

УДК 544.723.54; 544.58

ТЕСТИРОВАНИЕ СОРБЦИОННОГО ПОВЕДЕНИЯ ХЛОРИД-АНИОНА ПРИ СОРБЦИИ $MgCl_2$ НА ГИДРОКСИАПАТИТЕ ПРИ ВЫСОКОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ СОРБАТА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТКИ ^{36}Cl

А.В. Северин*, В.Н. Рудин, А.В. Гопин, М.Э. Пауль

(Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, кафедра радиохимии; *e-mail: severin@radio.chem.msu.ru)

В работе с использованием радиоактивной метки ^{36}Cl были выявлены особенности поведения хлорид-ионов в процессе адсорбционного взаимодействия гидроксиапатита (ГАП) с водным раствором хлорида магния при высоких значениях концентрации. С помощью метода жидкостно-сцинтилляционной спектрометрии была изучена кинетика ухода метки из раствора в твердую фазу и определены граничные концентрации хлорида магния, при которых данный эффект проявляется. Показано, что при концентрации хлорид-ионов выше 0,6 моль/л возможно протекание топохимической реакции с внедрением Cl^- в структуру ГАП и образование посторонней фазы – витлокита или смешанных Ca–Mg-апатитов с частичной заменой OH на Cl.

Ключевые слова: радиоактивная метка, адсорбция, жидкостно-сцинтилляционная спектрометрия, гидроксиапатит.

При изучении процессов сорбции различных катионов из водных растворов на твердые сорбенты большинство исследователей основное внимание уделяют переходу катиона из жидкой среды в твердую. При этом влияние противоиона на этот процесс практически не рассматривается и априори считается, что он участвует в основном в создании ионной силы раствора или в образовании двойного электрического слоя вокруг частиц сорбента. Во многих случаях, при разных условиях проведения эксперимента, особенно при небольшой концентрации исследуемых веществ, такой подход вполне может быть оправдан. Многие исследования сорбции магния на гидроксиапатит (ГАП) проводили именно при низких значениях концентрации последнего [1, 2]. Однако повышение концентрации сорбата в системе может вызывать различные процессы, в том числе химические и топохимические реакции, при которых на поверхности, а иногда и в объеме сорбента, начинает формироваться новая фаза [3–6]. В этом случае контроль за сорбцией аниона может способствовать выявлению концентрационных границ начала подобных реакций на поверхности твердой фазы. Среди всех анионов, которые могут в них участвовать, особый интерес вызывают хлорид-ионы. Это связано, прежде всего, с тем, что они являются основными анионами биологических

жидкостей. Обычно вероятность замены гидроксид-иона хлорид-ионом полагают крайне малой из-за существенного различия ионных радиусов этих анионов. Однако при осаждении из водных растворов, содержащих значительные количества хлорида аммония, происходит осаждение хлорзамещенного ГАП [7–9]. Таким образом, при контакте между раствором, содержащим хлорид-ионы, и твердым ГАП из-за наличия динамического равновесия между раствором и твердой фазой можно ожидать замещения некоторого количества гидроксид-анионов на хлорид-анионы. Кроме того, ионный фон, обусловленный в частности хлорид-ионами, способен влиять на ход осаждения ГАП из водных растворов. Один из путей такого воздействия на формирование ГАП – включение микроколичеств хлора в его решетку, что приводит к искажению параметров решетки осажденных образцов и к изменению их морфологии [10, 11]. Другим возможным вариантом является изменение эффективного заряда поверхности [12], что может, в частности, оказывать влияние и на агрегацию формирующихся при осаждении наночастиц ГАП.

В наших предыдущих работах мы показали, что по данным РФЭС ионы хлора обнаруживаются в поверхностном слое нанокристаллов ГАП уже при небольшой концентрации [13]. Мы

также обнаружили, что при большой концентрации сорбата, возможно, происходит топохимическая реакция с образованием новой фазы [14].

