

УДК 543.261:543.554.6:546.41.185:546.16

Н. А. Чивирева¹, О. А. Сахарова², И. В. Стоянова¹, А. О. Стоянов¹,
С. А. Тарасенко¹, С. В. Топоров²

¹Физико-химический институт им. А. В. Богатского НАН Украины,
Люстдорфская дорога, 86, Одесса, 65080, Украина, e mail: antonovich@tenet.ua

²Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова,
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082, Украина, e mail: SakharovaOlga@gmail.com

ИОНОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФТОРА В СИНТЕТИЧЕСКИХ ФТОРОАПАТИТАХ ПОСЛЕ ВСКРЫТИЯ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИМИ РЕАГЕНТАМИ

Установлено, что в синтетических фтороапатитах $(\text{Ca}(\text{Sr})_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2)$, не вскрывающихся смесью хлороводородной кислоты и цитрата натрия, возможно ионометрическое определение фтора после растворения реагентами, образующими комплексы как с катионами металлов, так и с F^- — ионами. Найдено, что оптимальным для последующего ионометрического определения фтора является подход, основанный на вскрытии апатитов раствором хлорида железа (III) с последующим связыванием $\text{Fe}(\text{III})$ в комплекс с ЭДТА.

Ключевые слова: синтетические фтороапатиты, ионометрия, фтор, комплексобразование.

Природные и синтетические апатиты (общая формула $\text{M}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{A}_2$, где М — двузарядный катион металла, а А — однозарядный анион — OH^- , Cl^- , F^-) являются перспективными объектами для создания различных функциональных материалов. Свойства апатитов существенно зависят от их стехиометрии, а получение фтороапатитов строго стехиометрических по фтору является сложной синтетической задачей [1, 2].

Типичные природные и синтезированные классическим гидротермальным методом апатиты и фтороапатиты являются труднорастворимыми в воде соединениями, однако они, как правило, легко вскрываются смесью разбавленной соляной кислоты и цитрата натрия [3, 4], либо в ряде случаев F^- выщелачивают 0,5 М лимонной кислотой [5], после чего возможно потенциометрическое (с ионселективным электродом) определение фтора. Однако, для ряда фторсодержащих фосфатов такой прием вскрытия оказался непригодным, а при ионометрическом определении в них фтора была использована процедура пирогидролиза, причем полнота извлечения фтора достигалась только при использовании катализатора (V_2O_5) [6].

Ряд фтороапатитов (ФАП), синтезированных в расплавах хлоридов и карбонатов щелочных металлов [7, 8], также оказались труднорастворимыми в традиционно используемой смеси соляной кислоты и цитрата натрия, что вызывает необходимость поиска простых в исполнении способов вскрытия данных материалов, позволяющих избежать потерь фтора как за счет неполного разложения образцов, так и за счет улетучивания его газообразных соединений.

Цель настоящей работы заключалась в изучении возможностей вскрытия комплексообразующими реагентами синтетических фтороапатитов для последующего определения в них фторид-ионов с помощью ион-селективного электрода.

Экспериментальная часть

В работе использовали реагенты квалификации не ниже ч.д.а.

Стандартный раствор фторид-ионов с концентрацией F^- , равной $1 \cdot 10^{-1}$ М, готовили из точной навески (2,0994 г предварительно высушенного при 150°C в течение 3-х часов NaF ос.ч.) в $0,5 \text{ м}^3$ воды.

Использовали: 40%-ный раствор KOH ос.ч.; растворы K_2CO_3 (30г K_2CO_3 б.в. в $30-40 \text{ см}^3 H_2O$); растворы HCl 1:1 и 1:3.

0,1 М раствор $FeCl_3$ (готовили из точной навески Fe карбонильного ос.ч. растворением в смеси $HCl_{\text{конц.}}:HNO_{3\text{ конц.}}=3:1$ по [9].

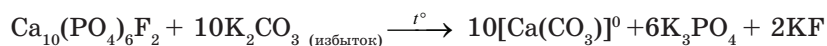
Буферный раствор для установления ионной силы (БРУИС) содержал в объеме $0,5 \text{ дм}^3$ 31,2 г ЭДТА, 19,5 г NaCl; 34 г $CH_3COONa \cdot 2H_2O$ (либо 20,5 г CH_3COONa б.в.); $2,4 \text{ см}^3 CH_3COOH_{\text{конц.}}$; $pH = 5,4 \pm 0,2$, $\mu \cong 1,7$.

