

© Кобаса І.М.<sup>1</sup>, Білокопита Г.М.<sup>2</sup>, Дійчук В.В.<sup>1</sup>, 2014

<sup>1</sup>Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича

<sup>2</sup>Буковинський державний медичний університет

## ГІДРОКСИЛАПАТИТИ ЛУЖНОЗЕМЕЛЬНИХ ЕЛЕМЕНТІВ ЯК ПЕРСПЕКТИВНІ ЕЛЕКТРОДНО-АКТИВНІ РЕЧОВИНИ

*Одержані іоноселективні електроди з пластифікованою мембраною та дротинкового типу на основі кальцій гідроксилапатиту (Са ГОА) як електродно-активної речовини. Установлено, що потенціали отриманих електродів чутливі до зміни концентрації іонів  $\text{HPO}_4^{2-}$  в інтервалі концентрацій  $2,0 \cdot 10^{-5}$ – $1,0 \cdot 10^{-1}$  та  $1,0 \cdot 10^{-4}$ – $1,0 \cdot 10^{-1}$  моль/дм<sup>3</sup> відповідно. Синтезовано гідроксилапатити лужноземельних металів (Mg, Sr, Ba) як перспективних електродно-активних речовини для фосфат-селективних електродів та досліджена агрегативна стійкість їх водних суспензій залежно від температури прожарювання зразків та кислотності розчину. Установлено, що термічна обробка гідроксилапатитів при  $1000^\circ\text{C}$  та підвищення рН середовища покращує агрегативну стійкість досліджуваних суспензій.*

**Ключові слова:** гідроксилапатит, агрегативна стійкість, іоноселективний електрод, електродно-активна речовина

### Вступ

Останнім часом у зв'язку з розробкою ряду іоноселективних електродів все більше застосування знаходить так званий іонометричний метод аналізу або контролю за вмістом тих чи інших компонентів у розчині [1, 2]. Іоноселективні електроди – електрохімічні напівелементи, для яких різниця потенціалів на межі розділу фаз „електродний матеріал – електроліт” залежить від концентрації визначуваного іону в розчині. Залежно від застосовуваного іон-чутливого матеріалу іоноселективні електроди можна розділити на електроди з твердою і рідкою мембраною. Електроди з твердою мембраною поділяються на скляні електроди, електроди з кристалічною мембраною та гомогенні або гетерогенні осадові мембранні електроди [3].

Важко підрахувати, скільки іонів можна визначити за допомогою іоноселективних електродів, що випускаються промисловістю, оскільки число їх безперервно зростає. Якщо відзначити тільки ті катіони й аніони, до яких ці електроди специфічні, то можна назвати приблизно цифру 30. До цього числа можна додати також іони, які можна визначити побічно за допомогою цих електродів, використовуючи, наприклад, хімічні реакції комплексоутворення, осадження або біохімічні реакції, в результаті перебігу яких змінюється активність визначуваних іонів.

У порівнянні з іншими методами іонометрії, застосування іоноселективних електродів має ряд переваг [4, 5]. По-перше, вимірювання проводяться швидко, у багатьох випадках майже миттєво. Час встановлення

потенціалу найчастіше триває соті частки секунди, навіть при несприятливих умовах нерідко можна отримати результат через кілька хвилин. Тому такого типу електроди широко застосовуються під час вивчення кінетики реакцій і процесів комплексоутворення та, що не менш важливо, при автоматичному контролі та регулюванні технологічних процесів. Вимірювання, проведені за допомогою іоноселективних електродів, відносяться до групи неруйнівних методів. Під час використання мініатюрних електродів можливе проведення аналізу в пробах об'ємом від декількох десятих до 1 мл. У більшості випадків проба не вимагає попередньої обробки. Вимірювання можна проводити безпосередньо в каламутних розчинах, навіть у в'язких пастах, при цьому виключаються тривалі операції фільтрування, дистиляції та екстракції. Автоматизовані аналітичні визначення, засновані на вимірюваннях електродних потенціалів, дуже прості у виконанні. Не варто, однак, переоцінювати цей метод. Селективність розроблених в даний час електродів поки ще не така велика, щоб проводити безпосередні вимірювання одних іонів у присутності інших. У деяких випадках склад розчину повинен бути орієнтовно відомий, щоб оцінити вплив заважають іонів, на які даний електрод дає відгук, або запобігти цьому впливу відповідними реакціями комплексоутворення, осадження або іонного обміну. Можливість створення електродів, чутливих до монозарядних іонів, обмежена точністю визначення електроуршійної сили. Так, при десятикратній зміні