Таким образом, целью представленной работы стало доказательство возможности ухода противоиона в твердую фазу при сорбции хлорида магния из водного раствора на ГАП и определение концентрационной границы начала данного процесса. Для контроля за содержанием ионов Cl^- в растворе и твердой фазе в работе был применен классический метод радиоактивных индикаторов с использованием метки ^{36}Cl .

Методика эксперимента

Для проведения сорбционных экспериментов раствор хлорида магния с концентрацией 0,5 моль/л готовили растворением в дистиллированной воде навески $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ известной массы («ч.д.а.»). Точную концентрацию раствора устанавливали спектрофотометрически по образованию окрашенного комплекса с ксилитоловым синим на спектрофотометре «Shimadzu UV-1280» (Япония). Анализ проводили с помощью аналитического набора реагентов Магний-Ольвекс («Ольвекс-диагностикум», Россия). В наборе используется монореагент, содержащий триацетатный буфер (рН 11,3), ксилитиновый синий (0,1 мМ), этиленгликольтетрауксусную кислоту (0,04 мМ), тритон X-100 (10 г/л) и азид натрия (0,1 г/л). В ходе анализа в стеклянную кювету отбирали 2 мл монореагента, добавляли 20 мкл исследуемого образца и перемешивали. Через 10 минут после установления равновесия измеряли показания оптической плотности образца в кювете с длиной оптического пути 1 см при длине волны 540 нм.

В качестве метки для реализации метода радиоактивных индикаторов в работе использовали радионуклид ^{36}Cl ($T_{1/2} = 3,1 \cdot 10^5$ лет, $E_{\beta, \text{max}} = 710$ кэВ, $p = 0,98$). Метку вводили в 100 мл приготовленного раствора хлорида магния в виде твердого Na^{36}Cl . Полученная удельная скорость счета составила $950\,000 \text{ мл}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$. Радиометрию образцов растворов, содержащих ^{36}Cl , проводили методом жидкостно-сцинтилляционной спектрометрии (ЖСС) на приборе «TriCarb 1600 TR» (США). Образцы для измерения готовили в пластиковых флаконах объемом 20 мл с использованием 1 мл сцинтилляционного коктейля Ultima Gold (США) и 20 мкл исследуемого раствора.

Предварительные измерения

Перед непосредственным изучением сорбции хлорид-ионов на ГАП были проведены тестовые

эксперименты на устойчивость разбавленных растворов MgCl_2 с меткой ^{36}Cl и разной удельной активностью. В этих опытах мы проверяли возможность адсорбции аниона на стенках реакционного сосуда и/или сцинтилляционного флакона. Результаты радиометрии тестовых растворов свидетельствуют о том, что они остаются стабильными в течение достаточного для проведения экспериментов времени.

В следующем эксперименте определяли связь разбавления исходного радиоактивного раствора хлорида магния и регистрируемой скорости счета. Полученная зависимость представлена на рис. 1.

Как видно из графика на рис. 1, существует линейная связь концентрации хлорид-ионов и скорости счета раствора, что позволяет использовать данную зависимость ($I = 20502 C_{\text{Cl}}$, $R^2 = 0,98$) в качестве калибровочной в дальнейших экспериментах.

Поскольку для безопасности необходимо минимизировать рабочее количество растворов, мы использовали соотношения компонентов, создающие в рабочем объеме раствора (1,5 мл) ту же концентрацию хлорида магния и то же соотношение твердой и жидкой фаз (10,8 мг ГАП (твердый) на 1,5 мл раствора), что и при изучении сорбции ионов магния [14] (табл. 1).

