ADSORPCJA DWUWARTOŚCIOWYCH KATIONÓW NA GRANICY FAZ HYDROKSYAPATYT/ROZTWÓR ELEKTROLITU

ADSORPTION OF DIVALENT CATIONS AT THE HYDROXYAPATITE/ELECTROLYTE SOLUTION INTERFACE

Władysław Janusz*, Ewa Skwarek

*Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Chemii,
Ul. M. Curie-Skłodowskiej 3, 20-031 Lublin
e-mail: wladyslaw.janusz@poczta.umcs.lublin.pl

Abstract

Wykaz stosowanych skrótów

Wprowadzenie

1. Miejsca aktywne na powierzchni hydroksyapatytu
2. Materiał i metodyka pomiarów
  - 2.1. Metodyka pomiarów
3. Wyniki i dyskusja wyników
  - 3.1. Kinetyka adsorpcji dwuwartościowych kationów metali na hydroksyapatycie
  - 3.2. Adsorpcja kationów dwuwartościowych na hydroksyapatycie w funkcji pH
  - 3.3. Wpływ adsorpcji kationów dwuwartościowych na hydroksyapatycie na potencjał dzeta
  - 3.4. Wpływ adsorpcji kationów dwuwartościowych na hydroksyapatycie na rozkład ziarnowy cząstek hydroksyapatytu
  - 3.5. Wpływ adsorpcji kationów dwuwartościowych na hydroksyapatycie na strukturę krystaliczną hydroksyapatytu i jego krystaliczność

Uwagi końcowe

Piśmiennictwo cytowane

Prof. dr hab. Władysław Janusz ukończył studia na Wydziale Matematyki, Fizyki i Chemii Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie w 1974 r. uzyskując tytuł zawodowy magistra chemii. Stopień doktora nauk chemicznych otrzymał w 1981 r. na Wydziale Matematyki, Fizyki i Chemii UMCS, a doktora habilitowanego nauk chemicznych w 2001 na Wydziale Chemii UMCS. W roku 2007 otrzymał tytuł naukowy profesora nauk chemicznych. Pracę zawodową podjął w Pracowni Radiochemii i Zastosowań Radioizotopów w 1973 r. Po przekształceniu Pracowni w Zakład Radiochemii i Chemii Koloidów kontynuował pracę w nowej jednostce do roku 2019, a od roku 2019 do 2020 pracował w Katedrze Radiochemii i Chemii Środowiska, która powstała po połączeniu Zakładu Radiochemii i Chemii Koloidów i Zakładu Chemii Środowiskowej. Od 2020 r. emerytowany profesor na Wydziale Chemii UMCS. Zainteresowania naukowe dotyczą struktury podwójnej warstwy elektrycznej i adsorpcji jonów na granicy faz w układach dyspersyjnych ciała stałe/wodne roztwory elektrolitów.

<https://orcid.org/0000-0001-6590-0956>

Dr hab. Ewa Skwarek prof. uczelni jest pracownikiem naukowo-dydaktycznym Instytutu Nauk Chemicznych na Uniwersytecie Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie. Stopień magistra uzyskała w 1996 r., doktora – w 2005 r., doktora habilitowanego – w 2018 r. Obszar jej zainteresowań badawczych obejmuje procesy: synteza i charakterystykę fizykochemiczną tlenków metali, fosforanów metali, hydroksyapatytu jego modyfikacji i kompozytów; badania procesu adsorpcji związków organicznych i nieorganicznych na granicy faz ciała stałe/roztwór z wykorzystaniem metod radioizotopowych; fizykochemiczne badania układów koloidalnych nierozpuszczalnych tlenków, węglanów, fosforanów i krzemianów metali. Jej dorobek naukowy obejmuje 72 artykułów z bazy Journal Citation Reports znajdujących się na aktualnie obowiązującej liście MNiSW, 9 innych artykułów oraz 10 rozdziałów w książkach i monografiach. Jej prace były cytowane 1137 razy, a indeks h wynosi 17. Brała udział w realizacji grantów krajowych międzynarodowych, jako wykonawca.

<https://orcid.org/0000-0003-4721-8704>

ABSTRACT

Functional and composite materials obtained from hydroxyapatite (HAp) are widely used in practice, which results in intensive research of systems containing hydroxyapatite. Doping with divalent ions of hydroxyapatite changes its properties, thus extending its application in material science. Substitution of calcium ions in the surface layer of hydroxyapatite by metal cations is used in the development of new catalysts, sorbents, sensors and materials for other applications. The doping of the surface of the hydroxyapatite with divalent ions may occur as a result of adsorption of metal cations on the surface groups and calcium exchange in the crystal structure of the hydroxyapatite. The paper presents the mechanisms of adsorption of selected bivalent ions Ba^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Sr^{2+} , Zn^{2+} on hydroxyapatite. The influence of cation adsorption on unit cell parameters, crystallite size and particle size distribution is discussed.

Keywords: hydroxyapatite, adsorption of divalent cations

Słowa kluczowe: hydroksyapatyt, adsorpcja kationów dwuwartościowych

---

WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW

0.8% CHAp_A	– hydroksyapatyt węglanowy typu A o zawartości 0,8% CO ₃
1% CHAp_B	– hydroksyapatyt węglanowy typu B o zawartości 1% CO ₃
a _e	– adsorpcja równowagowa
A ₀	– względna adsorpcja równowagowa
n	– liczba wyrazów równania multi–eksponencjalnego kinetyki adsorpcji
A _i	– udział „i”–tego procesu w adsorpcji charakteryzowanego przez stałą k szybkości k _i .
BET	– metoda Brunauera, Emmetta, Tellera
BJH	– metoda Barreta, Joynera, Halenda
CI	– indeks krystaliczności
CR2	– drugi punkt odwrócenia ładunku
D ₍₀₀₂₎	– wielkość krystalitu dla płaszczyzny kryształu 002
D ₍₃₀₀₎	– wielkość krystalitu dla płaszczyzny kryształu 300
E	– elektroujemność
FWHM	– szerokość piksu w połowie jego wysokości
HAp	– hydroksyapatyt
LREE	– lekkie pierwiastki ziem rzadkich
M ²⁺	– kation dwuwartościowy metalu
MOH ⁺	– kation M ²⁺ koordynowany przez jeden jon OH [–]
M(OH) ₂	– kation M ²⁺ koordynowany przez dwa jony OH [–]
M(OH) ₃ [–]	– kation M ²⁺ koordynowany przez trzy jony OH [–]
PDF	– proszkowe dane dyfrakcyjne
pK	– ujemny logarytm stałej równowagi
S _w	– powierzchnia właściwa próbki
A _{max}	– adsorpcja maksymalna kationu
R _{wp}	– weighted residual–Maud software–ważona reszta
Sig	– dobroć dopasowania, parametr w programie Maud
SSE	– suma kwadratów różnicy gęstości adsorpcji obliczonej i gęstości adsorpcji eksperymentalnej
X _C	– Crystallinity degree – stopień krystaliczności
XRD	– dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego,
XRF	– rentgenowska analiza fluorescencyjna

WPROWADZENIE

Materiały funkcjonalne i kompozytowe otrzymywane z hydroksyapatytu (HAp) znajdują szerokie zastosowanie w praktyce, co wiąże się z intensywnymi badaniami układów zawierających hydroksyapatyt. Oprócz stosowanych technologii, ciągle prowadzone są badania nad nowymi zastosowaniami hydroksyapatytu, z których najwięcej dotyczy biomateriałów [1-5]. Ponadto podejmowane badania dotyczą użycia hydroksyapatytu jako adsorbentu [6, 7], katalizatora[8], czujnika[9,10], nośnika leków [11,12], odczynników do diagnostyki medycznej i terapii hipotermicznej nowotworów [13]. Otrzymanie hydroksyapatytu o pożądanych właściwościach w celu praktycznych zastosowań uzyskuje się w wyniku: funkcjonalizacji powierzchni hydroksyapatytu, podstawieniu jonów w strukturze krystalicznej hydroksyapatytu lub/i pokryciu powierzchni nanocząstkami [1, 3].

Jony wapnia w sieci krystalicznej HAp mogą zostać zastąpione/podstawione innymi kationami, a aniony fosforanowe innymi anionami np. Cl^- , F^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} [3]. Zastąpienie mniej niż 20% jonów Ca^{2+} małymi jonami (Zn^{2+} , Mn^{2+} , Cd^{2+} , Mg^{2+}) nieznacznie zmniejsza parametry sieci krystalicznej i stopień krystaliczności. Podmiana jonami większymi od jonów Ca^{2+} przy niskim stężeniu prowadzi do wzrostu parametrów komórki. Wysokie stężenie jonów, np. Zn, Pb, w związku ze wzrostem rozpuszczalności hydroksyapatytu, przyczyniają się do powstania nowej fazy fosforanów metali. Zmiana parametrów sieci krystalicznej hydroksyapatytu może powodować zmiany: krystaliczności, stabilności termicznej, morfologii, rozpuszczalności oraz zmiany właściwości fizykochemicznych i biologicznych [14].