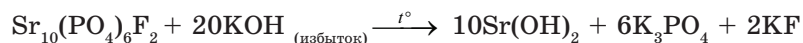
Измерение потенциалов проводили на промышленном pH-метре — милливольтметре pH-121 (цена деления шкалы — 5 мВ, диапазон — $100 \div 400 \text{ мВ}$). В качестве индикаторного использовали фторселективный электрод ИСЭ-F-01, а в качестве электрода сравнения — хлорсеребряный электрод ЭВЛ-1МЗ. Взвешивание производили на аналитических весах ВЛА-200М с погрешностью $\pm 0,0002 \text{ г}$.

Результаты и их обсуждение

В качестве вскрывающих реагентов для кальциевых и стронциевых фтороапатитов ($Ca(Sr)_{10}(PO_4)_6F_2$), прокаленных при $t \geq 700^\circ\text{C}$ и не растворяющихся в смеси HCl-Na-цитрат, были испытаны растворы соединений, составляющие которых образуют комплексы как с ионами щелочноземельных металлов, так и с фторид-ионами.

Известно, что элементы II группы периодической системы могут образовывать комплексы с гидроксо- и карбонат- ионами. Показатели констант устойчивости гидроксо- и карбонатных комплексов Ca^{2+} составляют 1,15; 1,30 для $[Ca(OH)]^+$; 2,55 для $[Ca(OH)_2]^0$ и 3,20 для $[CaCO_3]^0$ [10,11]. Поэтому можно было предположить, что фтороапатиты будут вскрываться концентрированными растворами гидроксидов и карбонатов щелочных металлов за счет реакций комплексообразования, либо за счет реакций обмена с образованием $M(OH)_2$, обладающих достаточно высокой растворимостью (растворимость $Ca(OH)_2$ в 100 см^3 воды составляет 0,165 г (20°C), а $Sr(OH)_2$ — соответственно 0,81 г при 20°C и 8,23 при 80°C) с вытеснением фторид-ионов в раствор в виде $K(Na)F$:





Способность Ca(Sr)ФАП вскрываться растворами K_2CO_3 (Na_2CO_3) и KOH (NaOH)_{конц.} была подтверждена экспериментально. В дальнейшем в работе использовали растворы K_2CO_3 и KOH.

Определение фторид-ионов проводили по следующей схеме: вскрытие Ca(Sr)ФАП щелочными реагентами → нейтрализация пробы до pH = 5–6 → определение F^- ионселективным электродом в присутствии БРУИС с высоким содержанием ЭДТА (образует в слабокислой среде устойчивые комплексоны с ионами металлов второй группы, предотвращая возможность связывания фтора в малорастворимые фториды) [12].

Методику определения F^- в апатитах после щелочного вскрытия отрабатывали на образцах CaФАП(1) (полученного в расплаве эквимольной смеси KCl–NaCl) и SrФАП (получен твердофазным синтезом).

Навески проб вносили во фторопластовые стаканы вместимостью 300 см³, прибавляли 10 см³ раствора K_2CO_3 (CaФАП) или KOH (SrФАП) и упаривали на песчаной бане до образования “корки” солей. Прибавляли 15–20 см³ воды и нейтрализовывали HCl (1:1) до pH=5–6 (по универсальной индикаторной бумаге при постоянном перемешивании и охлаждении). Полученный раствор количественно переносили в мерную колбу на 100 см³, содержащую 40 см³ раствора БРУИС, разбавляли водой до метки, перемешивали и определяли содержание фторид-ионов ионометрически по градуировочному графику, построенному в интервале содержаний F^- -ионов $1 \cdot 10^{-2}$ – $1 \cdot 10^{-4}$ М последовательным разбавлением исходного стандартного раствора фтора на фоне БРУИС в день проведения измерений. Правильность определения контролировали методом варьирования навесок.

Предварительными опытами было установлено, что фосфат-ионы в количествах, соответствующих их содержаниям в анализируемых навесках ФАП, не влияют на определение F^- -ионов. Эти данные согласуются с результатами, полученными при разработке методик анализа материалов сходного с ФАП состава [13].

Результаты анализа фтороапатитов на содержание фтора представлены в таблице 1.

Таблица 1

Результаты ионометрического определения фторид-ионов в образцах фтороапатитов после их вскрытия щелочными реагентами.
(n=3; m=0,025–0,050г. P=0,95)

N/N	Образец	Способ получения	C _F , % масс. (S _r)	
			расчетное	найденное
1	CaФАП(1)	$4\text{CaF}_2 + 6\text{CaO} + 6\text{NaPO}_3 \rightarrow \text{CaФАП} + 6\text{NaF}$ в расплаве KCl — NaCl, отмытый	3,77	3,20 ± 0,45 (0,06)
2	SrФАП	$10\text{SrF}_2 + 9\text{NaPO}_3 \rightarrow \text{SrФАП} + 9\text{NaF} + 3\text{POF}_3 \uparrow$	2,56	2,42 ± 0,23 (0,04)