Для изучения кинетики ухода хлорид-ионов в твердую фазу в процессе сорбции использовали соотношения компонентов, отвечающие точкам 2, 5 и 12 (табл. 1). Все эксперименты проводили в пластиковых пробирках емкостью 1,5 мл (эппендорф). Точный объем суспензии ГАП с содер-

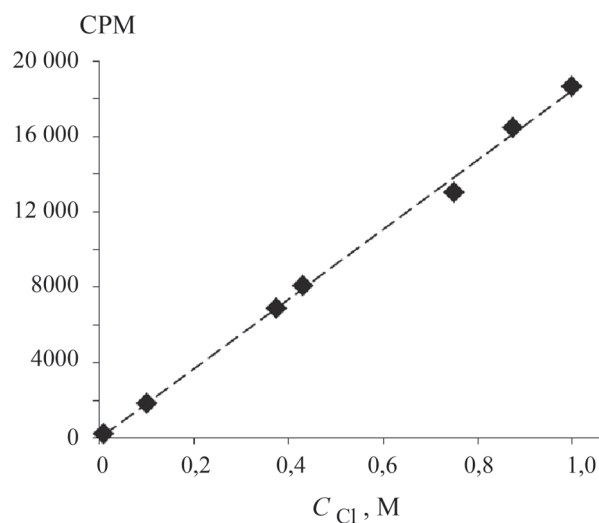


Рис. 1. График зависимости скорости счета водных растворов $\text{Mg}^{36}\text{Cl}_2$ от концентрации хлорид-ионов (точность измерения концентраций 3–5%)

Т а б л и ц а 1

Соотношение компонентов смеси при исследовании кинетики и изотермы сорбции

Номер образца (номер точки)	Объем радиоактивного раствора $Mg^{36}Cl_2$, мл	Объем H_2O , мл	Начальная концентрация магния, моль/л	Объем 5,73%-й (по массе) суспензии ГАП, мл
1	0,016	1,296	0,005	0,188
2	0,075	1,237	0,025	
3	0,247	1,065	0,082	
4	0,267	1,045	0,089	
5	0,275	1,037	0,092	
6	0,280	1,032	0,093	
7	0,392	0,920	0,131	
8	0,400	0,912	0,133	
9	0,566	0,746	0,189	
10	0,760	0,552	0,253	
11	0,930	0,382	0,310	
12	0,960	0,352	0,320	
13	1,300	0,012	0,433	
14	1,312	0	0,437	

жанием твердой фазы 5,73% помещали во флакон, добавляли точный объем раствора $Mg^{36}Cl_2$ и воды. Сорбционную смесь интенсивно перемешивали на мультиротаторе «Multi Bio RS-24» («BioSan», Латвия). Через определенные про-

межутки времени образцы центрифугировали (центрифуга «ELMI CM-50M», Латвия, 15000g) в течение 1 мин, отбирали порцию (0,02 мл) центрифугата и определяли скорость счета ^{36}Cl методом ЖСС.

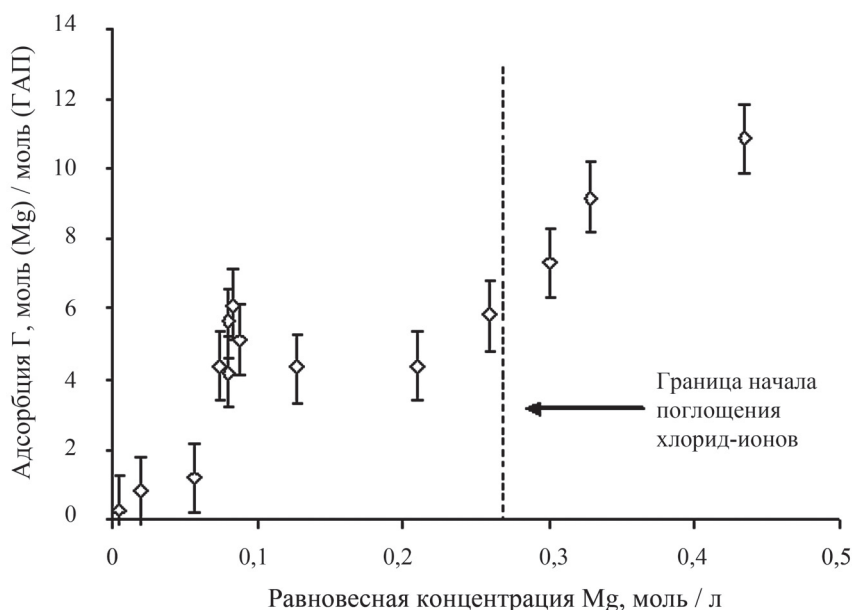


Рис. 2. Изотерма сорбции ионов магния на ГАП в широком диапазоне концентраций, построенная по данным, полученным в работе [14]