Syntezę nanocząstek HAp domieszkowanych jonami metali zwykle prowadzi się metodami współstrącenia lub adsorpcji i/lub wymiany jonów. Pierwsza z metod polega na wprowadzeniu do roztworu, przed wytrąceniem HAp, jonów Ca^{2+} , jonów metali np.: Ag^+ , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Pb^{2+} , lekkich pierwiastków ziem rzadkich (LREE: La^{3+} , Ce^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} and Sm^{3+}) [15-21]. Druga metoda polega na dodaniu jonów metalu do zawiesiny HAp, metodą tą domieszkowano HAp następującymi jonami: Ni^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} lub Al^{3+} [14,22-25]. Metoda wytrącania zapewnia ciągły rozkład stężenia jonów metali od fazy objętościowej do powierzchniowej, podczas gdy metoda wymiany jonowej powoduje zwykle wyższe stężenie jonów metali na powierzchni cząstek HAp, niż w głębi fazy objętościowej, ponieważ wymiana jonowa w pierwszym etapie zachodzi w warstwie powierzchniowej cząstek, a później wyniku dyfuzji jony przenikają do części objętościowej [26].

Domieszkowanie hydroksyapatytu jonami dwuwartościowymi zmienia jego właściwości, tym samym rozszerza jego zastosowanie w inżynierii materiałowej. Podstawienie jonów wapnia w powierzchniowej warstwie hydroksyapatytu przez kationy metali jest stosowane w opracowywaniu nowych katalizatorów, sorbentów, czujników i materiałów do innych zastosowań o nowych właściwościach[27], np. domieszkowanie jonami Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} powierzchni HAp wpływa na właściwości katalityczne[8].

1. MIEJSCA AKTYWNE NA POWIERZCHNI HYDROSKYAPATYTU

Domieszkowanie jonami dwuwartościowymi powierzchni hydroksyapatytu może zachodzić w wyniku wymiany jonów z jonami wapnia z sieci krystalicznej [28, 29]

Drugim mechanizmem domieszkowania jonami dwuwartościowymi hydroksyapatytu jest adsorpcja kationów metali na grupach powierzchniowych:

Adsorpcja kationów na grupie wodorofosforanowej [30-32]:

Adsorpcja kationów na grupach hydroksylowych hydroksyapatytu [33]:

Określone metodą radioizotopową i obliczone na podstawie danych krystalograficznych stężenie jonów Ca^{2+} na powierzchni wyniosło 4,5 jonów/ nm^2 , zaś stężenie jonów PO_4^{3-} wyniosło 3,02 jonów/ nm^2 [34]. Stężenie grup -OH obliczone na podstawie danych krystalograficznych wyniosło 2,5 grup -OH/ nm^2 [35], natomiast na podstawie analizy widm IR stężenie tych grup określono na $1,0 \pm 0,4$ grup -OH/ nm^2 [36].

W procesie wymiany kationów metali z wapniem na powierzchni hydroksyapatytu rozważa się dwie właściwości jonów: promień jonowy i elektroujemność. Saleeb i de Bruyn sformułowali dwa następujące warunki, którymi powinny charakteryzować się kationy wymieniające wapń w sieci krystalicznej hydroksyapatytu [37]:

1. Promień wymienianego kationu nie powinien różnić się od promienia Ca^{2+} o więcej niż 15%, więc jego zastąpienie w strukturze sieciowej HAp nie spowoduje znaczącej deformacji sieci krystalicznej. Suzuki i współpr. wyznaczyli zakres promienia wymienianych jonów od 0,09 do 0,13nm[38].
2. Wysoka elektroujemność, do 2,4, sprzyja zastępowaniu jonów.

Na Rysunku 1 porównano elektroujemność i promień jonowy wapnia z elektroujemnością i promieniem jonowym kationów zdolnych do jego podstawienia w strukturze hydroksyapatytu. Na rysunku tym szarym prostokątem zaznaczono obszar, który według Suzuki i współpr. dopuszcza wymianę jonów w sieci krystalicznej hydroksyapatytu[38]. Jednak w późniejszych badaniach okazało się, że jony o promieniach poza zaznaczonym na Rys.1 zakresem mogą również wymieniać wapń w sieci HAp[39].

Rysunek 1. Porównanie promieni jonowych (R_j) i elektroujemności (E) wybranych kationów stosowanych do podstawienia jonów wapnia w hydroksyapatycie. Cyfry rzymskie pod symbolem jonu oznaczają liczbę koordynacyjną jonu

Figure 1. Comparison of ion radius (R_j) and electronegativity (E) of selected cations used for the substitution of calcium ions in hydroxyapatite. The Roman numerals below the ion symbol indicate the coordination number of the ion

Oprócz wymiany jonowej kationów metali z jonami wapnia z HAp i adsorpcji jonów na powierzchniowych grupach funkcyjnych HAp w literaturze opisywany jest trzeci proces, który powoduje wychwyt kationów metalu z roztworu przez hydroksyapatyt. Proces ten wiąże się z rozpuszczeniem hydroksyapatytu, a następnie wytrąceniem nowej fazy stałej. Zachodzi on przy wysokim początkowym stężeniu dwuwartościowego kationu metalu większym niż 1 mmol/dm^3 i kwaśnym pH roztworu według następujących reakcji[31]:

Na Rys 2 przedstawiono diagram rozpuszczalności hydroksyapatytu, który skonstruowano biorąc pod uwagę następujące wartości: iloczyn rozpuszczalności hydroksyapatytu $pK_{s0}(\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH})=57,43$ [40], stałe dysocjacji kwasu fosforowego: $pK_{a1}=2,16$, $pK_{a2}=7,21$, $pK_{a3}=12,32$ [41], i stałe stabilności kompleksów fosforanu wapnia $pK(\text{CaH}_2\text{PO}_4^+)= -0,84$, $pK(\text{CaHPO}_4)= -2,55$ oraz $pK(\text{CaPO}_4)=5,54$ [42]. Diagram rozpuszczalności hydroksyapatytu w funkcji pH wskazuje, że minimalna rozpuszczalność hydroksyapatytu występuje przy $\text{pH} \sim 12$.

Badany zakres adsorpcji jonów metalu w funkcji pH jest ograniczony ze względu na rozpuszczalność hydroksyapatytu do pH od ~ 6 do pH ~ 11 . W tym zakresie pH, rozpuszczalność hydroksyapatytu zmienia się istotnie, a stężenie jonów wapnia i fosforanu zmniejsza się około czterysta razy.

Rysunek 2. Diagram rozpuszczalności hydroksyapatytu

Figure 2. Hydroxyapatite solubility diagram

Wysoka rozpuszczalność hydroksyapatytu przy wysokim stężeniu adsorbowanego kationu, powyżej 1 mmol/dm^3 może powodować wytrącanie nowej fazy w wyniku reakcji kationów metali z jonami fosforanowymi[30].

W Tabeli 1 przedstawiono mechanizmy adsorpcji wybranych dwuwartościowych kationów metali na hydroksyapatycie. Jak widać ubytek jonów z roztworu wybranego jonu np. Zn^{2+} może być tłumaczony jednym mechanizmem, a w innych pracach dwoma lub trzema.

Tabela 1. Mechanizmy adsorpcji dwuwartościowych kationów metali na hydroksyapatycie

Table 1. Mechanisms of adsorption of divalent metal cations on hydroxyapatite

Kation	Adsorpcja	Wymiana z Ca^{2+}	Wytrącanie	Literatura
Cd^{2+}	x			[43]
Zn^{2+}	x			[31]
$\text{Zn}^{2+}, \text{Cd}^{2+}$	x		x	[30]
$\text{Ag}^+, \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$		x	x	[44]
$\text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Co}^{2+}$	x	x		[22]
$\text{Zn}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Pb}^{2+}$ $C_M > 0,01 \text{ M}$			x	[45]
Co^{2+}	x	x		[46]
Sr^{2+}		x		[47]
Ba^{2+}	x	x	x	[48]
$\text{Pb}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Sr}^{2+}$		x	x	[49]

Pb ²⁺			x	[50]
Pb ²⁺		x		[51]
Pb ²⁺		x		[52]
Pb ²⁺		x		[53]

2. MATERIAŁ I METODYKA POMIARÓW

Badania adsorpcji wybranych kationów dwuwartościowych, tj. Ba²⁺, Cd²⁺, Co²⁺, Fe²⁺, Sr²⁺, Zn²⁺, prowadzono na jednej z trzech próbek otrzymanych metodami mokrymi lub próbce komercyjnej. Próbkę oznaczoną jako HAp_S1 otrzymano zgodnie z metodą zaproponowaną przez Akao i wsp. [54], próbkę oznaczoną HAp_S2 otrzymano zgodnie z metodą zaproponowaną przez Vysotskaya i wsp. [55], natomiast próbkę oznaczoną jako HAp_S3 otrzymano zgodnie z metodą opisaną przez Mostafę [56]. Próbkę oznaczoną HAp_K zakupiono od Aldrich. Charakterystykę powierzchni badanych próbek hydroksyapatytu uzyskaną na podstawie izoterm adsorpcji/desorpcji azotu zamieszczono w Tabeli 2.

