

**СОРБЦИЯ ИОНОВ Co^{2+} , Pb^{2+} И Sr^{2+} ГИДРОКСИАПАТИТОМ,
ПОЛУЧЕННЫМ В ПРИСУТСТВИИ
ОКСИЭТИЛИДЕНДИФОСФОНОВОЙ КИСЛОТЫ**

© И. Л. Шашкова, А. И. Иванец,* Н. В. Китикова

Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси, Минск

* E-mail: Andreiivanets@yandex.ru

Поступила в Редакцию 18 января 2018 г.

После доработки 8 февраля 2019 г.

Принята к публикации 7 марта 2019 г.

Изучены физико-химические и сорбционные свойства гидроксиапатита, синтезированного в присутствии ингибитора кристаллизации — оксиэтилидендифосфоновой кислоты. Установлено влияние концентрации кислоты и фосфатно-кальциевых реагентов на сорбционные свойства гидроксиапатита по отношению к ионам Co^{2+} , Pb^{2+} и Sr^{2+} . Показано, что сорбционная емкость аморфного гидроксиапатита, полученного в присутствии 1.0 мол% оксиэтилидендифосфоновой кислоты, по отношению к ионам Co^{2+} и Sr^{2+} увеличивается в 2–2.5 раза, а к ионам Pb^{2+} — в 4–5 раз по сравнению с кристаллическим гидроксиапатитом, полученным без введения добавок кислоты. Выявлено, что наблюдаемые различия в сорбционной емкости аморфного и кристаллического гидроксиапатита по отношению к изученным ионам металлов обусловлены различными механизмами их поглощения.

Ключевые слова: гидроксиапатит; ингибитор кристаллизации; оксиэтилидендифосфоновая кислота; адсорбция из водных растворов; ионы тяжелых металлов; очистка водных сред

DOI: 10.1134/S0044461819050074

Фосфаты кальция различного химического состава характеризуются высокой поглощающей способностью в отношении ионов тяжелых металлов [1–10]. В случае кислого и среднего фосфатов кальция высокое сродство к ионам многовалентных металлов обусловлено низкой растворимостью образующихся фосфатов металлов [1–3]. Для гидроксиапатита в отличие от фосфатов кальция неапатитовой структуры механизм поглощения ионов тяжелых металлов преимущественно ионообменный [4–10]. Емкость всех кальций-фосфатных сорбентов изменяется в широком диапазоне от 1–2 до 10–12 ммоль·г⁻¹ и зависит от их фазового и химического состава, кристаллической и пористой структуры, что определяется условиями синтеза: температурой и рН реакционной

среды, концентрацией и скоростью сливания реагентов, временем созревания осадка, условиями его сушки и термообработки и др. Для очистки реальных водных объектов преимущественно используют сорбенты на основе природного фосфатного сырья [11, 12], гидроксиапатит биогенного происхождения [13] или продукты переработки костной муки животных [14, 15]. Высокое содержание сорбционноактивного компонента и доступность данных материалов обуславливает экономическую целесообразность их практического применения. Гидроксиапатит и другие фосфаты кальция могут применяться в динамическом режиме. Для этого используют гранулированные формы сорбента [16] либо нанесенные на различные пористые матрицы [17]. Линейная скорость фильтрации

при сорбции в динамическом режиме, как правило, не превышает $5 \text{ м} \cdot \text{ч}^{-1}$.

Как правило, аморфные фосфаты кальция (АФК) с разупорядоченной структурой характеризуются наиболее высокими сорбционными свойствами в отношении ионов многовалентных металлов. Авторами [9] установлено, что сорбционная емкость гидроксипатита по отношению к ионам металлов возрастает со снижением степени его кристалличности и ростом удельной поверхности. Таким образом, АФК и аморфный гидроксипатит являются перспективными сорбентами для извлечения ионов тяжелых металлов. Считается, что основной структурной единицей АФК является сферический кластер ионов состава $\text{Ca}_9(\text{PO}_4)_6$ диаметром 9.5 \AA , содержащий около 10–20 мас% связанной воды [18–21] и выступающий в роли первичных центров кристаллизации [22]. Синтез АФК, как правило, проводят в присутствии веществ, влияющих на процессы кристаллизации гидроксипатита. К наиболее эффективным ингибиторам кристаллизации фосфатов кальция относят ионы некоторых металлов (Mg^{2+} , Zn^{2+} и др.) [23, 24], а также фосфорорганические производные [оксиэтилидендифосфоновая кислота (ОЭДФ), β -глицерофосфата динатриевая соль и др.] [25–27].

Природа повышенной сорбционной активности АФК не является до конца изученной. Так, увеличение обменной емкости гидроксипатита по отношению к ионам Cd^{2+} авторы связывают с ускорением протекания диффузионных процессов и увеличением количества доступных сорбционных центров, что обусловлено снижением степени кристалличности, уменьшением размеров частиц и увеличением удельной поверхности сорбентов. В отличие от такой точки зрения авторы [28], изучив влияние отклонения состава гидроксипатита от стехиометрического на сорбционные свойства, показали, что химический состав, в том числе наличие катионных вакансий, оказывает существенное влияние на поглощение ионов Cd^{2+} , поскольку индуцирует процесс растворения–осаждения фазы сорбента.