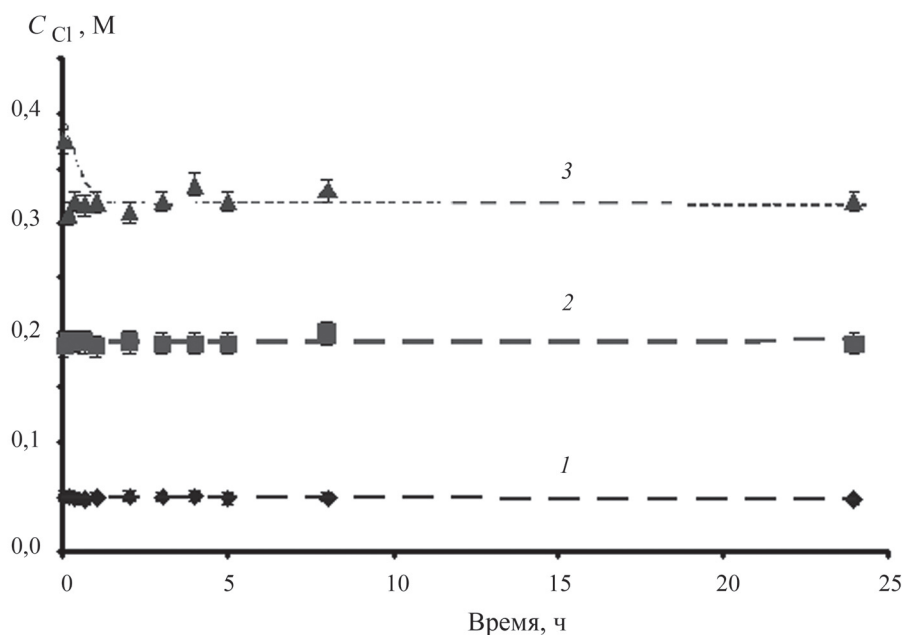


Рис. 3. Кинетика поглощения хлорид-ионов твердой фазой сорбента (ГАП) при соотношении исходных компонентов, соответствующих точкам: 1 – 2, 2 – 5, 3 – 12 (табл. 1)

Для выявления концентрационных границ начала ухода хлорид-ионов в твердую фазу смешивали точные объемы суспензии ГАП, дистиллированной воды и раствора хлорида магния с радиоактивной меткой в пробирках эппендорф на 1,5 мл (соотношения компонентов представлены в табл. 1). После этого смесь перемешивали в течение 2 суток на мультитротаторе «Multi Bio RS-24». Затем пробирки центрифугировали (центрифуга «ELMI CM-50M», Латвия, 15000g) в течение 1 мин, отбирали порцию (0,02 мл) центрифугата и определяли скорость счета ^{36}Cl методом ЖСС.

Результаты и их обсуждение

Изотерма сорбции магния, которая соответствует экспериментальным точкам, указанным в табл. 1, приведена на рис. 2. Полученные экспериментальные зависимости по кинетике ухода хлорид-иона в твердую фазу представлены на рис. 3, где показано, что достоверный быстрый уход (выход на стационар в течение 10–15 минут) аниона $^{36}\text{Cl}^-$ в твердую фазу наблюдается в точке № 12 (на уровне 15% от общего введенного количества аниона).