Tabela 2. Charakterystyka powierzchni badanych próbek hydroksyapatytu

Table 2. Surface characteristics of the studied hydroxyapatite samples

Właściwość	HAp_S1	HAp_S2	HAp_S3	HAp_K
Pole powierzchni z izoterm BET [m ² /g]	158,4	52,44	104,79	100,64
Pole powierzchni z izoterm Langmuira [m ² /g]	217,86	67,27	134,3	147,23
Sumaryczna objętość porów z adsorpcji, metoda BJH [cm ³ /g]	0,69	0,18	0,54	0,463
Sumaryczna objętość porów z desorpcji obliczona metoda BJH [cm ³ /g]	0,68	0,24	0,53	0,457
Średni promień porów z metody BET [nm]	17,03	13,36	17,72	18,5
Średni promień porów z adsorpcji-metoda BJH [nm]	15,30	15,59	18,08	18,8
Średni promień porów z desorpcji –metoda BJH [nm]	14,03	14,97	17,46	15,6
Adsorpcja kationów	Sr ²⁺ , Co ²⁺	Cd ²⁺	Zn ²⁺	Ba ²⁺ , Fe ³⁺

2.1. METODYKA POMIARÓW

Badania sorpcji jonów dwuwartościowych Ba²⁺, Sr²⁺, Co²⁺, Cd²⁺ i Zn²⁺ prowadzono metodą ubytku radioaktywności z roztworu, odpowiednio przy użyciu radioizotopów: ¹³³Ba²⁺, ⁹⁰Sr²⁺, ⁶⁰Co²⁺, ¹⁰⁹Cd²⁺ i ⁶⁵Zn²⁺. W przypadku pomiarów adsorpcji jonów Sr²⁺, w oparciu pomiar radioaktywności ⁹⁰Sr²⁺, pomiar prowadzono w dwóch kanałach licznika w celu oddzielenia radioaktywności pochodzącej od ⁹⁰Y³⁺ (który jest w równowadze wiekowej z ⁹⁰Sr²⁺). Szczegóły pomiarów adsorpcji jonów zamieszczono w pracach:[43,45-48]. Adsorpcję jonów Fe²⁺ na hydroksyapatycie mierzono również metodą ubytku stężenia jonów Fe²⁺, ale ich stężenie w roztworze oznaczano metodą XRF. W celu uniknięcia utleniania jonów Fe²⁺, adsorpcję z roztworów prowadzono w obecności hydroksyloaminy.

Rozkład wielkości cząstek HAp wyznaczono metodą dyfrakcji laserowej za pomocą aparatu Mastersizer 2000 firmy Malvern.

Potencjał dzeta hydroskypatytyu mierzono metoda elektroforezy przy użyciu aparatów Zetasizer NS (adsorpcja jonów Ba^{2+}) lub Zetasizer 3000 (adsorpcja pozostałych kationów) firmy Malvern.

Strukturę krystaliczną hydroksyapatytu i jej zmianę po adsorpcji jonów dwuwartościowych badano za pomocą dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego (XRD) za pomocą dyfraktometru Panalytical Empyrean.

3. WYNIKI I DYSKUSJA WYNIKÓW

3.1. KINETYKA ADSORPCJI DWUWARTOŚCIOWYCH KATIONÓW METALI NA HYDROKSYAPATYCIE

Kinetyka adsorpcji dwuwartościowych kationów metali na hydroksyapatycie z roztworów o stężeniu początkowym 1mmol/dm^3 przebiega w dwóch etapach: pierwszym szybkim, a drugim - powolnym. Pierwszy etap polega na powierzchniowej adsorpcji/wymianie jonów metali na $\text{H}^+/\text{Ca}^{2+}$. Powolny etap jest bardziej skomplikowany i może być związany z dyfuzją jonów w kanale krystalicznym Ca(II) lub Ca(I) i/lub innymi procesami, takimi jak rozpuszczanie hydroksyapatytu i wytrącanie nowej fazy stałej[57]. Mały kanał typu I ma średnicę $0,25\text{nm}$ i jest otoczony jonami Ca^{2+} w pozycji $4f$ (4 na komórkę elementarną), Duży kanał typu II ma średnicę $0,45\text{nm}$ i jest otoczony przez sześć jonów Ca^{2+} w położeniu CaII [58], Rys. 3.

Rysunek 3. Projektcja struktury hydroksyapatytu wzdłuż osi c

Figure 3. Projection of the hydroxyapatite structure along the c axis

Najczęściej stosowanymi modelami do opisu kinetyki procesów sorpcji kationów metali (Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+}) na hydroksyapatycie są: modele adsorpcji: rzędu pseudo-pierwszego [28,48,59-63], rzędu pseudo-drugiego [57-62] oraz dyfuzji wewnątrzcząstkowej [60-62]. Analiza dokładności dopasowania obliczonych wartości adsorpcji kationów w funkcji czasu do danych eksperymentalnych wskazuje, że najlepsze dopasowanie uzyskano stosując model pseudo-drugorzędowy. Dla niskiego początkowego stężenia kationu metalu różnica dopasowania jest niewielka, ale różnica ta staje się istotna dla wyższego początkowego stężenia adsorbowanych kationów np. 0.001 mol/dm^3 . W większości cytowanych tu prac opisujących szybkość procesu adsorpcji ocenia się, że model rzędu pseudo drugiego lepiej opisuje kinetykę adsorpcji kationów metali na hydroksyapatycie. Janusz i Skwarek badając kinetykę adsorpcji jonów Sr^{2+} [46], Ba^{2+} [47], Cd^{2+} [42] i Co^{2+} [46] na hydroksyapatycie uzyskali lepsze dopasowanie adsorpcji w funkcji czasu przy użyciu modelu multi-eksponencjalnego, który jest uogólnieniem równania Lagergrenna na szereg równoległych procesów pierwszego rzędu [64]:

$$\frac{a}{a_{eq}} = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n A_i \exp(-k_i t)}{\sum_{i=1}^n A_i} = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n A_i \exp(-k_i t)}{1 - A_0} = 1 - \sum_{i=1}^n \frac{A_i}{1 - A_0} \exp(-k_i t) \quad (8)$$

Gdzie:

a_e - adsorpcja równowagowa,

A_0 - względna adsorpcja równowagowa,

n - liczba wyrazów równania (8),

A_i - udział „i”-tego procesu w adsorpcji charakteryzowanego przez stałą szybkości k_i .

Porównanie dopasowania danych eksperymentalnych kinetyki adsorpcji kationów Ba^{2+} i Cd^{2+} na hydroksyapatycie przy użyciu modelu rzędu pseudo drugiego (linie przerywane) i modelu multi-eksponencjalnego (linie ciągłe) przedstawiono na Rys. 4. Jak widać model multi-eksponencjalny pozwala na lepsze opisanie kinetyki adsorpcji kationów na hydroksyapatycie. Dobre dopasowanie modelem multi-eksponencjalnym wskazuje, że proces adsorpcji przebiega dwuetapowo: pierwszy etap szybki adsorpcji, który zachodzi w ciągu kilku minut, po czym następuje drugi etap powolniejszy adsorpcji, w którym adsorpcja osiąga równowagę po 20 minutach. Ten pierwszy etap może być związany z wymianą jonów Ca^{2+} na M^{2+} na powierzchni hydroksyapatytu lub adsorpcją jonów M^{2+} na grupach wodorofosforanowych. W drugim etapie może dochodzić do dyfuzji jonów M^{2+} poprzez kanały typu (II) do wnętrza hydroksyapatytu i wymiany jonów Ca^{2+} . Parametry dopasowania kinetyki adsorpcji tych jonów oraz Co^{2+} [46], Sr^{2+} [47], Zn^{2+} [65], i Fe^{2+} zamieszczono w Tabeli 2.