активності для однозарядних іонів зміна потенціалу дорівнює 59,2 мВ, двозарядних 29,6 мВ, а для тризарядних іонів 19 мВ [6]. Крім того, для всіх розроблених електродів характерний дрейф стандартного потенціалу, що суттєво залежить від зміни температури навколишнього середовища. Наявність дрейфу потенціалу вимагає періодичної перевірки градування електрода, частота якої залежить від необхідної точності та швидкості зміни температури.

Отже, розробка методик визначення іонів з використання іоноселективних електродів – актуальна проблема, яка дозволить розширити число визначуваних компонентів у досліджуваних об'єктах.

### Методика експерименту

Виготовлено електроди двох типів: електрод з пластифікованою мембраною та електрод дротинкового типу, які в останній час активно розробляються, оскільки їх конструкція дозволяє максимально мініатюризувати іоноселективні електроди, що значно розширює можливості застосування. Пластифікований мембранний електрод виготовляли згідно з методикою [7]. Як полімерну матрицю використовували полівінілхлорид (ПВХ). Наважку ПВХ розчиняли при нагріванні в циклогексаноні, додавали суспензію електродно-активної речовини (кальцій гідроксилапатит) в диоктилфталаті. Розчин перемішували до повної гомогенізації, виливали у чашку Петрі та висушували на повітрі до повного випаровування розчинника. Вміст кальцій гідроксилапатиту в полімерній матриці складав 15–20 % мас. З готової мембрани вирізали диск діаметром 1 см, який за допомогою розчину ПВХ в циклогексаноні приклеювали в торець ПВХ-трубки. З другого торця трубку закривали корком з пропущеною через нього срібною дротиною, покритою аргентум хлоридом. Електрод занурювали у розчин, який містив 0,1 М КСІ і 0,1 М  $K_2HPO_4$ , та витримували в 0,1 М  $K_2HPO_4$  протягом 3 годин.

Електрод дротинкового типу на основі Са ГОА, як електродно-активної речовини, виготовляли шляхом електрофоретичного нанесення гідроксилапатиту із спиртового розчину його суспензії на алюмінієву дротиночку. Контроль за процесом електрофоретичного осадження кальцій гідроксилапатиту здійснювали ваговим методом.

### Результати та їх обговорення

Розширення асортименту іоноселективних електродів потребує нових матеріалів, які можуть використовуватися як електродно-активні речовини. Відомо, що останні повинні задовольняти таким вимогам: володіти якомога нижчим добутком розчинності, характеризуватися іонним типом провідності та бути легкодоступними та нетоксичними.

Аналіз літературних даних показує, що згаданим вище вимогам відповідає кальцій гідроксилапатит. Добуток розчинності його згідно з [8] дорівнює  $1,0 \cdot 10^{-134}$ , Са ГОА володіє високою іонною провідністю [9], досить просто одержується із доступних вихідних речовин, абсолютно не токсичний матеріал, оскільки широко використовується в медицині [10].

Враховуючи зазначені властивості кальцій гідроксилапатиту, в даній роботі подані результати дослідження можливості використання його як електродно-активної речовини для мембран іоноселективних електродів. Оскільки Са ГОА – важкорозчинна сіль фосфатної кислоти, можна було очікувати, що електроди, виготовлені на його основі, будуть чутливі до фосфат-іонів.

На рис. 1 а подано експериментальні дані, які відображають вплив концентрації  $HPO_4^{2-}$  на рівноважний потенціал пластифікованого Са ГОА-електроду, а на рис. 1 б – залежність потенціалу дротинкового Са ГОА-електроду від концентрації іонів  $HPO_4^{2-}$ .