Проведение сорбционных экспериментов во всем диапазоне концентраций показало (рис. 4), что практически до значения концентрации хлорида магния 0,30 М (соответствует концентрации хлорид-ионов 0,60 М) значения найденных концентраций (в нашем случае скорость счета маточного раствора по ^{36}Cl) с достаточной точ-

ностью соответствуют калибровочной кривой (рис. 2). Это свидетельствует о том, что вплоть до найденной предельной концентрации хлорида магния не происходит ухода хлорид-иона в твердую фазу. И только при превышении этой концентрации было обнаружено быстрое поглощение хлорид-иона.

Поскольку четких границ начала данного процесса установлено не было, в качестве пограничного был выбран концентрационный диапазон (по хлориду магния) 0,28–0,34 М (рис. 2, 4). По последним точкам с учетом калибровочного графика была рассчитана величина сорбции хлорид-иона (скорее всего, в составе $\text{Mg}^{36}\text{Cl}_2$) на ГАП. Результаты представлены на рис. 5. Показанная на рис. 5 тенденция к увеличению поглощения (сорбции) хлорид-ионов твердой фазой ГАП продолжает, по нашему мнению, ряд данных о зависимости увеличения сорбции ионов магния, представленных на рис. 2, и свидетельствует о том, что в данной области концентрации MgCl_2 начинает превалировать топохимическая реакция между взаимодействующими компонентами системы. В качестве продукта такой реакции возможно образование или витлокита, или смешанного кальций-магниевого частично замещенного хлор-апатита ($\text{Ca}_{10-x}\text{Mg}_x(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{2-y}\text{Cl}_y$), что было подтверждено в работе [13] данными РФА и РФЭС. При этом по данным, представленным в табл. 2, образование новой фазы и появление хлорид-ионов на поверхности ГАП происходит при

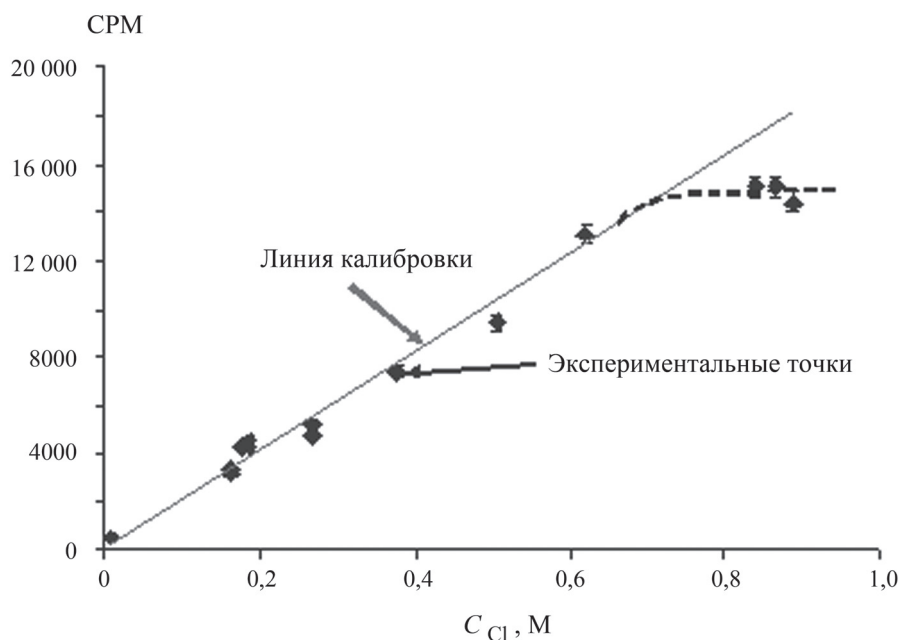


Рис. 4. Зависимость скорости счета маточного раствора после проведения сорбционных экспериментов при разном соотношении компонентов (табл. 1, точность измерения концентраций 3–5%)

более низкой концентрации хлорида магния (точки 5, 8), чем те, при которых мы наблюдаем уход изотопной метки из раствора (точка 12).

