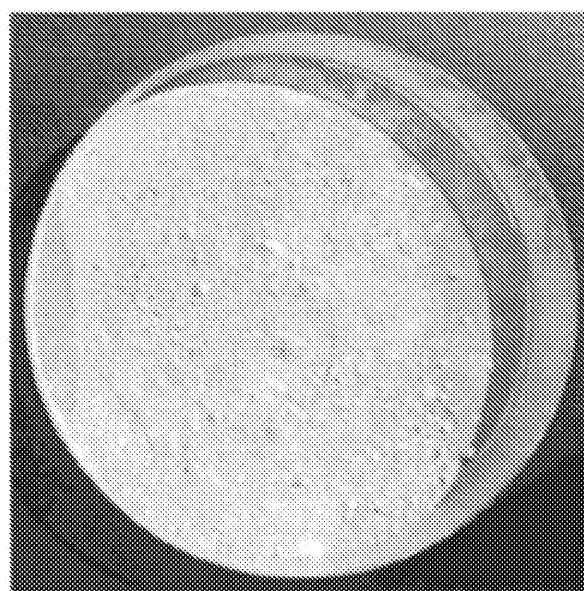


图2

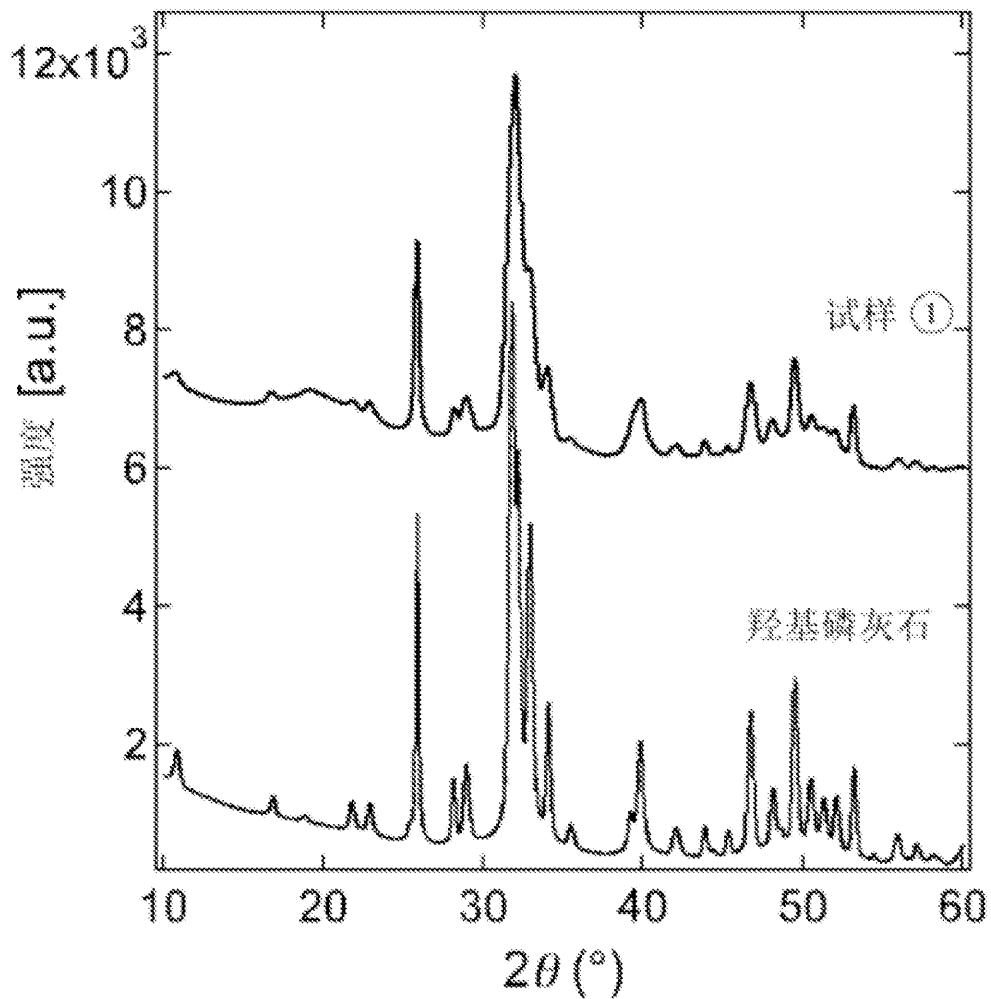