Различные точки зрения обусловлены, с одной стороны, большим количеством параметров, от которых зависит структура получаемых соединений. При этом трудно предположить, что авторы различных работ могли осуществить синтез фосфатов полностью в тождественных условиях. С другой стороны, расхождения в интерпретации различной сорбционной активности фосфатов кальция могут быть обусловлены влиянием природы сорбируемых ионов металлов. Проведенные нами исследования состава и свойств образцов фосфатов кальция, синтезированных с

использованием малых количеств (0.01–1.0 мол%) ингибиторов кристаллизации на примере ОЭДФ и Mg^{2+} , показали, что даже такое количество ингибитора приводит к изменению их химического состава, кристаллической структуры и адсорбционно-текстурных характеристик. Механизм действия ОЭДФ как ингибитора кристаллизации не является до конца изученным. Наиболее вероятно, протекает адсорбция ОЭДФ на поверхности зародышей фосфата кальция, что препятствует их агломерации, росту и последующей кристаллизации. Важно отметить, что эффективность действия ингибиторов кристаллизации существенно зависит от концентрации фосфатного и кальциевого реагентов.

Целью настоящей работы являлось исследование сорбционных свойств гидроксипатита, синтезированного в присутствии ОЭДФ как ингибитора кристаллизации, по отношению к ионам двухвалентных металлов различной природы — Sr^{2+} , Co^{2+} и Pb^{2+} . Выбор данных металлов обусловлен высокой токсичностью ионов Co^{2+} и Pb^{2+} , присутствующих в природных и сточных водах, и наличием долгоживущих радионуклидов ^{90}Sr и ^{60}Co в составе жидких радиоактивных отходов.

Экспериментальная часть

Образцы фосфатов кальция получали методом химического осаждения из растворов при комнатной температуре с использованием в качестве исходных реагентов $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и H_3PO_4 , а также NH_4OH для поддержания рН 10. Все реагенты квалификации ч.д.а. Концентрация катионов Ca^{2+} в реакционном растворе после смешения составляла 0.083, 0.20 и 0.42 моль $\cdot \text{л}^{-1}$, анионов PO_4^{3-} — 0.05, 0.12 и 0.25 моль $\cdot \text{л}^{-1}$. Концентрация PO_4^{3-} использована для обозначения соответствующих серий образцов. Синтез образцов гидроксипатита осуществляли медленным добавлением Р-содержащего раствора к Са-содержащему раствору при постоянном перемешивании. Полученную суспензию выдерживали под маточным раствором в течение 24 ч без перемешивания для созревания. Отделенный на воронке Бюхнера осадок промывали горячей водой и этанолом (образцы 0-0.05, 0-0.12, 0-0.25). Синтез образцов в присутствии ингибитора кристаллизации проводили аналогично. Добавку ОЭДФ вводили в раствор H_3PO_4 из расчета 0.01, 0.10, 0.50 и 1.0 мол% относительно ионов PO_4^{3-} (серии образцов Р-0.05, Р-0.12, Р-0.25). Влажный осадок сначала сушили на воздухе при комнатной температуре, затем при 100°C в течение 24 ч. Для изучения физико-химических свойств вы-

сушеные образцы измельчали и отсеивали фракцию 0.125–0.250 мм.

Рентгенофазовый анализ (РФА) был выполнен на рентгеновском дифрактометре D8 Advanced (Bruker, Германия) с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения. Содержание Ca^{2+} в составе синтезированных образцов определяли методом обратного титрования растворами трилона Б и ZnSO_4 , анализ на содержание фосфора проводили методом фотометрии окрашенного фосфорованадомолибдатного комплекса. Характеристики пористой структуры образцов оценивали по изотермам низкотемпературной адсорбции–десорбции азота, измеренным объемным методом (анализатор ASAP 2020 MP, Micromeritics, США). Удельную поверхность рассчитывали методом БЭТ ($A_{\text{ВЭТ}}$) и одноточечным методом БЭТ ($A_{\text{сп}}$), объем пор рассчитывали одноточечным методом по адсорбционной ($V_{\text{сп.адс}}$) и десорбционной ($V_{\text{сп.дес}}$) ветвям изотермы. Средний диаметр пор для адсорбционной ($D_{\text{сп.адс}}$) и десорбционной ($D_{\text{сп.дес}}$) ветвей изотермы рассчитывали по уравнению $4V/A$. Предварительно образцы вакуумировали при температуре 150°C в течение 1 ч. Относительная ошибка определения объема пор составляла $\pm 1\%$, удельной поверхности и размера пор — $\pm 15\%$.

Для приготовления модельных растворов, содержащих ионы Co^{2+} , Sr^{2+} и Pb^{2+} , использовали соответствующие соли (Sigma-Aldrich): CoCl_2 , SrCl_2 и $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Концентрации исходных растворов CoCl_2 и SrCl_2 составляли 0.010 ± 0.002 моль·л⁻¹. Изучение сорбции ионов Pb^{2+} проводили на двух концентрациях $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ — 0.01 и 0.10 моль·л⁻¹. В первом случае изучали обменные процессы и частичное растворение образцов гидроксипатита, во втором — исследовали влияние ОЭДФ в зависимости от концентрации исходных растворов, количества используемой добавки и продолжительности сорбции на величину сорбционной емкости.

При проведении сорбционных экспериментов навеску сорбента массой 0.060 г заливали раствором соли объемом 15.0 мл, что соответствует отношению $V/m = 250$ мл/г. Для сравнительного исследования сорбционных свойств образцов, полученных из растворов различной концентрации, в отсутствие ингибитора кристаллизации и в его присутствии сорбенты выдерживали в модельных растворах 24 ч при постоянном встряхивании на роторном шейкере ST15 (CAT, M. Zipperer GmbH, Germany). В случае изучения влияния времени контакта сорбента с адсорбатом продолжительность выдержки варьировали от 0.5 до 48 ч. Далее сорбент фильтрованием отделяли от раствора и определяли остаточную концентрацию

извлекаемых ионов металлов, а в отдельных экспериментах также концентрацию ионов Ca^{2+} и PO_4^{3-} , перешедших в раствор. Измерение концентрации Sr^{2+} , Co^{2+} и Pb^{2+} в анализируемых растворах, а также ионов Ca^{2+} и PO_4^{3-} в растворах после сорбции проводили при помощи оптического эмиссионного спектрометра с индукционно связанной плазмой ICP-OES, модель iCAP 6300 (Thermo Electron Corporation, USA). Определение концентрации ионов Pb^{2+} в растворах повышенной концентрации (0.10 моль·л⁻¹) проводили методом комплексометрического титрования по индикатору ксиленоловому оранжевому.