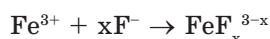
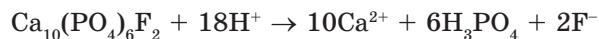
Полученные данные показывают, что в случае SrФАП найденное содержание F^- удовлетворительно согласуется с расчетным. Заниженное по сравнению с теоретическим содержание F^- в СаФАП связано с возможностью образования в условиях синтеза (использование непрокаленного СаО с гидратированной поверхностью) некоторых количеств гидроксоапатита (ГАП). Наличие гидроксогрупп в исследованном образце подтверждено данными ИК-спектроскопии [8].

Таким образом была установлена возможность ионометрического определения F^- после вскрытия ФАП растворами КОН и K_2CO_3 . Однако, процедура вскрытия щелочными реагентами длительная, требует дополнительного этапа нейтрализации и не может быть рекомендована для массовых анализов.

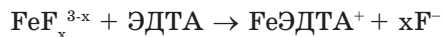
Поэтому в качестве вскрывающих реагентов были испытаны растворы солей металлов, образующих достаточно прочные комплексы с F^- , извлечь фтор из которых можно, связывая металлы в прочные комплексы с ЭДТА [14].

Использовали растворы солей $Al(III)$ ($pK_{AlF}^{2+} = 7,10; 6,13; pK_{AlF_2}^{+} = 11,98; 11,15; pK_{AlF_3}^0 = 15,83; 15,05; pK_{AlЭДТА} = 16,5; 16,3$) и с растворами солей $Fe(III)$ ($pK_{FeF}^{2+} = 6,04; 5,28; pK_{FeF_2}^{+} = 10,74; 9,30; pK_{FeF_3}^0 = 13,74; 12,06; pK_{FeЭДТА} = 24,23; 25,10$) [10,11,15]. Установлено, что при высокой кислотности раствора исследованные фтороапатиты вскрываются в присутствии испытанных ионов металлов-комплексобразователей.

Из испытанных вскрывающих реагентов лучшими для последующего ионометрического определения фторидов оказались, как и можно было предположить, соли железа (III). Так как из комплекса AlF_n^{3-n} «раскомплексовать» F^- -ионы воздействием раствора БРУИС не удастся, мы попытались связать в комплекс ион алюминия избытком сульфосалициловой кислоты ($pK_{Al-R}^{1,2,3} = 28,89$), что не привело к успеху. Можно предположить, что фтороапатиты растворяются в растворе концентрированной кислоты, а высвободившийся фторид-ион связывается в комплекс с металлом-комплексобразователем.



При взаимодействии FeF_x^{3-x} с раствором БРУИС ЭДТА связывает железо (III) в прочный комплекс, а высокие концентрации Cl^- и CH_3COO^- ионов препятствуют образованию разнолигандных комплексов $Fe(III)$ - F^- -ЭДТА.



Как уже отмечалось раньше, ЭДТА также связывает в комплексы $M(II)$.

Найдены оптимальные условия вскрытия и определения фтора в исследованных ФАП. Установлено, что для полного вскрытия 0,05–0,20 г ФАП, полученных различными способами, достаточно 7,5 см³ 0,1 М $FeCl_3$ и 10 см³ HCl 1:3. Время растворения проб от 10 до 30 мин. Вскрытие можно проводить в стеклянной посуде. pH растворов, в которых проводили измерение потенциала, должен быть не менее 4,7. Установлено, что компоненты проанализированных фтороапатитов в количествах, соответствующих их

содержаниям в анализируемых навесках ФАП, не мешают определению фторид-ионов. Лучшие сходимость и правильность определения получают при проведении градуировочного графика через ход анализа. Создать условия, полностью соответствующие процедуре вскрытия образцов и одинаковые для всех точек градуировочного графика в интервале содержаний $F^- 10^{-2}$ – 10^{-4} М, методически сложно. Поэтому градуировочный график строили в более узком диапазоне концентраций фторидов — 10^{-3} М– 10^{-4} М.

Определение фторид-ионов проводили по следующей методике.