Установлено, що потенціал пластифікованого Са ГОА-електроду має лінійну залежність від концентрації іонів  $HPO_4^{2-}$  в інтервалі концентрацій від  $2,0 \cdot 10^{-5}$  до  $1,0 \cdot 10^{-1}$  моль/дм<sup>3</sup>, що описується рівнянням  $E = -0,080 - 0,035 \lg[HPO_4^{2-}]$ , з якого видно, що кутовий нахил крутизни електродної функції для даного електроду дорівнює -0,035 В/декада.

Це значення близьке за величиною до теоретично розрахованої величини крутизни електродної функції двозарядних іонів (0,0295 В/декада). Отже, потенціал пластифікованого Са ГОА-електроду виявляє практично теоретичну залежність від концентрації іонів  $HPO_4^{2-}$  в зазначеному вище інтервалі концентрацій. Нижня межа визначення іонів  $HPO_4^{2-}$  дорівнює  $8,0 \cdot 10^{-6}$  моль/дм<sup>3</sup>. При концентраціях іонів  $HPO_4^{2-}$  вищих, ніж 0,1 моль/дм<sup>3</sup> спостерігається відхилення від лінійної залежності.

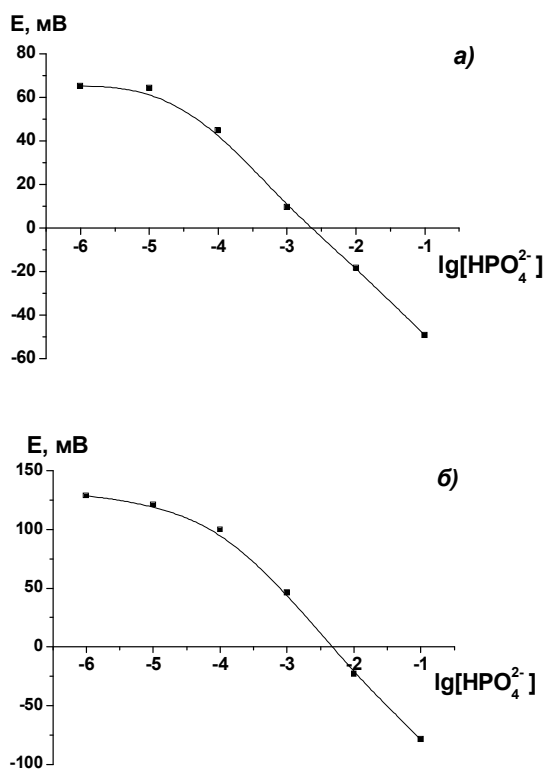


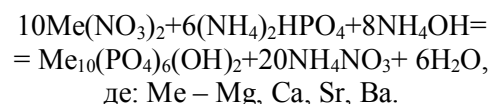
Рис. 1. Залежність рівноважного потенціалу пластифікованого (а) та дротинкового електроду (б) на основі кальцій гідроксилапатиту від концентрації іонів  $\text{HPO}_4^{2-}$

Проведені дослідження показали, що Са ГОА-електрод дротинкового типу чутливий до зміни концентрації іонів  $\text{HPO}_4^{2-}$  в інтервалі концентрацій  $1,0 \cdot 10^{-4}$ – $1,0 \cdot 10^{-1}$  моль/дм<sup>3</sup>. Ця залежність описується рівнянням  $E = -0,134 - 0,062 \lg[\text{HPO}_4^{2-}]$ . Установлено, що для даного електроду кутовий нахил крутизни електродної функції (-0,062 В/декада) практично співпадає з теоретичним значенням крутизни для однозарядних іонів (0,059 В/декада). Отже, розроблений нами дротинковий Са ГОА-електорд можна вважати селективним на іони  $\text{HPO}_4^{2-}$ , який володіє наступними метрологічними характеристиками: інтервал визначуваних концентрацій від  $1,0 \cdot 10^{-4}$  до  $1,0 \cdot 10^{-1}$  моль/ дм<sup>3</sup>; визначуваний мінімум –  $6,3 \cdot 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup>.