Расчет сорбционной емкости q (ммоль·г⁻¹) и степени извлечения ионов металлов Sr^{2+} , Co^{2+} и Pb^{2+} α (%) проводили по формулам (1) и (2), количество перешедших в раствор ионов Ca^{2+} L_{Ca} (ммоль·г⁻¹) и PO_4^{3-} L_{P} (ммоль·г⁻¹) рассчитывали по формулам (3) и (4):

$$q = \frac{c_0 - c}{m} V, \quad (1)$$

$$\alpha = \frac{c_0 - c}{c_0} \cdot 100, \quad (2)$$

$$L_{\text{Ca}} = \frac{c_{\text{Ca}}}{m} V, \quad (3)$$

$$L_{\text{P}} = \frac{c_{\text{P}}}{m} V, \quad (4)$$

где c_0 , c , c_{Ca} и c_{P} (ммоль·л⁻¹) — исходная и остаточная концентрации ионов металлов и PO_4^{3-} в фильтрате после сорбции; V (л) — объем аликвоты раствора; m (г) — масса навески.

Обсуждение результатов

Согласно данным РФА синтезированные образцы характеризуются рефлексами гидроксипатита, за исключением аморфного образца, синтезированного из раствора концентрацией 0.05 моль·л⁻¹ PO_4^{3-} в присутствии 1.0 мол% ОЭДФ (рис. 1, а, дифрактограмма 3). При этом концентрация ионов PO_4^{3-} и введение добавок ОЭДФ оказывают существенное влияние на кристаллическую структуру получаемых фосфатов кальция. Так, рост концентрации PO_4^{3-} сопровождается увеличением интенсивности рефлексов гидроксипатита, что обусловлено увеличением степени кристалличности. Обратная зависимость наблюдается при изменении концентрации вводимого ингибитора кристаллизации ОЭДФ — с увеличением содержания от 0.01 до 1.0 мол% наблюдается существенное снижение степени кристалличности образцов.

Данные химического состава синтезированных образцов (табл. 1) хорошо согласуются с результа-

Таблица 1
Химический состав синтезированных фосфатов кальция

Образец	Содержание ОЭДФ, мол%	Содержание элементов, ммоль·г ⁻¹		Молярное отношение Ca/P
		Ca	P	
0-0.05	—	9.402	5.690	1.65
P-0.05-3	0.10	9.092	5.774	1.57
P-0.05-5	1.0	8.922	5.757	1.56
0-0.12	—	9.321	5.517	1.69
P-0.12-3	0.10	9.339	5.611	1.66
P-0.12-5	1.0	9.062	5.729	1.58
I-0.25	—	9.147	5.444	1.68
P-0.25-3	0.10	9.191	5.490	1.67
P-0.25-5	1.0	8.932	5.307	1.68

тами РФА (рис. 1). Образцы, синтезированные без добавки ОЭДФ, отличаются более высоким молярным отношением Ca/P, изменяющимся в интервале 1.65–1.69. Введение в реакционную смесь ингибитора кристаллизации ОЭДФ оказывает существенное влияние на химический состав гидроксиапатита, причем это влияние зависит от концентрации ионов PO_4^{3-} . Для растворов с невысокой исходной концентрацией PO_4^{3-} (0.05 и 0.12 моль·л⁻¹) с увеличением содержания ОЭДФ молярное отношение Ca/P

уменьшается от 1.66 до 1.56. В последнем случае это отношение близко к трикальцийфосфату [ТКФ, $Ca_3(PO_4)_2 \cdot xH_2O$]. При более высокой концентрации реагентов (0.25 моль·л⁻¹) введение ингибитора практически не влияет на молярное отношение Ca/P, которое не снижается и остается близким к значению для гидроксиапатита стехиометрического состава.

Основные характеристики пористой структуры синтезированных фосфатов кальция представлены в табл. 2. Несмотря на некоторую разницу в значе-