Dokładność dopasowanie obliczeń modelowych w Tabeli 2 charakteryzuje suma kwadratów różnicy adsorpcji obliczonej i eksperymentalnej, parametr

SSE[66]. Jak widać dokładniejsze dopasowanie kinetyki w/w kationów (mniejsze wartości SSE) uzyskuje się stosując model multi-eksponencjalny. Opisując tym modelem kinetykę adsorpcji kationów Sr^{2+} [47], Zn^{2+} [65], Cd^{2+} [43], Co^{2+} [46] i Fe^{2+} dobre dopasowanie uzyskano przy użyciu dwóch członów równania (8), co wskazuje że proces adsorpcji przebiega w dwóch etapach szybkim i powolnym. W przypadku kinetyki adsorpcji kationów Ba^{2+} na hydroksyapatycie po etapie powolnym, tj. po ok. 200 min. kontaktu roztworu jonów Ba^{2+} o stężeniu początkowym 1 mmol/dm^3 z hydroksyapatytem, następuje ponowny wzrost adsorpcji[48].

Tabela 2. Parametry równania kinetyki pseudo drugiego rzędu i równania multi-eksponencjalnego adsorpcji wybranych kationów. Dane eksperymentalne kinetyki adsorpcji poszczególnych kationów pochodzą z prac: Sr^{2+} [47], Ba^{2+} [48], Zn^{2+} [65], Cd^{2+} [43], Co^{2+} [46]

Table 2. Parameters of the pseudo-second order kinetic equation and the multi-exponential equation of adsorption of selected cations. The experimental data of the adsorption kinetics of individual cations come from the works: Sr^{2+} [47], Ba^{2+} [48], Zn^{2+} [65], Cd^{2+} [43], Co^{2+} [46]

Parametry	Kation					
	Sr^{2+}	Ba^{2+}	Zn^{2+}	Cd^{2+}	Co^{2+}	Fe^{2+}
$S_w \text{ m}^2/\text{g}$	158	101	104,8	52,4	158	101
$A_{\text{max}} [\mu\text{mol/m}^2]$	3,16	0,99	1,91	1,91	3,16	0,99
Pseudo drugiego rzędu						
a_e	2,16	0,49	1,840	1,882	1,533	0,98
k_2	1,75	9,641	0,970	3,21	0,108	6,563
SSE	0,0733	0,0024	0,0243	0,0026	0,4050	0,0046
Multi-eksponencjalny						
a_{eq}	7,029	3,637	1,852	1,888	4,980	0,972
A_0	0,767	0,004	0,344	0,0004	0,999	0,617
k_1	2,526	1,831	0,093	7,719	0,294	2,258
A_1	0,066	0,128	0,152	0,908	0,00004	0,366
k_2	0,001	1,00e-7	2,291	0,111	0,00294	0,045
A_2	0,167	0,0855	0,503	0,091	0,000157	0,017
k_3		0,006				
A_3		0,0126				
SSE	0,0095	0,0002	0,0052	0,0006	0,1320	0,0020

Gdzie:

Parametr SSE[66]

$$SSE = \sum (a_{\text{calc}} - a_{\text{exp}})^2 \tag{9}$$

a_{exp} = gęstość adsorpcji wyznaczona na podstawie pomiarów,
 a_{calc} = gęstość adsorpcji obliczona metodą nieliniowego dopasowania parametrów równania pseudo drugiego rzędu lub równania multi-eksponencjalnego.

W tym przypadku do opisu kinetyki adsorpcji zastosowano trzy człony równania multi-eksponencjalnego (8). Ten trzeci etap może być związany z rozpuszczaniem hydroksyapatytu i wytracaniem soli baru. Badania adsorpcji

jonów Ba^{2+} z roztworów o wyższych stężeniach początkowych potwierdziły możliwość takiego mechanizmu adsorpcji[47].

Rysunek 4. Porównanie dopasowania danych eksperymentalnych kinetyki adsorpcji kationów Ba^{2+} [47] i Cd^{2+} [45] o stężeniu początkowym 1 mmol/dm^3 na hydroksyapatycie przy użyciu modelu rzędu pseudo drugiego (linie przerywane) i modelu multi-eksponencjalnego (linie ciągłe)

Figure 4. Comparison of the fit of the experimental data on the adsorption kinetics of Ba^{2+} [47] and Cd^{2+} [45] cations with an initial concentration of 1 mmol/dm^3 on hydroxyapatite using a pseudo-second order model (dashed lines) and a multi-exponential model (solid lines)

3.2. ADSORPCJA KATIONÓW DWUWARTOŚCIOWYCH NA HYDROKSYAPATYCIE W FUNKCJI PH

Rozpuszczalność hydroksyapatytu w roztworach wodnych ogranicza zakres pH, w którym można badać zależność adsorpcji kationów dwuwartościowych w funkcji pH. Zakres ten zawiera się w przedziale od pH~6 do pH~11. W przedziale tym stężenie jonów Ca^{2+} pozostających w równowadze z hydroksyapatytem zmniejsza się przy wzroście pH od 6 do 11 ok. 900 razy, co w związku z reakcją (1) będzie sprzyjać wymianie kationów metalu na wapń w sieci krystalicznej hydroksyapatytu. Ponadto wzrost pH będzie powodował wzrost adsorpcji kationów metalu w wyniku reakcji ich kompleksowania przez grupy hydroksylowe lub wodorofosforanowe (reakcje 2 i 3).

Rozważając adsorpcję dwuwartościowych kationów metali należy wziąć od uwagę formę w jakiej w danych warunkach występuje kation w roztworze. Kationy Sr^{2+} i Ba^{2+} w badanym zakresie pH występują w formie prostych jonów, natomiast kationy pozostałych badanych metali ulegają reakcjom z jonami wodorotlenkowymi tworząc kompleksy hydroksowe metali. Jon kobaltu w roztworach o $\text{pH} < 8,7$ występuje w postaci jonu Co^{2+} , natomiast w zakresie $\text{pH} > 8,7$ do $\text{pH} < 9,7$ dominuje rozpuszczalna forma $\text{Co}(\text{OH})_2$, zaś w roztworach o $\text{pH} > 9,7$ forma anionowa $\text{Co}(\text{OH})_3^-$. Podobnie zmienia się udział form cynku w roztworach o $\text{pH} < 8,5$ cynk występuje głównie w postaci Zn^{2+} , powyżej do $\text{pH} < 12$ w postaci rozpuszczalnej formy $\text{Zn}(\text{OH})_2$. Natomiast jony Cd^{2+} i Fe^{2+} w postaci prostych jonów występują odpowiednio w roztworach o $\text{pH} < 9,7$, $\text{pH} < 9,3$, powyżej tych wartości pH dominują formy kationów koordynowane przez jedną grupę hydroksylową.

Kationy metalu dwuwartościowego koordynowane przez jeden jon wodorotlenkowy mogą ulegać reakcjom kompleksowania powierzchniowego przez grupy wodorotlenowe lub wodorofosforanowe hydrosyapatyty wg reakcji 10:

Natomiast kationy metalu dwuwartościowego koordynowane przez dwa jony wodorotlenkowe mogą ulegać adsorpcji fizycznej na powierzchni hydroksyapatyty lub reakcji 11:

Na Rys. 5 i 6 przedstawiono zależność adsorpcji kationów metali na hydroksyapatyty w funkcji pH odpowiednio dla stężeń początkowych kationu w roztworze $1 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ i $1 \text{ mmol}/\text{dm}^3$. Ponieważ porównywano adsorpcję na różnych próbkach hydroksyapatyty, przedstawiono zależność adsorpcji wyrażoną w procentach, tj. obliczono procent kationów ulegających adsorpcji w stosunku do ich stężenia początkowego. Jak widać adsorpcja z roztworów o stężeniu początkowym kationów $1 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ w przypadku jonów Cd^{2+} , Zn^{2+} i Co^{2+} osiąga $\sim 100\%$, co świadczy o wysokim powinowactwie adsorpcyjnym tych jonów do hydrosyapatyty. W przypadku jonów Ba^{2+} obserwuje się wzrost adsorpcji w zakresie pH od 7 do 9, powyżej którego adsorpcja osiąga $\sim 100\%$, Rys 5. Natomiast adsorpcja jonów Sr^{2+} rośnie ze wzrostem pH w całym badanym zakresie pH, co może świadczyć o mniejszym powinowactwie tych jonów do powierzchni hydroksyapatyty i dużym udziale reakcji kompleksowania jonów Sr^{2+} przez grupy hydroksylowe lub wodorofosforanowe.