Перспективним способом формування шару електродно-активної речовини під час виготовлення фосфат-селективних електродів є електрофоретичне осадження  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ . Визначальним чинником в електрофоретичному осадженні та при вимірюванні електрокінетичного потенціалу є агрегативна стійкість суспензій, яка залежить від природи

дисперсної фази та дисперсійного середовища, відмінність фізико-хімічних властивостей яких і формує заряд частинки.

З метою розширення асортименту можливих електродно-активних речовин для фосфат-селективних електродів були синтезовані гідроксилапатити лужноземельних металів згідно з реакцією:



Склад синтезованих гідроксилапатитів підтверджений методами хімічного аналізу – вміст фосфору визначали фотоколориметрично, а металу – комплексонометрично. Для дослідження агрегативної стійкості готували суспензію з масовою часткою дисперсної фази 1 %. Дисперсним середовищем слугували розчини системи HCl – NaCl з різним значенням рН.

На рис. 2, 3 наведені залежності, які відображають зміну коефіцієнта пропускання суспензій гідроксилапатитів, прожарених при різних температурах, з часом. Як видно, кінетичні залежності  $T = f(t)$  мають вигляд кривих з насиченням. Рівноважні значення коефіцієнтів пропускання і час їх досягнення залежать від природи лужноземельного металу, що входить до складу гідроксил-апатиту та рН дисперсійного середовища. Виявлений хід кінетичних кривих свідчить про досягнення агрегативної стійкості в досліджуваних суспензіях.

Дослідження впливу температурної обробки і рН дисперсійного середовища на коефіцієнт пропускання суспензій гідроксил-апатитів лужноземельних металів подано на рис. 4.

Аналіз отриманих результатів (рис. 4) дозволяє виділити декілька закономірностей в агрегативній поведінці гідроксилапатитів лужноземельних металів.

Для всіх зразків гідроксилапатитів підвищення величини рН викликає зменшення коефіцієнта пропускання, що свідчить про покращення агрегативної стійкості досліджуваних суспензій. Враховуючи значиму роль адсорбційних процесів у формуванні подвійного електричного шару дисперсних частинок, можна припустити, що стабілізуючий ефект зумовлений адсорбцією іонів  $\text{OH}^-$  на поверхні часточок гідроксилапатитів, яка активується з підвищенням величини рН. Термічна обробка гідроксилапатитів при  $1000^\circ\text{C}$