Этот факт, скорее всего, можно объяснить особенностью приготовления образцов для исследования методами РФА и РФЭС (увеличение концентрации приповерхностных хлорид-ионов и ионов магния за счет испарения маточного раствора при высушивании образцов).

Заключение

Таким образом, использование радиоактивной метки ^{36}Cl позволило выявить особенности поведения хлорид-ионов при сорбции хлорида магния на наночастицах гидроксипатита. При

этом в диапазоне концентраций хлорида магния 0,055–0,35 М реализуется смешанный механизм сорбционного взаимодействия, при котором помимо ионного обмена протекает поверхностная сорбция хлорида магния с координацией через фосфатные группы ГАП. В конце данного этапа начинает проявляться возможность протекания топомических реакций, при которых возникает посторонняя фаза (витлокит или смешанные Ca–Mg-апатиты с частичной заменой OH на Cl), резко меняется морфология частиц ГАП и происходит поглощение хлорид-ионов твердой фазой (по данным метода радиоактивных индикаторов и РФЭС). Диапазон концентраций, при которых возможно начало данного процесса, составляет 0,28–0,34 М

Т а б л и ц а 2

Элементный состав поверхности образцов после сорбции

Номер точки (табл. 1)	$C_p, \text{Cl}^-, \text{ моль/л}$	Фазовый состав образцов после сорбции [14]	Состав поверхности по данным РФЭС [13]
2	0,038	ГАП	$\text{Ca}_{0,92}\text{P}_{0,60}\text{O}_{2,55+0,50}\text{C}_{0,06}\text{Mg}_{0,15}\text{Cl}_{0,03}$
5	0,156	ГАП	$\text{Ca}_{0,88}\text{P}_{0,60}\text{O}_{2,53+0,22}\text{C}_{0,01}\text{Mg}_{0,31}\text{Cl}_{0,09}$
8	0,206	ГАП + примеси витлокита	$\text{Ca}_{0,92}\text{P}_{0,60}\text{O}_{2,60+0,90}\text{C}_{0,14}\text{Mg}_{0,33}\text{Cl}_{0,3}$
12	0,620	ГАП + примеси витлокита	$\text{Ca}_{0,87}\text{P}_{0,60}\text{O}_{2,60+1,18}\text{C}_{0,15}\text{Mg}_{0,30}\text{Cl}_{0,26}$

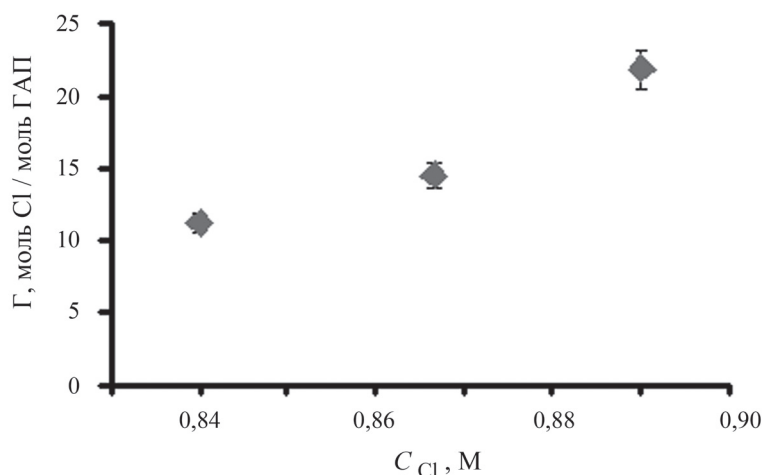


Рис. 5. Сорбция хлорид-иона на ГАП при высокой концентрации хлорида магния

(по хлориду магния) и в дальнейшем этот процесс, возможно, будет превалировать. При этом десорбции практически не наблюдается.