W przypadku stężenia początkowego kationów metalu dwuwartościowego równego $1 \text{ mmol}/\text{dm}^3$, jony Cd^{2+} i Fe^{2+} w całym badanym zakresie pH ulegają $\sim 100\%$ adsorpcji, co świadczy o wysokim powinowactwie adsorpcyjnym tych jonów do hydroksyapatyty. W przypadku pozostałych jonów, tj. Sr^{2+} , Ba^{2+} , Co^{2+}

i Zn^{2+} adsorpcja jonów rośnie wraz ze wzrostem pH. Efekt ten może być związany zarówno z wymianą kationów metalu z jonami wapnia sieci krystalicznej, jak i reakcjami kompleksowania. Należy zaznaczyć, że w przypadku adsorpcji z roztworów o stężeniu początkowym 1 mmol/dm^3 maksymalna gęstość adsorpcji jonów, jest mniejsza niż stężenie jonów lub grup powierzchniowych na hydroksyapatycie. Obliczone na podstawie danych krystalograficznych i pomiarów radiochemicznych stężenie jonów Ca^{2+} na powierzchni HAp wynosi $7,5 \text{ } \mu\text{mol/m}^2$, stężenie jonów fosforanowych $5,0 \text{ } \mu\text{mol/m}^2$, a grup wodorotlenowych $4,15 \text{ } \mu\text{mol/m}^2$ [34]. Ze względu na rozmiar kationów Ba^{2+} w porównaniu do jonów Ca^{2+} można oczekiwać, że proces wymiany z jonami wapnia może być ograniczony do warstwy powierzchniowej jonów, natomiast dyfuzja w głąb kryształu w kanałach będzie ograniczona do kanałów typu II. Jony o małych rozmiarach jak Co^{2+} i Fe^{2+} mogą dyfundować w obu typach kanałów. Zaskoczeniem jest przebieg adsorpcji jonów Co^{2+} , których zależność adsorpcji w funkcji pH przypomina zależność adsorpcji kationów na granicy faz tlenek metalu roztwór elektrolitu, z tym, że dla tych układów adsorpcja zmienia się w zakresie od 0 do 100 %. W przypadku jonów Co^{2+} zmiana ta zachodzi w zakresie od 30 do 100%, co może wskazywać na znaczny udział w adsorpcji jonów Co^{2+} wymiany jonowej z jonami wapnia.

W celu określenia udziału reakcji kompleksowania kationów metali w ich adsorpcji określono gęstość desorpcji jonów H^+ w reakcjach (2)-(5). Gęstość desorpcji jonów H^+ obliczono na podstawie miareczkowania potencjometrycznego porównując krzywą miareczkowania elektrolitu i krzywą miareczkowania suspensji. Przykładowe wyniki desorpcji jonów H^+ w funkcji pH w nieobecności i obecności jonów Cd^{2+} o stężeniu początkowym 1 mmol/dm^3 w układzie hydroksyapatyt/roztwór 1 mmol/dm^3 NaCl przedstawiono na Rys 7.

Zakładając, że rozpuszczalność hydroksyapatytu w obu układach jest podobna, gęstość zdesorbowanych jonów H^+ pod wpływem adsorpcji kationów metali uzyskano odejmując zależność desorpcji jonów H^+ w układzie, w którym adsorbowały się kationy metalu od zależności uzyskanej dla suspensji bez kationów metalu dwuwartościowego. Następnie uzyskaną różnicę podzielono przez gęstość adsorpcji kationów dwuwartościowych na hydroksyapatycie w celu określenia liczby jonów wodorowych uwalnianych przez jeden adsorbujący się kation metalu, Rys. 8. W obliczeniach dla jonów Zn^{2+} , Cd^{2+} , Fe^{2+} i Co^{2+} uwzględniano reakcje powstawania hydroksokompleksów metali. Jak widać z zależności przedstawionych na Rys. 8, adsorpcja jonów Sr^{2+} na hydroksyapatycie jest związana z procesem wymiany jonowej, reakcja 1. Podobnie mały udział reakcji kompleksowania w adsorpcji jest w przypadku jonów Co^{2+} do $\text{pH}=8,5$, zaś powyżej tej wartości pH udział ten rośnie. Podobnie w przypadku jonów Ba^{2+} , gdzie udział reakcji komple-

ksowania staje się znaczący powyżej $\text{pH}=7$. W przypadku jonów Cd^{2+} i Zn^{2+} udział reakcji kompleksowania w adsorpcji rośnie ze wzrostem pH od 6 w przypadku jonów Zn^{2+} i $\text{pH}=8$ w przypadku jonów Cd^{2+} , ale dopiero przy $\text{pH}=9$, jeden adsorbujący się kation uwalnia jeden jon H^+ .

Rysunek 5. Zależność adsorpcji wybranych kationów z roztworu o stężeniu początkowym $1 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ na hydroksyapatycie w funkcji pH

Figure 5. The dependence of the adsorption of selected cations from a solution with an initial concentration of $1 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ on hydroxyapatite as a function of pH

Rysunek 6. Zależność adsorpcji wybranych kationów z roztworu o stężeniu początkowym $1 \text{ mmol}/\text{dm}^3$ na hydroksyapatycie w funkcji pH

Figure 6. The dependence of the adsorption of selected cations from a solution with an initial concentration of $1 \text{ mmol}/\text{dm}^3$ on hydroxyapatite as a function of pH

Rysunek 7. Porównanie desorpcji jonów H^+ w funkcji pH przy braku lub w obecności jonów Cd^{2+} o stężeniu początkowym 1 mmol/dm^3 w układzie hydroksyapatyt/1 mmol/dm^3 roztwór NaCl
 Figure 7. Comparison of H^+ ion desorption as a function of pH in the absence and presence of Cd^{2+} ions with an initial concentration of 1 mmol/dm^3 in the hydroxyapatite/1 mmol/dm^3 solution NaCl system

Rysunek 8. Stosunek liczby zdesorbowanych jonów H^+ na skutek adsorpcji jonów metalu do liczby zaadsorbowanych jonów metalu na hydroksyapatycie w funkcji pH
 Figure 8. The ratio of number desorbed H^+ ions due to adsorption of metal ions to number adsorbed metal ions on hydroxyapatite as a function pH

3.3. WPLYW ADSORPCJI KATIONÓW DWUWARTOŚCIOWYCH NA HYDROKSYAPATYCIE NA POTENCJAŁ DZETA

Badania wpływu adsorpcji jonów dwuwartościowych na hydroksyapatycie na zależność potencjału dzeta w funkcji pH pozwalają nie tylko na interpretację mechanizmu adsorpcji jonów na tej granicy faz, ale również na dyskusję stabilności dyspersji hydroksyapatytu w roztworach elektrolitów[43,46-48,65]. Wartość potencjału dzeta w zakresie pH, w którym badano adsorpcję jonów dwuwartościowych w roztworze elektrolitu podstawowego ($1 \text{ mmol/dm}^3 \text{ NaCl}$), jest ujemna i zmniejsza się ze wzrostem pH. Jest to spowodowane większym powinowactwem jonów fosforanowych do powierzchni hydroksyapatytu niż jonów wapniowych. Adsorpcja jednego kationu dwuwartościowego na jednej grupie hydroksylowej lub wodorofosforanowej spowoduje spadek gęstości ładunku powierzchniowego o jedną jednostkę elektrostatyczną, jednocześnie wprowadza do warstwy zwartej ładunek dodatni o wartości dwóch jednostek elektrostatycznych. W wyniku tego procesu, przy dostatecznie dużej adsorpcji, może dojść od zmiany znaku ładunku w warstwie dyfuzyjnej (tzw. *charge reversal*), oznaczany jako CR2. Efekt ten obserwowano podczas adsorpcji kationów Cd^{2+} [43], Co^{2+} [46]. Odwrócenie ładunku powierzchniowego może nastąpić, także w wyniku adsorpcji dwuwartościowego kationu na ujemnie naładowanej grupie powierzchniowej np. w przypadku adsorpcji Sr^{2+} na hydroksyapatycie [47]. Adsorpcja kationów dwuwartościowych na dwóch ujemnie naładowanych grupach powierzchniowych hydroksyapatytu powoduje kompensację ładunku powierzchniowego w warstwie zwartej i zmniejszenie wartości bezwzględnej ładunku warstwy dyfuzyjnej (zmniejszenie wartości bezwzględnej potencjału dzeta). Efekt ten obserwowano w przypadku adsorpcji jonów Ba^{2+} na hydroksyapatycie[48].

Zmniejszenie wartości bezwzględnej potencjału dzeta prowadzi do osłabienia opychającego cząstek hydroksyapatytu i sprzyja ich agregacji. Podobnie w pewnym zakresie pH, poniżej i powyżej CR2, małe wartości potencjału dzeta mogą powodować osłabienie oddziaływań elektrostatycznych i sprzyjać agregacji cząstek hydroksyapatytu[48].