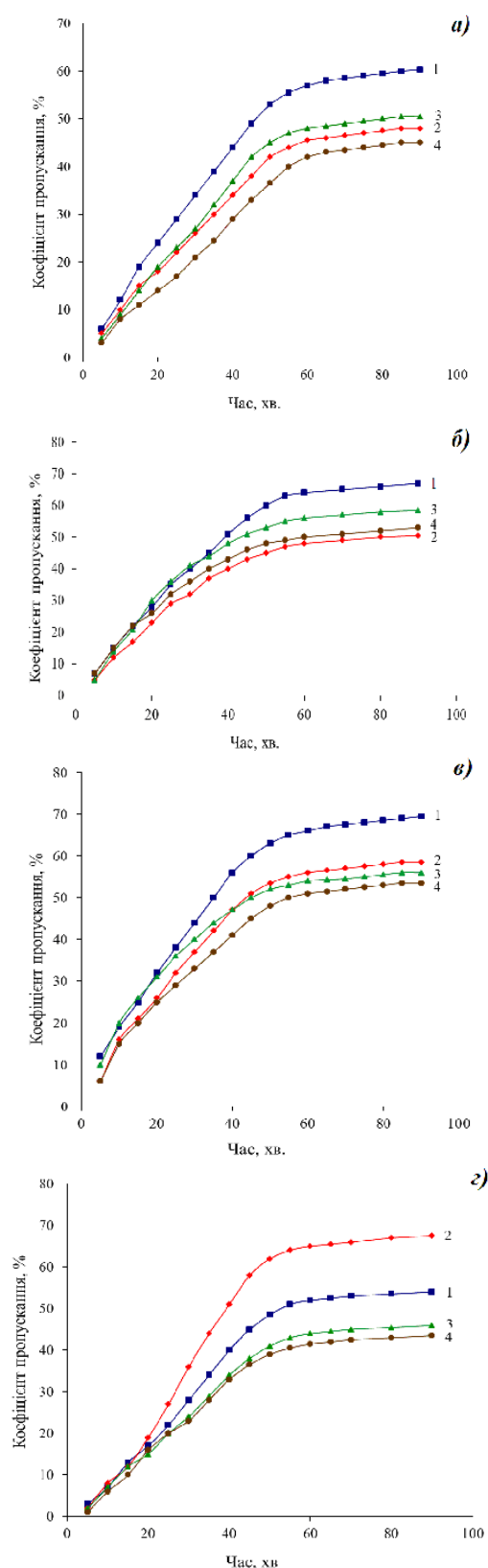


Рис. 2. Зміна коефіцієнта пропускання суспензії  $Mg_{10}(PO_4)_6(OH)_2$  (а),  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$  (б),  $Sr_{10}(PO_4)_6(OH)_2$  (в) та  $Ba_{10}(PO_4)_6(OH)_2$  (г) з часом. Значення рН: 1 – 2,03; 2 – 3,01; 3 – 5,93; 4 – 7,31 Зразки висушені при температурі 105 °С

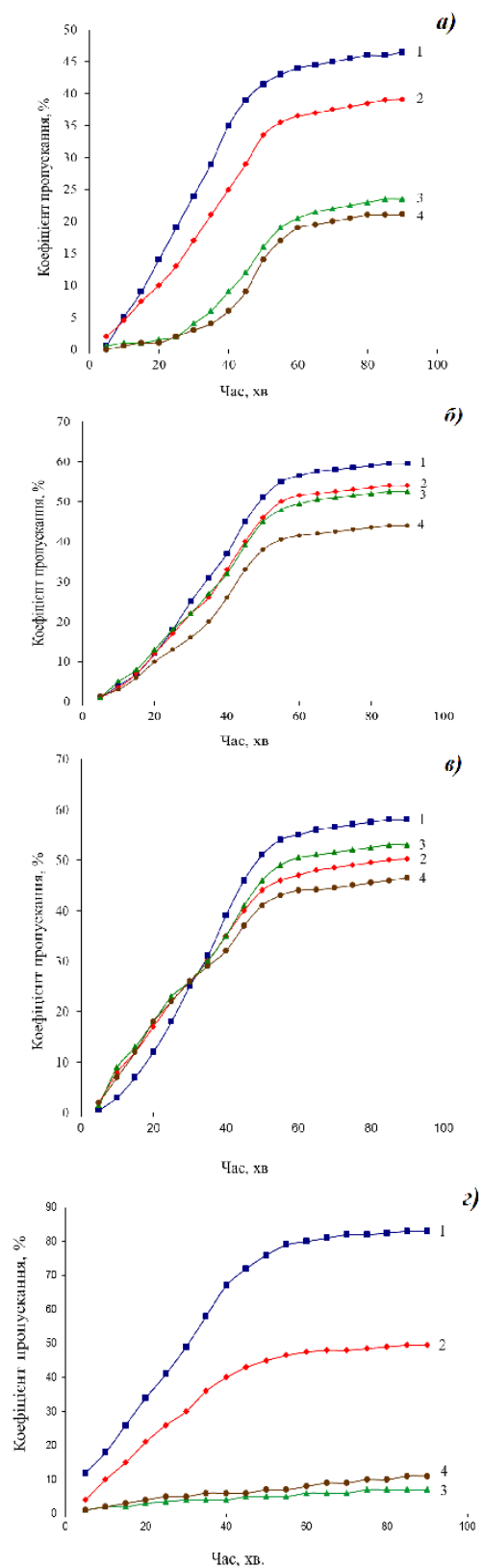


Рис. 3. Зміна коефіцієнта пропускання суспензії  $Mg_{10}(PO_4)_6(OH)_2$  (а),  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$  (б),  $Sr_{10}(PO_4)_6(OH)_2$  (в) та  $Ba_{10}(PO_4)_6(OH)_2$  (г) з часом. Значення рН: 1 – 2,03; 2 – 3,01; 3 – 5,93; 4 – 7,31 Зразки прожарені при температурі 1000 °С