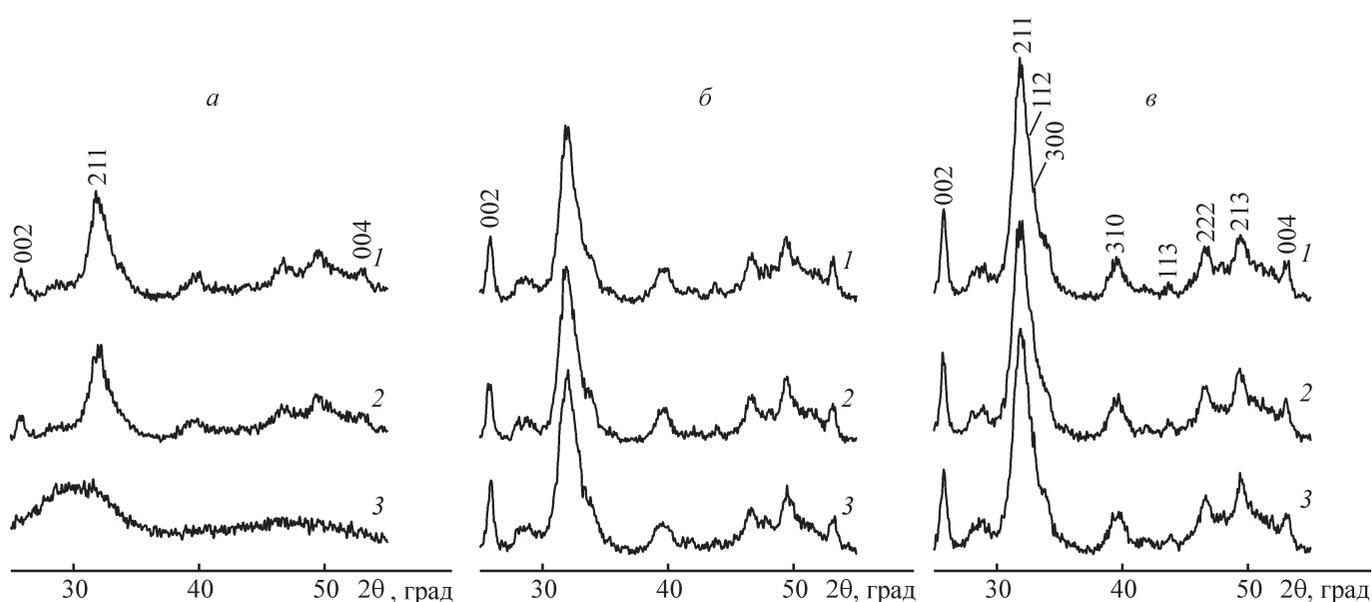


Рис. 1. Рентгенограммы образцов гидроксиапатита, синтезированных из растворов с концентрацией ионов PO_4^{3-} 0.05 (а), 0.12 (б) и 0.25 моль·л⁻¹ (в) без ОЭДФ (1) и в присутствии ОЭДФ в количестве 0.1 (2) и 1.0 мол% (3).

Таблица 2
 Параметры пористой структуры синтезированных фосфатов кальция

Образец	Удельная поверхность, $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$		Объем пор, $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$		Размер пор, нм	
	A_{sp}	$A_{\text{ВЕТ}}$	$V_{\text{sp.ads}}$	$V_{\text{sp.des}}$	$D_{\text{sp.ads}}$	$D_{\text{sp.des}}$
0-0.05	106	116	0.337	0.331	12.7	12.5
0-0.12	146	151	0.397	0.377	10.9	10.3
0-0.25	165	172	0.639	0.646	15.5	15.6
P-0.05	75	79	0.516	0.735	27.6	39.3
P-0.12	81	90	0.361	0.346	17.9	17.1
P-0.25	207	251	0.779	0.854	15.0	16.5

ниях параметров, рассчитанных разными методами, можно отметить общие закономерности влияния условий синтеза на характеристики пористой структуры. Увеличение концентрации реагентов при синтезе приводит к образованию образцов с наибольшей величиной удельной поверхности и объема пор. При этом средний размер пор не находится в прямой

взаимосвязи с концентрацией реагентов в исходных растворах. При синтезе фосфата кальция в присутствии ОЭДФ в более концентрированных растворах образуется хорошо окристаллизованный гидроксипатит с высокими значениями удельной поверхности ($207\text{--}250 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$) и объема пор ($0.779\text{--}0.854 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$). В разбавленных растворах введение ОЭДФ приводит