3.4. WPLYW ADSORPCJI KATIONÓW DWUWARTOŚCIOWYCH NA HYDROKSYAPATYCIE NA ROZKŁAD ZIARNOWY CZĄSTEK HYDROKSYAPATYTU

Analiza wielkości cząstek hydroksyapatytu w roztworach elektrolitu pozwala śledzić procesy dyspersji lub agregacji cząstek fazy zdyspergowanej. W połączeniu z analizą XRD może być pomocna w potwierdzeniu przebiegu procesu rozpuszczania hydroksyapatytu i wytrącania nowej fazy dwuwartościowych kationów na hydroksyapatycie.

Rozkład ziarnowy próbek hydroksyapatytu kontaktującego się z roztworem kationów dwuwartościowych metali, których adsorpcja osiąga ~100% np. Cd^{2+} , wskazuje na nieznaczne przesunięcie krzywej rozkładu w kierunku wyższych wartości średnic cząstek, Rys. 9.

Rysunek 9. Rozkład objętościowy cząstek HAp w roztworze 1 mmol/dm³ NaCl (linia przerywana) i w roztworze 1 mmol/dm³ NaCl + 1 mmol/dm³ Cd²⁺ (linia ciągła)

Figure 9. Volume distribution of HAP particles in 0.001 NaCl solution (dashed line) and 1 mmol/dm³ NaCl + 1 mmol/dm³ Cd²⁺ solution (solid line)

Rysunek 10. Rozkład objętościowy cząstek HAp w roztworze 1 mmol/dm³ NaCl (linia ciągła), w roztworze 1 mmol/dm³ NaCl + 1 mmol/dm³ Ba²⁺ (linia kropkowana) i w roztworze 1 mmol/dm³ NaCl + 5 mmol/dm³ Ba²⁺ (linia przerywana)

Figure 10. Volume distribution of HAP particles in 1 mmol/dm³ NaCl solution (solid line), in 1 mmol/dm³ NaCl + 1 mmol/dm³ Ba²⁺ solution (dotted line) and in 1 mmol/dm³ NaCl + 5 mmol/dm³ Ba²⁺ solution (dashed line)

W przypadku układu HAp/roztwór 1 mmol/dm³ jonów Ba²⁺ obserwuje się rozkład trimodalny spowodowany powstaniem agregatów o dużych rozmiarach na skutek ekranowania ujemnego ładunku elektrycznego hydroksyapatytu w warstwie dyfuzyjnej przez obecne w roztworze jony Ba²⁺, Rys. 10. Jak widać, kondycjonowanie dyspersji hydroksyapatytu w roztworze 1 mmol/dm³ NaCl powoduje agregację cząstek HAp (pojawia się frakcja od 8-36µm), ale w obecności jonów Ba²⁺ o stężeniu początkowym 1 mmol/dm³ koagulacja prowadzi do powstania większych agregatów (o rozmiarach 36-160µm), ze względu na zmianę wartości potencjału zeta przy pH=7,0 z -21mV (w nieobecności jonów Ba²⁺) do ~-1 mV w obecności jonów Ba²⁺ o stężeniu początkowym 1 mmol/dm³ (na skutek osłabienia oddziaływań elektrostatycznych między cząstkami HAp). Natomiast obecność w suspensji hydroksyapatytu jonów Ba²⁺ o stężeniu początkowym 5 mmol/dm³ powoduje zanik frakcji drobnych cząstek hydroksapatytu i powstanie frakcji agregatów o rozmiarach 200-2000 µm.

3.5. WPLYW ADSORPCJI KATIONÓW DWUWARTOŚCIOWYCH NA HYDROKSYAPATYCIE NA STRUKTURĘ KRystaliczną HYDROKSYAPATYTU I JEGO KRystaliczność

Wpływ adsorpcji jonu dwuwartościowego na hydroksyapatycie na jego strukturę krystaliczną został udokumentowany badaniami XRD. Badania wykazały, że przy niskim stężeniu jonów metali w układzie HAp/roztwór elektrolitu wpływ parametrów komórki elementarnej kryształu zmienia się nieznacznie i zależy od wielkości zaadsorbowanego jonu[49,63,67]. Natomiast w przypadku wyższych stężeń adsorbującego się na hydroksyapatycie kationu w dyfraktogramie XRD hydroksyapatytu pojawiają się refleksy nowej fazy[27,68,69].

W celu określenia zmian parametrów komórki elementarnej wywołanej adsorpcją kationów dwuwartościowych, w badaniach adsorpcji kationów: Cd²⁺[43], Co²⁺[46], Fe²⁺, Ba²⁺[48] i Zn²⁺[65], zastosowano metodę Rietvelda do analizy dyfraktogramów XRD próbek hydroksyapatytu i próbek HAp z zaadsorbowanymi jonami dwuwartościowymi z roztworów o stężeniu początkowym 1 mmol/dm³. Wyniki obliczeń zamieszczono w Tabeli 3.

Jak widać, udoskonalenie Rietvelda daje nieco wyższe wartości parametrów a i c komórki elementarnej sieci w porównaniu z wartościami z kart PDF 00-009-0432 i 00-064-0738, chociaż parametry dopasowania (Sig i R_{wp}) są całkiem dobre. Różnica ta może wynikać z obecności jonów węglanowych, które zastępują grupy hydroksylowe[71].

Tabela 3. Parametry a i c komórki elementarnej próbek hydroksyapatytu i parametry dopasowania, Sig i R_{wp} , metodą Rietvelda przy użyciu programu Maud[70]

Table 3. Unit cell a and c parameters of hydroxyapatite samples and fit parameters, Sig and R_{wp} , by Rietveld using Maud [70]

Kod próbki	Kation	a [nm]	c [nm]	V [nm ³]	Sig	Rwp [%]
HAp_K		0,94262(2)	0,68856(1)	0,523	3,93	6,50
HAp	Ba ²⁺	0,94225(2)	0,68825(1)	0,529	2,82	3,85
HAp		0,94200(2)	0,68757(1)	0,528	2,45	6,13
HAp	Fe ²⁺	0,94179(3)	0,68660(2)	0,527	2,40	3,78
HAp_S1		0,94195(3)	0,68849(2)	0,529	1,86	2,29
HAp_S1	Zn ²⁺	0,94113(3)	0,68782(2)	0,527	2,09	2,56
HAp_S3		0,94412(1)	0,68754(1)	0,553	2,22	3,39
HAp_S3	Cd ²⁺	0,94333(2)	0,68680(1)	0,529	3,00	4,47
HAp_S2		0,94195(1)	0,68686(1)	0,527	2,09	7,12
HAP_S2/	Sr ²⁺	0,943645(1)	0,68856(1)	0,531	1,37	4,08
HAP_S2	Co ²⁺	0,94162(1)	0,68658(2)	0,527	2,00	6,64
Nr karty PDF		a [nm]	c [nm]	V [nm ³]		
00-009-0432		0,94180	0,68840	0,528		
00-064-0738		0,94210	0,68800	0,528		
0,8% A C-HAp[71]		0,94468(4)	0,68001(3)	0,532		
1% B C-HAp[71]		0,94234(2)	0,68801(3)	0,529		

Adsorpcja dwuwartościowych jonów metali prowadzi do niewielkiego obniżenia parametrów komórki elementarnej. Dla Cd²⁺, Zn²⁺, Co²⁺ i Fe²⁺ parametry sieci krystalicznej HAp maleją ze względu na mniejsze promienie jonowe Cd²⁺, Zn²⁺, Co²⁺, i Fe²⁺ w stosunku do jonów Ca²⁺. Wykazano, że podstawienie jonów Sr²⁺ i Ba²⁺ w miejsce jonów Ca²⁺ w kryształach hydroksyapatytu prowadzi do wzrostu parametrów sieci krystalicznej, ale wykazano również, że wpływ na te wartości mają zastosowane metody syntezy[71].

Badania adsorpcji Zn²⁺ na hydroksyapatycie wykazały, że adsorpcja Zn²⁺ prowadzi do zmniejszenia rozmiaru kryształów i krystaliczności próbek hydroksyapatytu[28]. W celu określenia wpływu domieszkowania kationami hydroksyapatytu na krystaliczność próbek obliczono wielkość krystalitów przy użyciu równania Scherrera i FWHM dla odbić (002) i (300)[72] oraz współczynników krystaliczności metodą Landi i współpr.[73] oraz metodą Person i współpr.[74]. Wyniki obliczeń zamieszczono w Tabeli 4. Adsorpcja dwuwartościowych jonów metali tylko nieznacznie zmienia rozmiar kryształów i stopień krystaliczności CI[73] lub CI_XRD[74]. Niewielkie zmiany wielkości kryształów po adsorpcji dwuwartościowych jonów z roztworu o stężeniu mniejszym/równym 1 mmol/dm³ dowodzą mechanizmu adsorpcji tych jonów

poprzez wymianę jonową i adsorpcję na grupie hydroksylowej powierzchni HAp. Nie mniej jednak w przypadku adsorpcji kationów z roztworów o większym stężeniu początkowym kationu, dyfraktogramy próbek wskazują na obecność, obok hydroksyapatytu, innej fazy stałej, co dowodzi o przebiegu procesów rozpuszczania i wytrącania nowej fazy w układzie hydroksyapatyt roztwór elektrolitu. Na Rys. 11 przedstawiono porównanie dyfraktogramów próbek hydroksyapatytu kondycjonowanego w roztworach stężeniu początkowym 1 i 10 mmol/dm³ jonów Ba²⁺. Jak widać dyfraktogram dla stężenia 1 mmol/dm³ jonów Ba²⁺ odpowiada strukturze heksagonalnej hydroksyapatytu, natomiast dla próbki kondycjonowanej w roztworze 10 mmol/dm³ Ba²⁺ obserwuje się dodatkowe piki, których położenie nie odpowiada strukturze fosforanów baru opisanej na kartach PDF.