图3

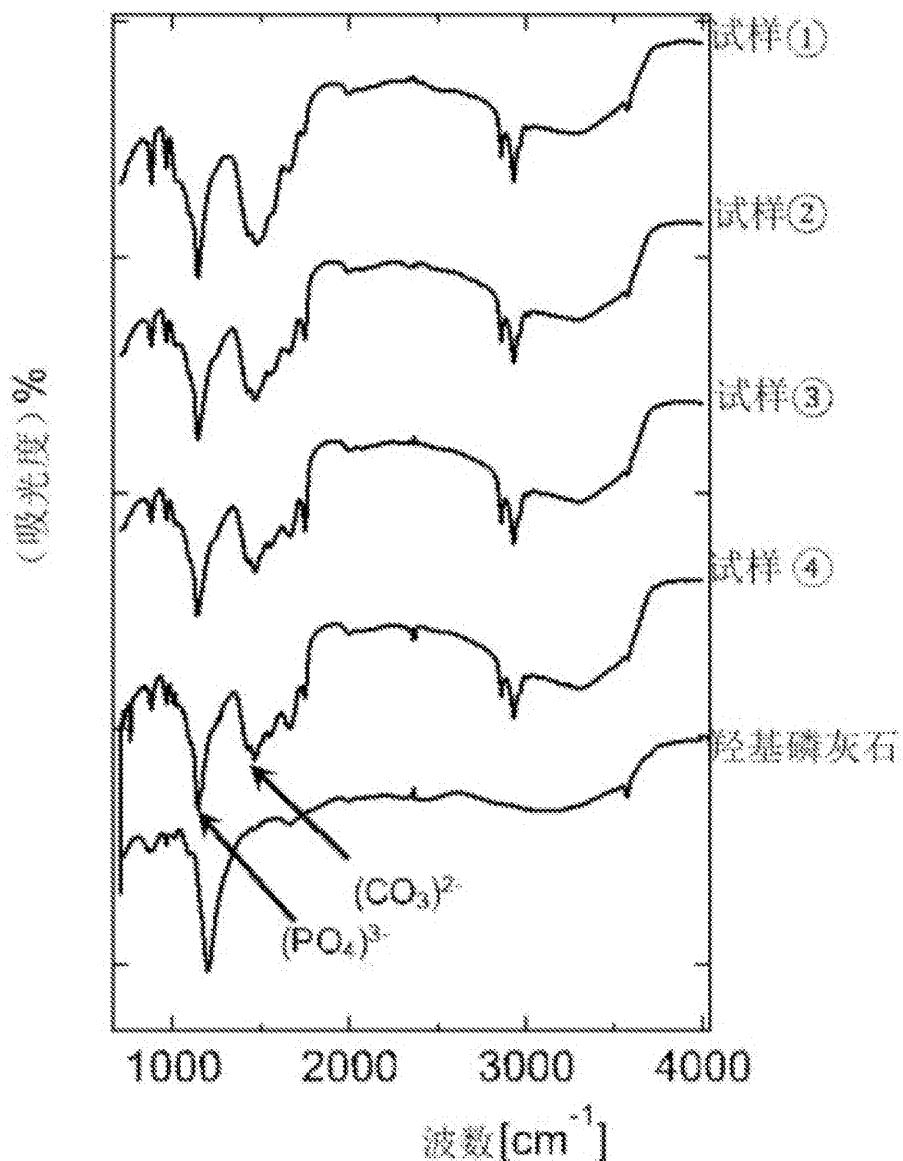


图4

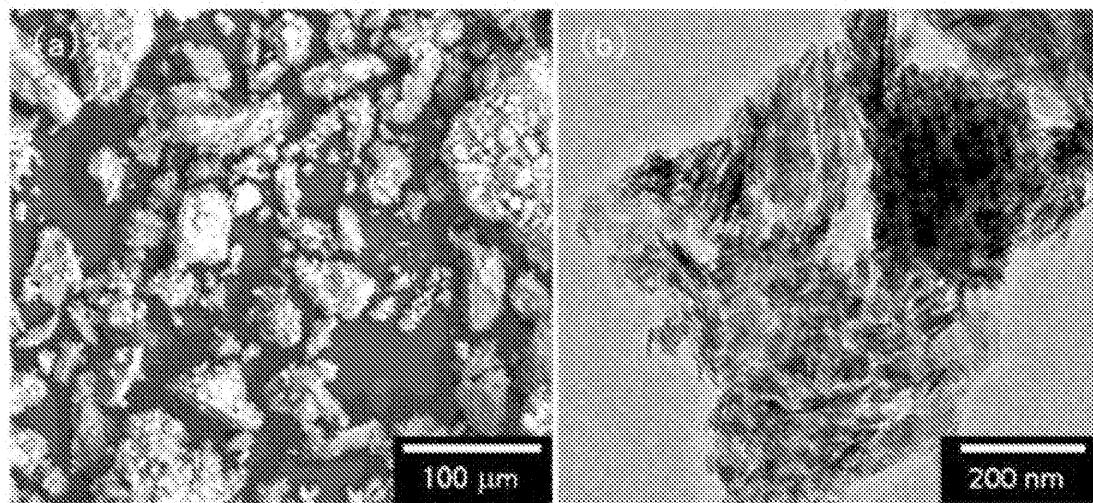