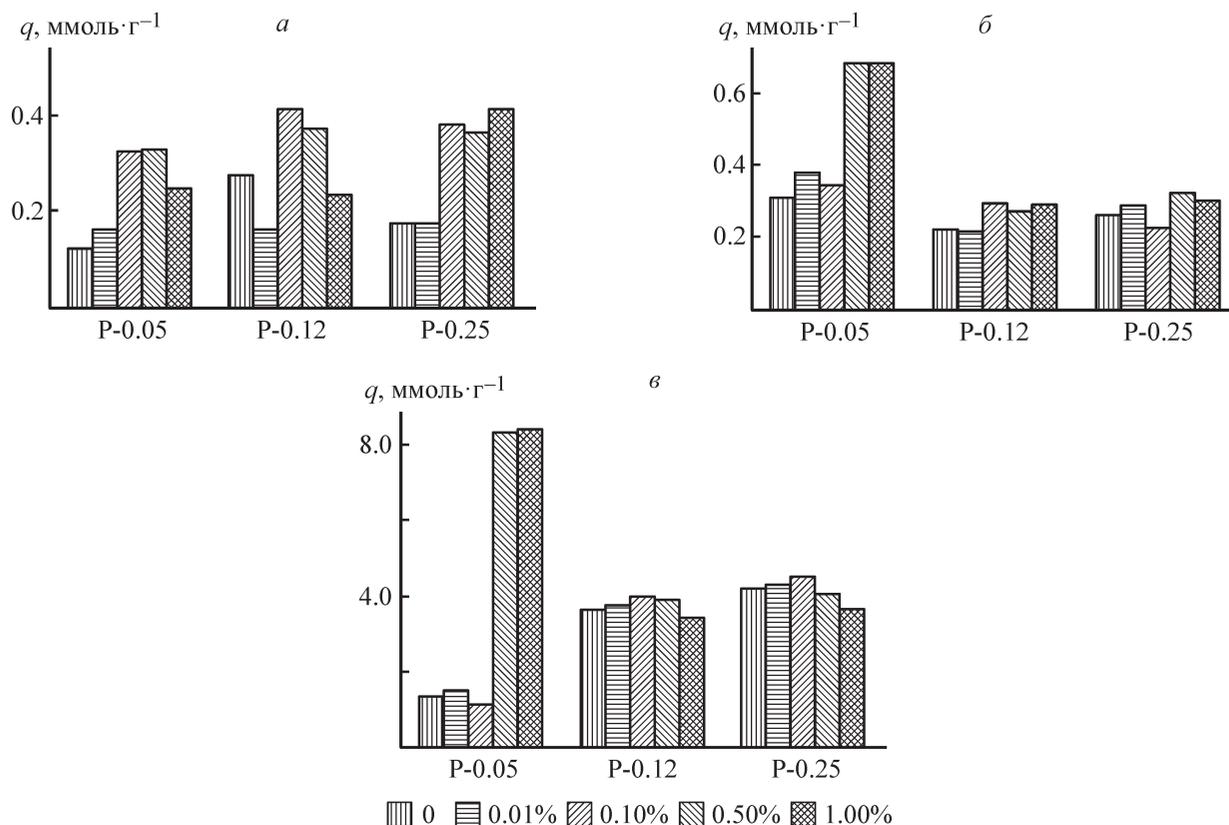


Рис. 2. Диаграммы сорбции ионов Sr^{2+} (а), Co^{2+} (б) и Pb^{2+} (в) образцами гидроксипатита в зависимости от концентрации исходных растворов и количества добавки ОЭДФ.

Время контакта 24 ч, исходные концентрации ионов металлов 0.01 (а, б) и 0.1 моль·л⁻¹ (в).

к формированию слабокристаллизованной фазы ТКФ с невысокой удельной поверхностью ($79 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$).

С учетом существенного влияния условий синтеза и введения ОЭДФ на параметры кристаллической и пористой структуры фосфатов кальция является ожидаемым различие в сорбционных характеристиках синтезированных образцов по отношению к ионам Sr^{2+} , Co^{2+} и Pb^{2+} (рис. 2). Так, увеличение концентрации реагентов и введение 0.01 мол% ОЭДФ мало сказывается на сорбционной емкости по отношению к ионам Sr^{2+} , значения которой составляют 0.12, 0.28 и 0.17 ммоль $\cdot \text{г}^{-1}$ при концентрациях фосфатного реагента 0.05, 0.12 и 0.25 моль $\cdot \text{л}^{-1}$ соответственно, хотя для образцов без ОЭДФ отмечается рост и удельной поверхности, и объема пор. Для сорбентов, полученных при этих же концентрациях реагентов в присутствии ОЭДФ, наблюдается более чем двукратное увеличение сорбционной емкости, достигающей 0.41–0.42 ммоль $\cdot \text{г}^{-1}$ при всех концентрациях реагентов и содержании ингибитора кристаллизации 0.10–1.0 мол%. При этом рост сорбционной емкости, по-видимому, обусловлен не только пористой структурой. Максимальное поглощение ионов Sr^{2+} проявляют сорбенты с молярным отношением, близким к стехиометрическому гидроксипатиту, и обладающие более совершенной кристаллической структурой.

При извлечении ионов Co^{2+} максимальное поглощение проявляют образцы, полученные из разбавленных растворов с добавлением 0.50–1.0 мол% ОЭДФ и превосходящие по сорбционной емкости остальные примерно в 2 раза (рис. 2, б). Образцы, полученные в этих условиях, отличаются наибольшим отклонением от гидроксипатита по химическому составу (табл. 1) и по данным РФА (рис. 1) являются практически аморфными. Увеличение концентрации реагентов и введение ОЭДФ в реакцию смесь не оказывает существенного влияния на сорбционные свойства гидроксипатита (рис. 2, в).

Интересная зависимость наблюдается при поглощении ионов Pb^{2+} из более концентрированного раствора (рис. 2, в). Согласно предыдущим исследованиям [1, 2, 4], фосфаты кальция именно при взаимодействии с ионами Pb^{2+} проявляют максимальную сорбционную емкость, поэтому сорбция ионов Pb^{2+} может служить критерием сорбционной активности сорбентов. В разбавленных растворах может происходить полное извлечение ионов Pb^{2+} [2, 3], в связи с чем для сравнительного исследования сорбентов концентрация раствора $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ была увеличена. Аналогично процессу взаимодействия с ионами Co^{2+} , сорбционная емкость аморфного гидроксипатита, полученного с применением добавки ОЭДФ в коли-

честве 0.50–1.00 мол%, достигает максимального значения (8.4 ммоль $\cdot \text{г}^{-1}$), что согласуется с данными, полученными для ТКФ [2, 3]. Для образцов, имеющих кристаллическую структуру, прослеживается рост сорбционной емкости с увеличением концентрации исходных реагентов независимо от добавки ОЭДФ