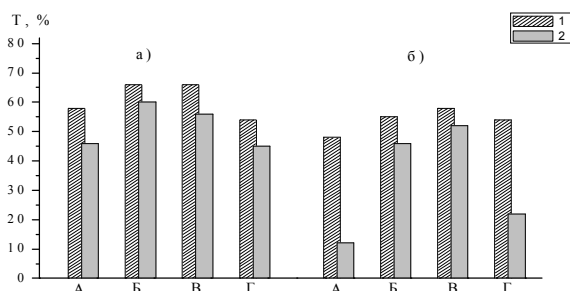


Рис. 4. Вплив температури термічної обробки зразків і рН дисперсійного середовища на коефіцієнт пропускання суспензій

$\text{Me}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2\text{-H}_2\text{O-HCl-NaCl}$ ;

а) зразки висушені при температурі 105 °С;

б) зразки прожарені при температурі 1000 °С;

1 – рН=3,0; 2 – рН=7,0.

А –  $\text{Mg}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ; Б –  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ;

В –  $\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ; Г –  $\text{Ba}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$

покрощує агрегативну стійкість суспензій. Вплив рН залишається таким же, як і для не прожарених зразків, однак ефект впливу рН дещо сильніший. Останнє відноситься до магній і барій гідроксилапатитів, для яких перехід від кислого до нейтрального середовища підвищує агрегативну стійкість, відповідно, у 3,4 та 2,4 рази. В результаті термічного дегідроксилювання на поверхні частинок утворюються активні центри  $\text{Me}^+$ , на яких адсорбуються іони  $\text{OH}^-$ .

Вплив природи катіона металу проявляється в наступному:

а) для висушених при 105 °С гідроксилапатитів агрегативна стійкість в кислих і нейтральних розчинах підвищується в ряду:  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 \approx \text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 < \text{Mg}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 < \text{Ba}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ; б) прожарювання гідроксил апатитів при 1000 °С дещо змінює порядок в ряду агрегативної стійкості їх суспензій в кислих і нейтральних середовищах, при цьому за зростанням стійкості вони утворюють ряд:  $\text{Mg}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 < \text{Ba}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 < \text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 < \text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ .

Проведені дослідження дозволили вибрати значення рН суспензій гідроксилапатитів, при яких коефіцієнт пропускання не перевищує 50 % і виміряти за цих умов електрокінетичний потенціал частинок дисперсної фази. Результати цих вимірювань, а також значення рН суспензій і значення суспензійного ефекту подано в табл.

Таблиця

Гідроксил-apatит	Температура відпагу (°С)	рН суспензії	Електрокінетичний потенціал (мВ)	Суспензійний ефект
$\text{Mg}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	105	5,89	48,4	3,28
	1000		33,6	2,75
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	105	6,05	45,9	2,74
	1000		32,8	2,55
$\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	105	6,24	40,3	2,68
	1000		27,8	2,05
$\text{Ba}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	105	6,45	36,2	1,88
	1000		25,4	0,92

Цікавим, на наш погляд, є виявлена симбатна залежність між електрокінетичним потенціалом і суспензійним ефектом (табл.). Є підстави сподіватися, що при більш глибокому дослідженні цієї залежності, можна буде за суспензійним ефектом, визначення якого просте і доступне, оцінювати електрокінетичний потенціал дисперсної фази, вимірювання якого складне і потребує спеціальної апаратури.