图5

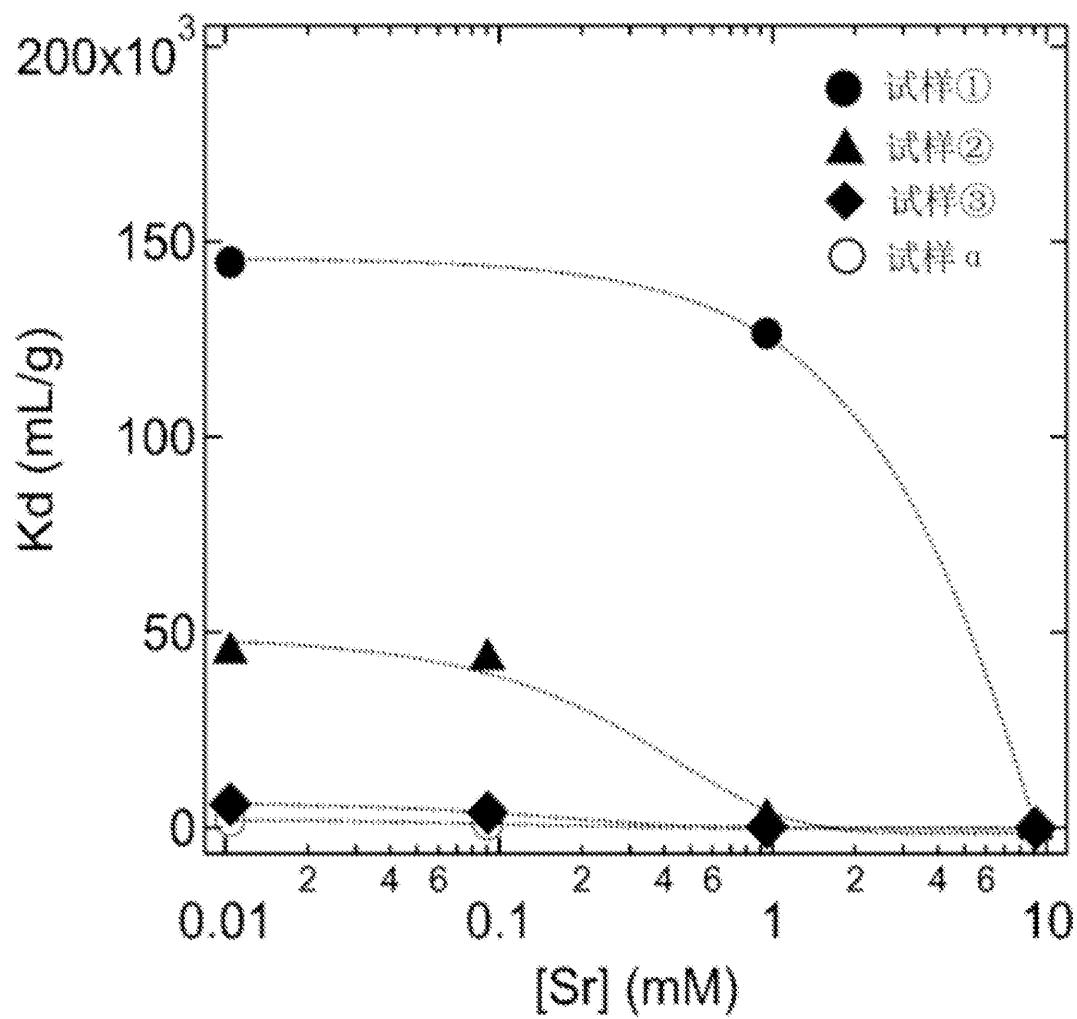


图6