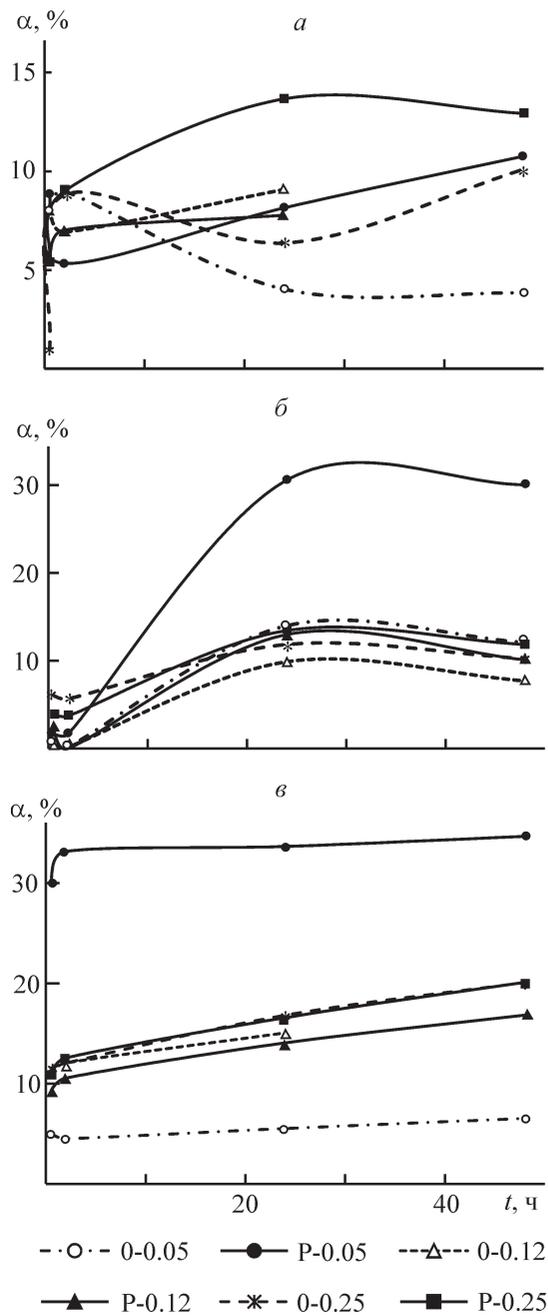


Рис. 3. Зависимость степени извлечения ионов Sr^{2+} (а), Co^{2+} (б) и Pb^{2+} (в) образцами гидроксипатита, синтезированными в отсутствие и с добавлением 1.0 мол% ОЭДФ, от времени контакта.

Исходные концентрации ионов металлов 0.01 (а, б) и 0.1 моль $\cdot \text{л}^{-1}$ (в).

от 1.14 до 4.57 ммоль·г⁻¹. Так же как при извлечении ионов Sr²⁺, это может быть обусловлено более развитой пористой структурой сорбентов.

Анализ кинетических кривых сорбции показывает, что для большинства сорбентов при извлечении ионов Sr²⁺ и Co²⁺ равновесие устанавливается в течение 24 ч (рис. 3, а, б). Некоторое снижение количества поглощаемых ионов Sr²⁺ при длительном контакте сорбентов с раствором SrCl₂ свидетельствует об обратимости ионообменной реакции. Максимальная степень извлечения ионов Sr²⁺ не превышает 14%, при этом преимущество имеют образцы, полученные в присутствии ОЭДФ, особенно из более концентри-

рованных растворов. Степень извлечения ионов Co²⁺ для большинства сорбентов изменяется в интервале 7.7–14.0%, максимум же составляет 30.6% для образца, полученного из разбавленных растворов с добавлением 1.0 мол% ОЭДФ. При сорбции ионов Pb²⁺ для большинства образцов равновесие не достигается даже в течение 48 ч контакта, а степень извлечения возрастает от 6.5 до 20.1% с увеличением концентрации исходных растворов (рис. 3, в). Исключение составляет образец, синтезированный из разбавленных растворов с использованием ОЭДФ, для которого равновесие достигается в течение первых 2 ч, а степень извлечения составляет 30%.