Tabela 4. Obliczone wartości wielkości kryształu przy użyciu równania Scherrera i FWHM (002) i (300) oraz współczynniki krystaliczności próbek hydroksyapatytu

Table 4. Calculated values of crystal size using the Scherrer and FWHM equation (002) and (300) and the crystallinity coefficients of the hydroxyapatite samples

Sample code	D ₍₀₀₂₎ [nm]	D ₍₃₀₀₎ [nm]	D _{(002)/D₍₃₀₀₎}	CI [%][73]	CI_XRD[74]
HAP_K	28,9±0,1	17,0±0,1	1,70	20,14	9,11
HAp_K/Ba ²⁺	29,6±0,1	15,5±0,3	1,91	20,00	9,17
HAP_K	25,4±0,2	13,5±0,1	1,88	15,51	8,32
HAp_K/Fe ²⁺	26,5±0,2	17,3±0,2	1,53	9,02	6,52
HAP_S1	29,3±0,2	15,4±0,2	1,89	33,99	9,99
HAP_S1/Zn ²⁺	29,6±0,3	15,7±0,2	1,77	31,74	9,91
HAP_S3	48,8±1,1	22,5±1,0	2,17	56,13	7,87
HAP_S3/Cd ²⁺	48,4±1,0	27,5±0,3	1,76	55,53	7,94
HAP_S2	69,2±1,8	57,6±1,1	1,20	70,38	8,78
HAP_S2/Co ²⁺	52,4±0,7	58,2±1,5	0,90	75,12	8,72
HAp_S2/Sr	26,9±0,3	22±5	1,25	76,87	9,64

Rysunek 11. Dyfraktogram próbek HAp w roztworach: 1 mmol/dm³ NaCl, w roztworze 1 mmol/dm³ NaCl +1 mmol/dm³ jonów Ba²⁺ i w roztworze 1 mmol/dm³ NaCl +10 mmol/dm³ jonów Ba²⁺

Figure 11. PXRD of HAp samples in solutions: 1 mmol/dm³ NaCl, in 1 mmol/dm³ NaCl +0.001 mol/dm³ Ba²⁺ ions and in 1 mmol/dm³ NaCl +10 mol/dm³ Ba²⁺ ions

UWAGI KOŃCOWE

Przebieg kinetyki procesu adsorpcji jonów metali dwuwartościowych z roztworu o stężeniu wyższym niż 1 mmol/dm³ wskazuje, że na początku adsorpcja przebiega szybko wyniku reakcji z grupami powierzchniowymi hydroksyapatytu lub/i wymiany kationów dwuwartościowych z jonami wapnia na powierzchni hydrokayapatytu, po czym następuje powolny proces adsorpcji spowodowany dyfuzją kationów w kanałach sieci krystalicznej hydroksyapatytu lub/i procesami rozpuszczania hydroksyapatutu i postawania nowej fazy. Taką kinetykę adsorpcji najlepiej opisuje równanie multi-eksponencjalne.

Analiza adsorpcji wybranych kationów dwuwartościowych (Cd^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , i Fe^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}) w funkcji pH potwierdza, że adsorpcja kationów zachodzi na skutek wymiany jonowej z jonami wapnia w sieci krystalicznej oraz jonami wodoru w grupach powierzchniowych hydroksyapatytu. Adsorpcja jonów Co^{2+} i Cd^{2+} powoduje wzrost potencjału elektrokinetycznego, a dla roztworu o wyższym stężeniu początkowym kationów przy $\text{pH} \sim 8$ obserwuje się odwrócenie ładunku na skutek przeładowania warstwy zwartej podwójnej warstwy elektrycznej na granicy hydroksyapatyt/roztwór elektrolitu.

Adsorpcja jonów Ba^{2+} na hydroksyapatycie od 1 mmol/dm^3 prowadzi do obniżenia bezwzględnej wartości potencjału zeta, co prowadzi do agregacji cząstek.

Adsorpcja dwuwartościowych kationów z roztworu o początkowym stężeniu 1 mmol/dm^3 powoduje niewielkie zmiany parametrów kryształów, wielkości kryształów i stopnia krystalicznego hydroksyapatytu. Natomiast w przypadku stężenia początkowego 0.01 mol/dm^3 jonów Ba^{2+} w układzie hydroksyapatyt-roztwór elektrolitu w dyfraktogramie XRD obserwuje refleksy świadczące o powstaniu nowej fazy.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] A. Haider, S. Haider, S. S. Hanb and I.-K. Kang, *RSC Adv.*, 2017, **7**, 7442.
- [2] H. Oonishi Jr., H. Oonishi, H. Ohashi, I. Kawahara, Y. Hanaoka, R. Iwata, L.L. Hench, *Clinical Applications of Hydroxyapatite in Orthopedics*, Chapter 2 in *Advances in Calcium Phosphate Biomaterials* (B. Ben-Nissan ed.), Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2014.
- [3] M. Šupová, *Ceram. Int.* 2015, **41**, 9203.
- [4] N. Eliaz, N. Metoki, *Materials* 2017, **10**, 334.
- [5] A. Besinis, T. De Peralta, C.J. Tredwin, R.D. Handy, *ACS Nano*, 2015, **9**, 2255.
- [6] P. Miretzky, A. Fernandez-Cirelli, *Environ. Chem. Lett.* 2008, **6**, 121.
- [7] C. Fuller, J.R. Bargar, J.A. Davis, M.J. Piana, *Environ. Sci. Technol.* 2002, **36**, 158.
- [8] A. Fihri, C. Len, R.S. Varma, A. Solhy, *Coord. Chem. Rev.* 2017, **347**, 48.
- [9] S.R. Anjum, V.N. Narwade, K.A. Bogle, R.S. Khairnar, *Nano-Struct. Nano-Objects*, 2018, **14**, 98.
- [10] E. Iyyappan, S.J.S. Justin, P. Wilson, A. Palaniappan, *ACS Appl. Nano Mater.*, 2020, **3**, 7761.
- [11] S. Mondal, S.V. Dorozhkin, U. Pal, *WIREs Nanomedicine& Nanobiotechnology*, 2018, **10**, 1.
- [12] S.S. Syamchand, G. Sony, *Microchim Acta* 2015, **182**, 1567.
- [13] S. Mondal, P. Manivasagan, S. Bharathiraja, M.S. Moorthy, V.T. Nguyen, H.H. Kim, S.Y. Nam, K.D. Lee, J. Oh, *Nanomaterials* 2017, **7**, 426.
- [14] V. Uskokovic, *RSC Adv.*, 2015, **5**, 36614.
- [15] N. Rameshbabu, T.S. Sampath Kumar, T.G. Prabhakar, V.S. Sastry, K.V.G.K. Murty, K. Prasad Rao, *J. Biomed. Mater. Res. A*, 2007, **80**, 581.
- [16] L. Robinson, K. Salma-Ancane, L. Stipniece, B.J. Meenan, A.R. Boyd, *J. Mater. Sci: Mater. Med.*, 2017, **28**, 51.
- [17] A. Priya, K. Senthilguru, T. Agarwal, S.N. Gautham Hari Narayana, S. Giri, K. Pramanik, K. Pala, I. Banerjee, *RSC Adv.*, 2015, **5**, 72515.
- [18] J. Terra, E.R. Dourado, J.-G. Eon, D.E. Ellis, G. Gonzalezd, A.M. Rossia, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2009, **11**, 568.