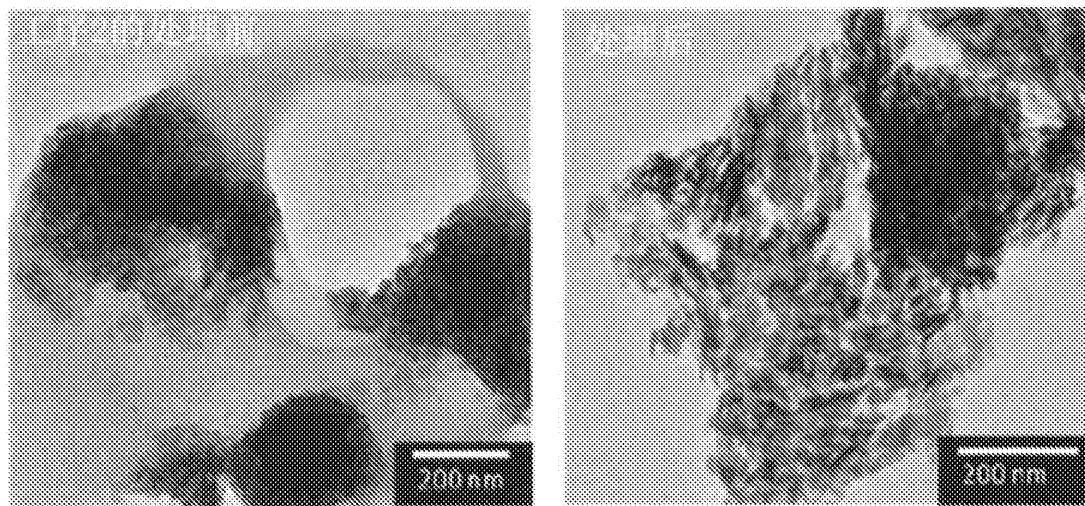


图7

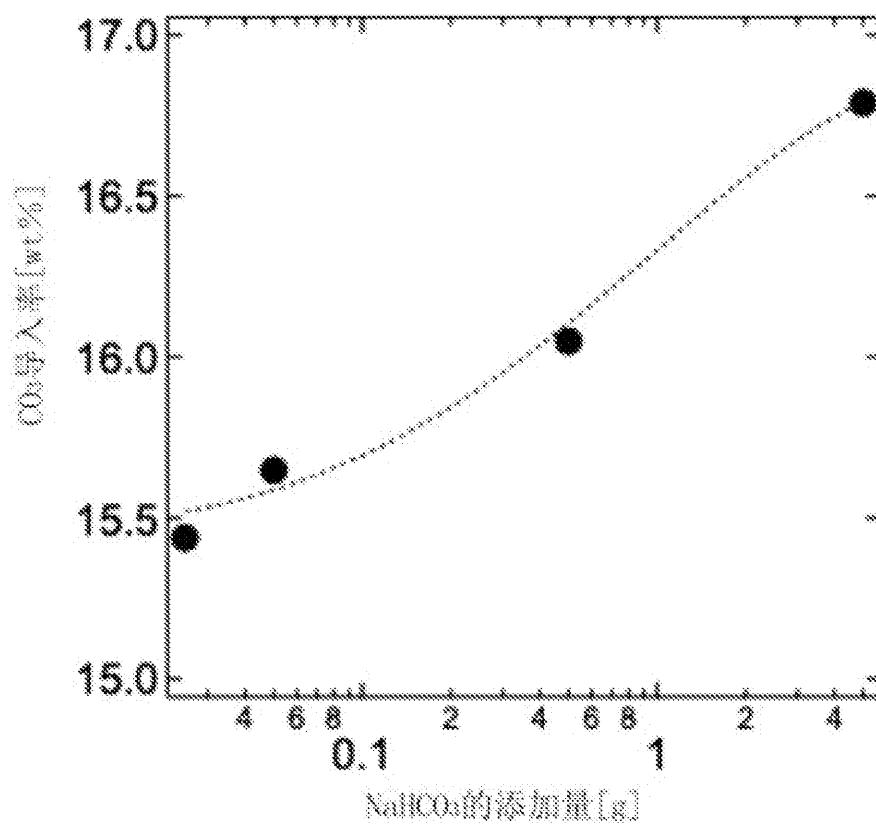


图8