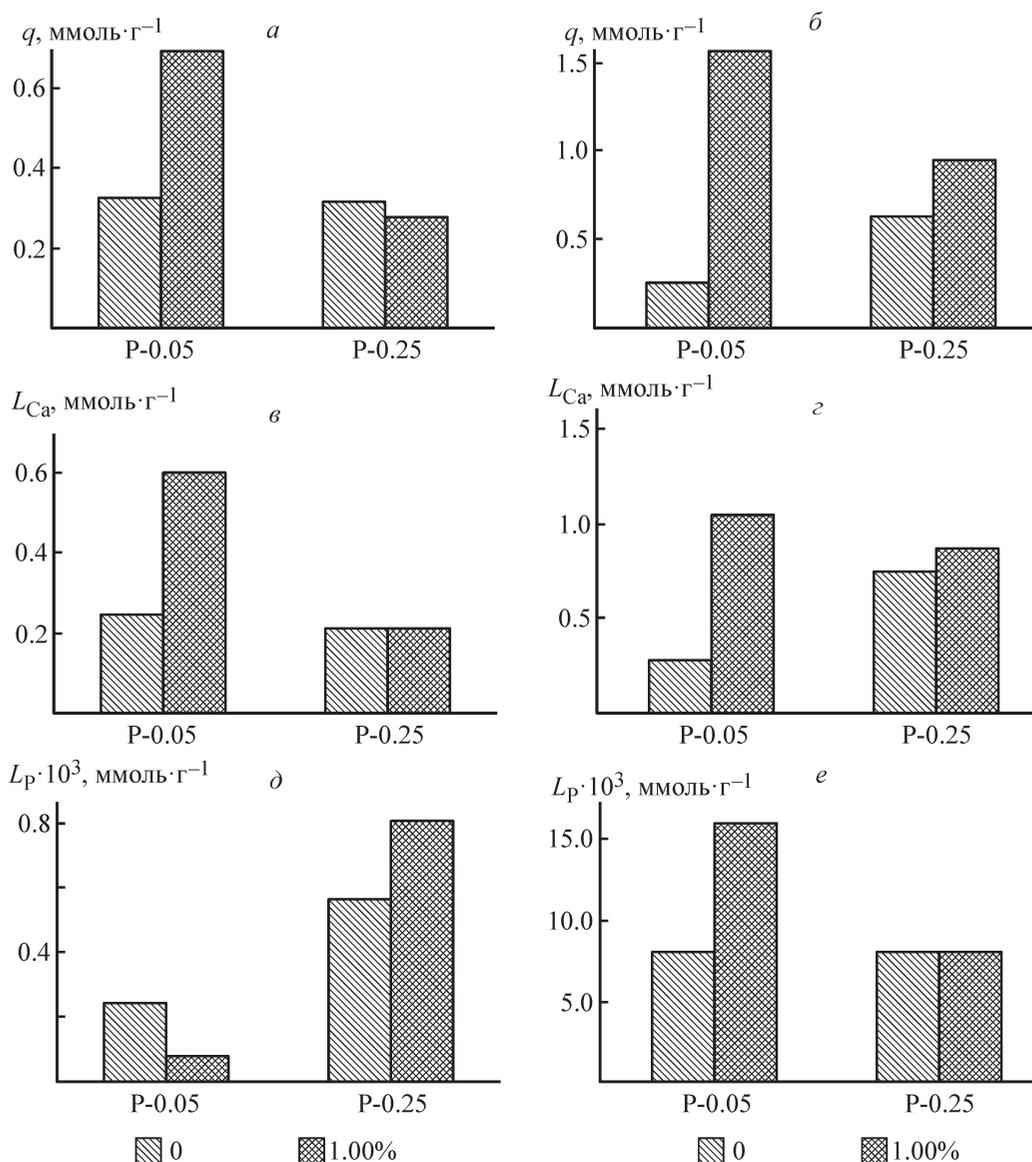


Рис. 4. Диаграммы сорбции ионов Co²⁺ (а) и Pb²⁺ (б) образцами гидроксиапатита и соответствующее количество перешедших в раствор ионов Ca²⁺ (в, г) и PO₄³⁻ (д, е).

Время контакта 24 ч, исходные концентрации ионов металлов 0.01 моль·л⁻¹.

Наблюдаемые существенные различия в поведении сорбентов с разной степенью кристалличности и пористой структурой при поглощении ионов Sr^{2+} , Co^{2+} и Pb^{2+} , а также существенные отклонения полученного значения сорбционной емкости Pb^{2+} по сравнению с литературными данными для кристаллического гидроксипатита ($1\text{--}2 \text{ ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$) свидетельствуют о сложном характере взаимодействия изученных металлов с сорбентами. Для уточнения особенностей протекающих сорбционных процессов было изучено молярное соотношение перешедших в раствор ионов Ca^{2+} и поглощенных ионов металлов. Соответствующие экспериментальные данные представлены на рис. 4.

Как известно, поглощение ионов двухвалентных металлов фосфатами кальция, в том числе гидроксипатитом, может быть обусловлено различными процессами: ионным обменом, специфической адсорбцией, растворением сорбента с последующим осаждением новой фазы фосфата, поверхностным комплексообразованием [1–10]. Механизм взаимодействия зависит как от свойств сорбента, так и особенностей извлекаемых ионов. Выбранные нами для исследования катионы существенно различаются по



где $x = 0\text{--}10$.

Представленные данные для сорбции ионов Co^{2+} свидетельствуют об отличии от ионообменного механизма сорбции, поскольку отношение ионов Ca^{2+} и Co^{2+} ($L_{\text{Ca}}/q_{\text{Co}}$) значительно меньше 1, что согласуется с данными [6, 7]. Исключение составляет аморфный образец ТКФ, для которого наибольшее значение отношения $L_{\text{Ca}}/q_{\text{Co}}$ может означать протекание ионообменной реакции



В случае взаимодействия этого образца с ионами Pb^{2+} , а также образца P-0.25-5 наблюдается превышение количества поглощенных ионов Pb^{2+} над количеством перешедших в раствор ионов Ca^{2+} , что в первом случае может быть связано с образованием пироморфита по уравнению [2, 3]



Для остальных образцов, полученных без использованием ОЭДФ, $L_{\text{Ca}}/q_{\text{Pb}} > 1$, что хорошо согласуется с возможным протеканием реакции взаимодействия по механизму растворения–осаждения. Это подтверждает и более высокое содержание фосфат-ионов

ионному радиусу, электроотрицательности и константе гидролиза. Так, ионы Pb^{2+} характеризуются наибольшей электроотрицательностью и константой гидролиза, что способствует преимущественному протеканию специфической адсорбции [10], а также растворению–осаждению [4]. Ионы Co^{2+} имеют наименьший ионный радиус и взаимодействуют с гидроксипатитом посредством ионного обмена с H^+ P–ОН-группы и поверхностным комплексообразованием [6, 7]. Извлечение ионов Sr^{2+} авторы чаще всего характеризуют как ионообменный процесс [4, 8, 10], поскольку ионы Sr^{2+} наиболее близки к ионам Ca^{2+} по ионному радиусу и электроотрицательности. В пользу протекания именно этого процесса служит также и отмеченное увеличение сорбционной емкости для хорошо окристаллизованных образцов, обладающих сравнительно низкой растворимостью (рис. 2, а), поэтому мы ограничились более детальным изучением процессов взаимодействия с ионами Pb^{2+} и Co^{2+} при равной концентрации.

Для ионообменных процессов при поглощении ионов двухвалентных металлов гидроксипатитом отношение Ca/M согласно схематичному уравнению (5) составляет 1:

в растворе и меньшее отношение $L_{\text{Ca}}/L_{\text{P}}$, чем в случае сорбции ионов Co^{2+} (рис. 4, д, е).

Выводы

1. Установлено существенное влияние концентрации фосфатно-кальциевых реагентов и ингибитора кристаллизации оксиэтилидендифосфоновой кислоты на физико-химические и сорбционные свойства гидроксипатита.

2. Показано, что с увеличением концентрации исходных фосфатно-кальциевых растворов и введением оксиэтилидендифосфоновой кислоты происходит возрастание сорбционной емкости по ионам Sr^{2+} . Увеличение сорбционной емкости по ионам Co^{2+} и Pb^{2+} наблюдается для аморфного образца трикальцийфосфата. Наблюдаемые различия сорбционных свойств обусловлены различными механизмами поглощения металлов.