Конфликта интересов нет.
Дополнительных материалов нет.
Дополнительной информации нет.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shimabayashi S., Tamura Ch., Nakagaki M. // Chem. Pharm. Bull. 1981. Vol. 29. N 8. P. 2116.
2. Aoba T., Moreno E.C., Shimoda S. // Calcif. Tissue Int. 1992. Vol. 51. P. 143.
3. Zhang Z., Li M., Chen W., Zhu S., Liu N., Zhu L. // Environ. Poll. 2010. Vol. 158. P. 514.
4. Mavropoulos E., Malta Rossi A., Costa A. // Environ. Sol. Technol. 2002. Vol. 36. P. 1625.
5. Северин А.В., Орлова М.А., Шаламова Е.С. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2019. № 12. С. 2197.
6. Северин А.В., Березин Я.А., Орлова М.А. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2020. № 4. С. 665.
7. Kannan S., Rocha J.H.G., Ferreira J.M.F. // Mater. Lett. 2006. Vol. 60. P. 864.
8. Kannan S., Rebelo A., Lemos A.F., Barba A., Ferreira J.M.F. // J. Eur. Ceram. Soc. 2007. Vol. 27. P. 2287.
9. Cho J.S., Yoo D.S., Chung Y.C., Rhee S.H. // J. Biomed. Mater. Res. A. 2014. Vol. 102 (2). P. 455.
10. Koutsoukos P., Amjad Z., Tomson M.B., Nancollas G.H. // J. Amer. Chem. Soc. 1980. Vol. 102 (5). P. 1553.
11. Koutsoukos P.G., Nancollas G.H. // J. Crystal Growth. 1981. Vol. 55. P. 369.
12. Harding I.S., Rashid N., Hing K.A. // Biomaterials. 2005. Vol. 26. P. 6818.
13. Teterin Y.A., Rudin V.N., Severin A.V., et al. // Inorganic Materials. 2020. Vol. 56. N. 10. P. 1011.
14. Severin A.V., Rudin V.N., Paul M.E. // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2020. Vol. 65. N. 9. P. 1436.

Поступила в редакцию 11.03.2021
Получена после доработки 14.03.2021
Принята к публикации 20.03.2021

TESTING THE SORPTION BEHAVIOR OF THE CHLORIDE ANION DURING THE SORPTION OF $MgCl_2$ ON HYDROXYAPATITE AT HIGH CONCENTRATIONS OF SORBATE USING THE ^{36}Cl LABEL.

A.V. Severin*, V.N. Rudin, A.V. Gopin, M.E. Paul[†]

(Faculty of Chemistry, Lomonosov Moscow State University, Department of Radiochemistry; *e-mail: severin@radio.chem.msu.ru)

In the work the features of the behavior of chloride ions during the adsorption interaction of hydroxyapatite (HAP) with an aqueous solution of magnesium chloride at high

concentrations were revealed using the ^{36}Cl radioactive label. The kinetics of the label leaving the solution into the solid phase was studied and the boundary concentrations of magnesium chloride at which this effect is manifested were determined using the method of liquid-scintillation spectrometry (LCSS). It was shown that at a concentration of chloride ions above 0.6 mol/L a topochemical reaction may occur with the introduction of Cl into the HAP structure and the formation of an extraneous phase – witlockite or mixed Ca–Mg apatites with partial replacement of OH by Cl.

Key words: radioactive label, adsorption, liquid-scintillation spectrometry, hydroxyapatite.

Сведения об авторах: *Северин Александр Валерьевич* – сотр. кафедры радиохимии химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, канд. хим. наук (severin@radio.chem.msu.ru); *Рудин Всеволод Николаевич* – сотр. кафедры радиохимии химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, канд. хим. наук (helbyv@mail.ru); *Гопин Александр Викторович* – сотр. кафедры радиохимии химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, канд. хим. наук (alexgorin@gmail.com); *Пауль Максим Эдуардович* – сотр. кафедры радиохимии химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова (maksimpauls@gmail.com).