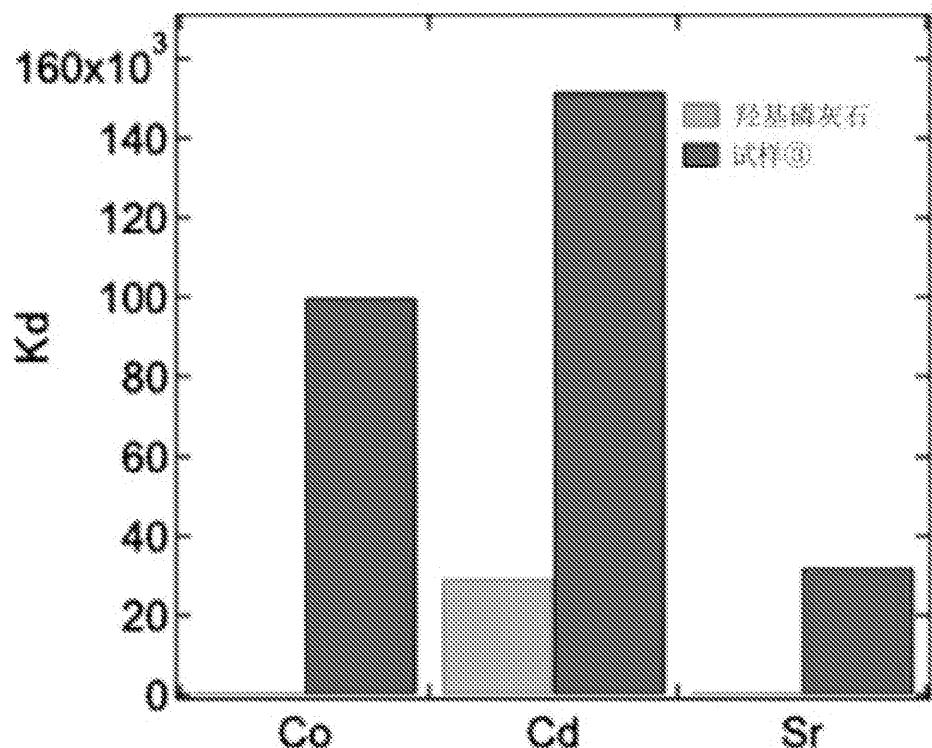


图9

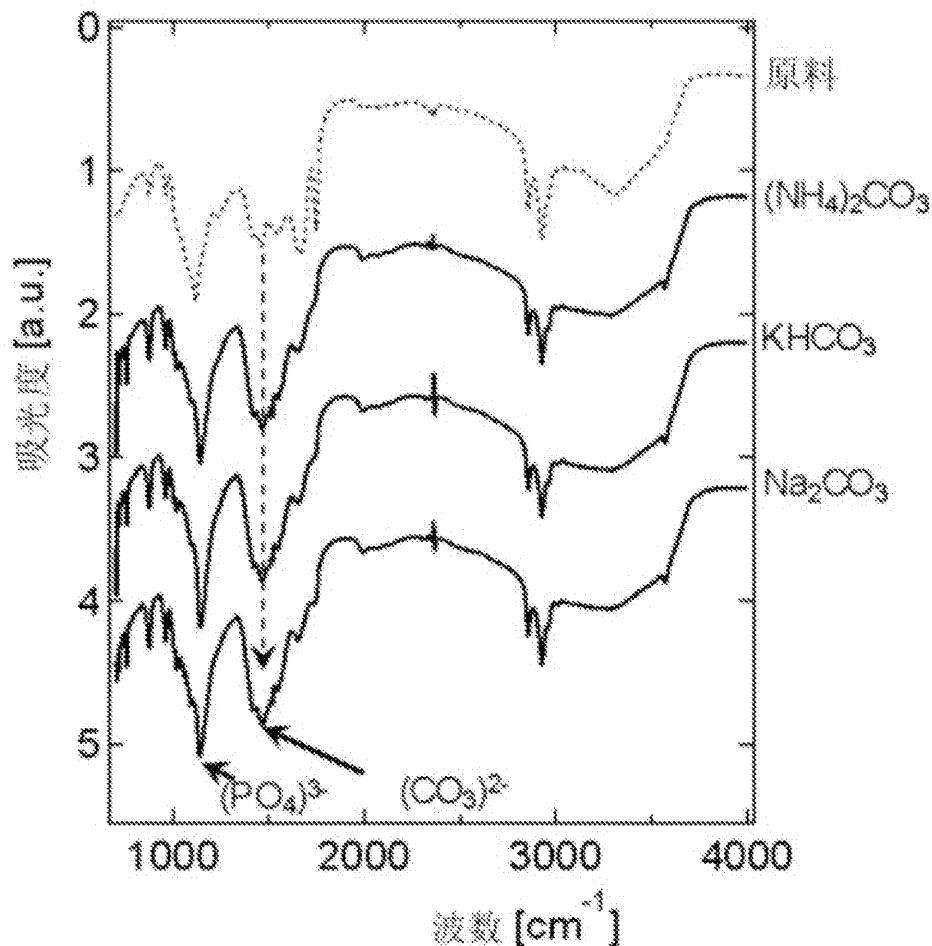


图10