3. Кристаллический гидроксипатит с развитой пористой структурой поглощает ионы Co^{2+} , Sr^{2+} и Pb^{2+} по механизму ионного обмена. Аморфный гидроксипатит взаимодействует с ионами Pb^{2+} по механизму растворения–осаждения, что обуславливает значительное увеличение его сорбционной емкости. По эффективности извлечения ионы металлов рас-

полагаются в ряд для кристаллического гидроксипатита — $q_{\text{Pb}^{2+}} \gg q_{\text{Sr}^{2+}} > q_{\text{Co}^{2+}}$, для аморфного — $q_{\text{Pb}^{2+}} \gg q_{\text{Co}^{2+}} > q_{\text{Sr}^{2+}}$.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Шаикова Ирина Лукинична, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3448-7887>

Иванец Андрей Иванович, д.х.н., доцент, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3053-317X>

Кутикова Наталья Владиленовна, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5608-773X>

Список литературы

- [1] Sugiyama S., Ichii T., Fujisawa M., Kawashiro K., Tomida T., Shigemoto N., Hayashi H. // *J. Colloid Interface Sci.* 2003. V. 259. N 2. P. 408–410.
- [2] Shashkova I. L., Rat'ko A. I., Kitikova N. V. // *Colloid Surf. A.* 1999. V. 160. N 3. P. 207–215.
- [3] Шульга Н. В., Шаикова И. Л., Самускевич В. В. // *ЖПХ.* 1999. Т. 72 № 11. С. 1852–1858 [Shul'ga N. V., Shashkova I. L., Samuskevich V. V. // *Russ. J. Appl. Chem.* 1999. V. 72. N 11. P. 1963–1969].
- [4] Smiciklas I., Onjia A., Raicevic S., Janackovic D., Mitric M. // *J. Hazard. Mater.* 2008. V. 152. P. 876–884.
- [5] Gomez del Rio J. A., Morando P. J., Cicerone D. S. // *J. Environ. Manage.* 2004. V. 71. P. 169–177.
- [6] Wakamura M., Kandori K., Ishikawa T. // *Colloid Surf. A.* 1998. V. 142. P. 107–116.
- [7] Tarasevich Yu. I., Shkutkova E. V., Janusz W. // *J. Water Chem. Technol.* 2012. V. 34. N 3. P. 125–132.
- [8] Lazic S., Vukovic Z. // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 1991. V. 149. N 1. P. 161–168.
- [9] Stötzl C., Müller F. A., Reinert F., Niederdraenk F., Barralet J. E., Gbureck U. // *Colloids Surf. B.* 2009. V. 74. P. 91–95.
- [10] Lazarevic S., Jankovic-Castvan I., Tanaskovic D., Pavicevic V., Janackovic Dj., Petrovic R. // *J. Environ. Eng.* 2008. V. 134. N 8. P. 683–688.
- [11] Elouear Z., Bouzid J., Boujelben N., Feki M., Jamousi F., Montiel A. // *J. Hazard. Mater.* 2008. V. 156. P. 412–420.
- [12] Ivanets A. I., Kitikova N. V., Shashkova I. L., Oleksiienko O. V., Levchuk I., Sillanpää M. // *J. Water Proc. Eng.* 2016. V. 9. P. 246–253.
- [13] Oliva J., Pablo J. D., Cortina J.-L., Cama J., Ayora C. // *J. Hazard. Mater.* 2011. V. 194. P. 312–323.
- [14] Smiciklas I., Dimovic S., Sljivic M., Plecas I. // *J. Environ. Sci. Health. Part A.* 2007. V. 43. P. 210217.
- [15] Goto T., Sasaki K. // *Ceram. Int.* 2014. V. 40. P. 10777–10785.
- [16] Ivanets A., Kitikova N., Shashkova I., Matrunchik Y., Kul'bitskaya L. // *Environ. Technol. Innov.* 2016. V. 6. P. 152–164.
- [17] Fernando M. S., Silva R. M., Silva K. M. N. // *Appl. Surf. Sci.* 2015. V. 351. P. 95–103.
- [18] Posner A. S., Betts F. // *Acc. Chem. Res.* 1975. V. 8. P. 273–281.
- [19] Posner A. S., Betts F., Blumenthal N. C. // *Prog. Cryst. Growth Charact.* 1980. V. 3. P. 49–64.
- [20] Boskey A. L. // *J. Dent. Res.* 1997. V. 76. P. 1433–1436.
- [21] Betts F., Blumenthal N. C., Posner A. S., Becker G. L., Lehninger A. L. // *Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A.* 1975. V. 72. P. 2088–2090.
- [22] Onuma K., Ito A. // *Chem. Mater.* 1998. V. 10. P. 3346–3351.
- [23] Kanzaki N., Onuma K., Treboux G., Tsutsumi S., Ito A. // *J. Phys. Chem. B.* 2000. V. 104. P. 4189–4194.
- [24] Ding H., Pan H., Xu X., Tang R. // *Cryst. Growth Des.* 2014. V. 14. N 2. P. 763–769.
- [25] Nowak B. // *Water Res.* 2003. V. 37. P. 2533–2546.
- [26] Amjad Z. // *Langmuir.* 1987. V. 3. P. 1063–1069.
- [27] Ding G.-J., Zhu Y.-J., Qi C., Sun T.-W., Wu J., Chen F. // *RSC Adv.* 2015. V. 5. P. 40154–40162.
- [28] Feng Y., Gong J.-L., Zeng G.-M., Niu Q.-Y., Zhang H.-Y., Niu C.-G., Deng J.-H., Yan M. // *Chem. Eng. J.* 2010. V. 162. P. 487–494.