- [19] N.L. Ignjatović, L. Mančić, M. Vuković, Z. Stojanović, M.G. Nikolić, S. Škapin, S. Jovanović, L. Veselinović, V. Uskoković, S. Lazić, S. Marković, M.M. Lazarević, D.P. Uskoković, *Sci. Rep.*, 2019, **1**, 16305.
- [20] A. Yasukawa, K. Gotoh, H. Tanaka, K. Kandori, *Colloids Surf. A*, 2012, **393**, 53.
- [21] A. Laghizila, N. Elhercha, A. Bouhaoussa, G. Lorenteb, T. Coradinb, J. Livageb, *Mater. Res. Bull.* 2001, **36**, 953.
- [22] M. Wakamura, K. Kandori, T. Ishikawa, *Colloids Surf., A* 1998, **142**, 107.
- [23] R. Kramer, A.M. Morey, M. Staruch, S.L. Suib, M. Jain, J.I. Budnick, M. Wei, *J. Mater. Sci.*, 2013, **48**, 665.
- [24] Y. Li, C. Teck Nam, C. Ping Ooi, *J. Phys. Conf. Ser.*, 2009, **187**, 012024.
- [25] M.E. Zilm, L. Chen, V. Sharma, A. McDannald, M. Jain, R. Ramprasad, M. Wei, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2016, **18**, 16457.
- [26] S. Mandjiny, K.A. Matis, A.I. Zouboulis, M. Fedoroff, J. Jeanjean, J.C. Rouchaud, N. Toulhoat, V. Potocek, C. Loos-Neskovic, P. Maireles-Torres, D. Jones, *J. Mater. Sci.*, 1998, **33**, 5433.
- [27] T. Tite, A.-C. Popa, L.M. Balescu, I. M. Bogdan, I. Pasuk, J.M.F. Ferreira, G.E. Stan, *Materials*, 2018, **11**, 2081.
- [28] S. Meski, S. Ziani, H. Khireddine, S. Boudboub, S. Zaidi, *J. Hazard. Mater.*, 2011, **186**, 1007.
- [29] A. Corami, S. Mignardi, V. Ferrini, *J. Colloid Interface Sci.*, 2008, **317**, 402.
- [30] N.C. da Rocha, R.C. de Campos, A. M. Rossi, E.L. Moreira, A. D. F. Barbosa, G. T. Moure, *Environ. Sci. Technol.*, 2002, **36**, 1630.
- [31] Y. Xu, F.W. Schwartz, S.J. Traina, *Environ. Sci. Technol.*, 1994, **28**, 1472.
- [32] R.R. Sheha, *J Colloid Interface Sci.*, 2007, **310**, 18.
- [33] B. Ma, W.S. Shin, S. Oh, Y.-J. Park, S.-J. Choi, *Sep. Sci. Technol.*, 2010, **45**, 453.
- [34] M. Kukura, L.C. Bell, A.M. Posner, J.P. Quirk, *J. Phys. Chem.*, 1972, **76**, 900.
- [35] K Skartsila, N. Spanos, *J. Colloid Interface Sci.*, 2007, **308**, 405.
- [36] L. Bertinetti, A. Tampieri, E. Landi, C. Ducati, P.A. Midgley, S. Coluccia, G. Martra, *J. Phys. Chem. C*, 2007, **111**, 4027.
- [37] F.Z Saleeb, P.L. de Bruyn, *J. Electroanal. Chem.*, 1972, **37**, 99.
- [38] T. Suzuki, T. Hatsushika, Y. Hayakawa, *J. Chem. Soc., Faraday Trans I*, 1981, **77**, 1059.
- [39] J. Reichert, J.G.P. Binner, *J. Mat. Sci.*, 1996, **31**, 1231.
- [40] C. Moreno, T.M. Gregory, W.E. Brown, *J. Res. Natl. Bur. Stand. A* 72 1968, **72**, 773.
- [41] CRC Handbook of Chemistry and Physics, 84th Edition, (D. R. Linde Ed.) CRC Press 2003.
- [42] M. Markovic, B. O. Fowler, M. S. Tung, E. S. Lagergren, Composition and solubility product of a synthetic calcium hydroxyapatite. in mineral scale formation and inhibition (Z. Amjad Ed), Springer Science+Business, Media New York 1995.
- [43] E. Skwarek, W. Janusz, *Sep. Sci. Technol.*, 2016, **51**, 11.
- [44] Y. Li, D. Wang, S. Lim, *JOJ Material Sci.*, 2017, **1**, 555.
- [45] X. Chen J. Wright, J.L. Conca, L.M. Peurrung, *Environ. Sci. Technol.*, 1997, **98**, 624.
- [46] W. Janusz, E. Skwarek, *Physicochem. Probl. Miner. Process*, 2018, **54**, 31.
- [47] W. Janusz, E. Skwarek, *Adsorption*, 2016, **22**, 697.
- [48] E. Skwarek, W. Janusz, *Adsorption*, 2019, **25**, 279.
- [49] I. Smiciklas, A. Onjia, S. Raicevic, Đ. Janackovic, M. Mitric, *J. Hazard. Mater.* 2008, **152**, 876.
- [50] Y. Hashimoto, T. Sato, *Chemosphere*, 2007, **69**, 1775.
- [51] A. Bigi, M. Gandolfi, M. Gazzano, A. Ripamonti, N. Roveri, S.A. Thomas, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1991, **11**, 2883.
- [52] S. Sugiyama, N. Fukuda, H. Matsumoto, H. Hayashi, N. Shigemoto, Y. Hiraga, J.B. Moffat, *J. Colloid Interface Sci.*, 1999, **220**, 324.
- [53] L. Shashkva, A.I. Ratko, N. V. Kitikova, *Colloids Surf. A*, 1999, **160**, 207.
- [54] M. Akao, H. Akoi, K. Kato, *J. Mater. Sci.*, 1981, **16**, 809.

- [55] E.V. Vysotskaya, Yu.I. Tarasevich, G.M. Klimova, L.N. Kuz'menko, *Khim. Tekhnol. Vody*, 2002, **24**, 535.
- [56] N.Y. Mostafa, *Mater. Chem. Phys.*, 2005, **94**, 333.
- [57] F. Monteil Riveira, M. Fedoroff, Sorption of Inorganic Species on Apatite's from Aqueous Solutions. In: *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*, Marcel Dekker Inc., New York 2004.
- [58] A. Solhya, W. Amera, M. Karkourib, R. Tahirb, A. El Bouarib, A. Fihri, M. Bousminaa, M. Zahouilya, *J. Mol. Cat. A: Chem.*, 2011, **336**, 8.
- [59] M.F. Elkady, M.M. Mahmoud, H.M. Abd-El-Rahmanet, *J. Non-Cryst. Solids*, 2011, **357**, 1118.
- [60] S.M. Mousa, N.S. Ammar, H.A. Ibrahim, *J Saudi Chem. Soc.*, 2016, **20**, 357.
- [61] S.T. Ramesh, N. Rameshbabu, R. Gandhimathi, P.V. Nidheesh, M. Srikanth Kumar, *Appl. Water Sci.*, 2012, **2**, 187.
- [62] L. Yang, W. Zhong, J. Cui, Z. Wei, W. Wei, *J. Dispersion Sci. Technol.*, 2016, **37**, 956.
- [63] I. Smiciklas, S. Dimovic, I. Plecas, M. Mitric, *Water Res.*, 2006, **40**, 2267.
- [64] A.W. Marczewski, *Appl. Sur. Sci.*, 2007, **253**, 5818.
- [65] E. Skwarek, *Sep. Sci Technol.*, 2014, **49**, 1654.
- [66] Z. Benmaamar, H. Boutoumi, H. Hamitouche, H. Benmaamar, A. Benmaamar, A. Benmaamar, A. Aggoun, *Port. Electrochim. Acta*, 2019, **37**, 93.
- [67] Z.Y. Li, W.M. Lam, C. Yang, B. Xu, G.X. Ni, S.A. Abbah, K.M.C. Cheung, K.D.K. Luk, W.W. Lu, *Biomaterials* 2007, **28**, 1452.
- [68] X. Pan, J. Wang, D. Zhang, *Desalination*, 2009, **249**, 609.
- [69] C. Stötzl, F.A. Müller, F. Reinert, F. Niederdraenk, J.E. Barralet, U. Gbureck, *Colloids Surf. B*, 2009, **74**, 91.
- [70] M. Ferrari, L. Lutterotti, *J. Appl. Phys.*, 1994, **76**, 7246.
- [71] M.E. Fleet, X. Liu, P.L. King, *Am. Mineral.*, 2004, **89**, 1422.
- [72] G.C. Koumoulidis, A.P. Katsoulidis, A.K. Ladavos, P.J. Pomonis, C.C. Trapalis, A.T. Sdoukos, T.C. Vaimakis, *J. Colloid Interface Sci.*, 2003, **259**, 254.
- [73] E. Landi, A. Tampieri, G. Celotti, S. Sprio, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2000, **20**, 2377.
- [74] A. Person, H. Bocherens, J.F. Saliege F. Paris, V. Zeitoun, M. Gerard. *J. Archaeol. Sci.*, 1995, **22**, 211.

Praca wpłynęła do Redakcji 19 kwietnia 2021 r.