### Висновки

Установлено, що кальцій гідроксилапатит може бути використаний як електроодноактивний компонент при виготовленні іоноселективних електродів, чутливих до іонів  $\text{HPO}_4^{2-}$ . Встановлено, що потенціал пластифікованого Са ГОА-електроду виявляє лінійну залежність від концентрації іонів  $\text{HPO}_4^{2-}$  в інтервалі концентрацій  $2,0 \cdot 10^{-5}$ – $1,0 \cdot 10^{-1}$  моль/дм<sup>3</sup>, при цьому крутизна електродної функції складає -0,035 В/декада. Показано, що потенціал дротинкового Са ГОА-електроду виявляє залежність від концентрації іонів  $\text{HPO}_4^{2-}$  в інтервалі концентрацій  $1,0 \cdot 10^{-4}$ – $1,0 \cdot 10^{-1}$  моль/дм<sup>3</sup>; крутизна електродної функції дорівнює -0,062 В/декада. Агрегативна стійкість суспензій гідроксилапатитів лужноземельних металів у кислому і нейтральному водних середовищах зумовлена адсорбційними процесами на поверхні дисперсної фази. Якісні та кількісні параметри адсорбції залежать від складу дисперсійного середовища та фізико-хімічних властивостей поверхні дисперсної фази.

### Список літератури

1. Дарст Р. Ионселективные электроды. – М.: Мир. – 1972. – 183 с.
2. Ніколаєва Т.Г., Луганська О.В. Електрохімічні характеристики іонселективних електродів, обернених до алкілдиметилбензиламоній хлориду та додецилдіпропілентриаміну // Актуальні питання біології, екології та хімії. – 2014. – Т.7, №1. – С.80–91.
3. Белостін А.А. Аналітична хімія. У 3-х томах, т.1. Методи ідентифікації і визначення речовин Academia, 2008. – 325 с.
4. Никольский Б.П. Ионселективные электроды. – Л.: Химия. – 1980. – 220 с.
5. Погребенник В.Д., Романюк А.В. Експериментальні дослідження потенціалів іонселективних електродів // Вісник національного університету "Львівська політехніка". – 2008, №608. – С.69–73.
6. Takaya Sato, Gen Masuda, Kentaro Takagi. Ion selective electrodes // Electrochim. Acta. – 2004, № 49. – P.3603–3610.
7. Volodymyr Diichuk, Mariia Vorobets, Igor Kobasa. Ion-selective electrodes based on calcium hydroxylapatite as a tool for analysis of various environmental objects, food and raw materials // J. Food and Environment Safety of the Suceava University. Food Engineering. – 2014. – Vol. XII, Issue. 1. – P.34–37.
8. Палкін В.А., Кузина Т.А. Орловський В.П. Термодинамические свойства  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  // Журн. неорг. химии. – 1991. – Т.36, №12. – С.360–364.
9. Влияние фосфата натрия на спекание гидрксилапатитов / Фатеева Л.В., Головков Ю.М., Баринов С.М. и др. // Огнеупоры и техн. керамика. – 2001, №1. – С.6–10.
10. Литвинов С.Д., Ершов Ю.А. Костные протезы на основе гидроксисолей // Неорган. материалы. – 1995. – Т.31, №5. – С.690–693.

### Summary

Kobasa I.M., Bilokopyta G.M., Diichuk V.V.

### ALKALINE-EARTH ELEMENTS HYDROXYAPATITE AS PERSPECTIVE ELECTRODE-ACTIVE COMPOUNDS

Two types of new ionselective electrodes have been synthesized. One of them consists of the plasticized membrane while the second type is "wired". All electrodes are based on calcium hydroxylapatite as the electrode-active compound. The electrodes' sensitivity ranges for  $\text{HPO}_4^{2-}$  are  $2,0 \cdot 10^{-5}$ – $1,0 \cdot 10^{-1}$  (plasticized membrane type) and  $1,0 \cdot 10^{-4}$ – $1,0 \cdot 10^{-1}$  moles/l (wired type). New hydroxylapatites of the alkaline-earth metals (Mg, Sr, Ba) were synthesized as prospective electrode-active compounds for the phosphate-selective electrodes. Aggregative stability of suspensions of these compounds was investigated for various samples thermotreatment temperatures and acidities of the suspension. It was found that the highest stability can be reached for thermotreatment at 1000 °C. Increase in pH level also facilitates the higher suspension stability.

**Key words:** hydroxylapatite, aggregative stability, ion-selective electrode, electrode-active compound.