В пять конических колб вместимостью 50–75 см³ вводили по 7,5 см³ 0,1 М раствора FeCl₃. В первые две колбы вносили навески анализируемого образца (две параллельные пробы) и по 10 см³ HCl (1:3). В оставшиеся 3 колбы добавляли 5,0; 3,0; 2,0 см³ 0,1 М стандартного раствора NaF и, соответственно, 4; 8 и 16 см³ HCl (1:3). Все колбы накрывали воронками, нагревали на плитке, не допуская кипения, до полного растворения образца, а затем охлаждали и переносили в мерные колбы. Для точек градуировочного графика конечные объемы растворов составляли 50, 100 и 200 см³, а концентрации фторид-ионов в них, соответственно, $1 \cdot 10^{-2}$, $3 \cdot 10^{-3}$ и $1 \cdot 10^{-3}$ М. Растворы проб разбавляли водой до объема 100 см³ в мерных колбах соответствующей вместимости. По 10 см³ каждого раствора для градуировочного графика и по 10–20 см³ растворов проб вносили в мерные колбы вместимостью 100 см³, содержащие по 40 см³ раствора БРУИС, разбавляли водой до метки и измеряли величину потенциала. Результатом определения фтора в одной навеске считали среднее значение C_F , полученное при анализе двух аликвот. Правильность определения контролировали методом варьирования навесок и методом добавок.

Результаты определения фтора во фтороапатитах, полученных из шихты разного состава в карбонатных и хлоридных расплавах (с последующим отмыванием плава), представлены в табл. 2.

Таблица 2

**Результаты ионометрического определения фторид-ионов
в образцах фтороапатитов после их вскрытия раствором хлорида железа (III)
($m=0,05$ – $0,20$ г ; $n=5$; $P=0,95$)**

N/N	Образец	Способ получения	C_F , % масс (S_F)	
			расчетное	найденное
1	СаФАП(2)	$CaF_2 + 6CaO + 3CaCO_3 + 6NaPO_3 \rightarrow$ $\rightarrow CaФАП + 3Na_2CO_3$ Расплав KCl — NaCl	3,77	$1,59 \pm 0,11$ (0,05)
2	СаФАП(3)	$10CaF_2 + 9NaPO_3 \rightarrow$ $\rightarrow CaФАП + 9NaF + 3POF_3 \uparrow$ Расплав Li(Na, K) ₂ CO ₃	3,77	$3,13 \pm 0,13$ (0,03)
3	СаФАП(4)	$10CaF_2 + 6NaPO_3 + 6Na_2CO_3 \rightarrow$ $\rightarrow CaФАП + 18NaF + 6CO_2 \uparrow$ Расплав Li(Na, K) ₂ CO ₃	3,77	$4,50 \pm 0,19$ (0,03)

Полученные данные показывают, что возможно определение F⁻-ионов во фтороапатитах предложенным методом с удовлетворительной правиль-

ностью и сходимостью. Наблюдаемые отклонения от стехиометрии согласуются с данными физических методов анализа. РФА показывает, что основой всех проанализированных образцов является СаФАП с искаженной кристаллической решеткой, что свидетельствует об отклонении от стехиометрии. В образцах СаФАП (2) и (3) с заниженным содержанием фтора ИК-спектроскопия фиксирует наличие гидроксогрупп, что свидетельствует о частичном замещении фтора в апатите на OH^- . В образце СаФАП (4) ИК-спектроскопия фиксирует наличие CO_3^{2-} -групп, которые могут замещать фосфатные группы в структуре апатита [7, 8]. Так как $M_{\text{CO}_3^{2-}} < M_{\text{PO}_4^{3-}}$, массовая доля фтора в таких карбонатзамещенных апатитах должна возрастать по сравнению со стехиометричными образцами.

Таким образом, установлена возможность ионометрического определения F^- во фтороапатитах, не вскрывающихся смесью разбавленной HCl и цитрата натрия, после растворения в комплексообразующих реагентах различной природы. Показано, что обработка образцов ФАП раствором хлорида железа (III) с последующим связыванием Fe(III) в комплекс с ЭДТА позволяет быстро вскрывать фтороапатиты и определять содержание фторид-ионов с удовлетворительной правильностью и сходимостью. Разработанная методика может быть использована при отработке методов синтеза фтороапатитов и изучении их стехиометрии.

Литература

1. Каназава Т. Неорганические фосфатные материалы. — К.: Наукова думка, 1998. — 297 с.
2. Шпак А. П., Карбовский В. Л., Трачевский В. В. Апатиты. — К.: Академперіодика, 2002. — 414 с.
3. Duff E. J., Stuart J. L. Determination of fluoride in calcium phosphates with a fluoride-selective electrode // *Anal. chim. acta.* — 1970. — Vol. 52, № 1. — P. 155–157.
4. Duff E. J., Stuart J. L. The use of triethanolamine in a buffer for the determination of fluoride in calcium and transition metal orthophosphates, using a fluoride-selective electrode // *Talanta.* — 1972. — Vol. 19. — P. 76–80.
5. Al-Othman A. O., Sweileh J. A. Phosphate rock treatment with citric acid for the rapid potentiometric determination of fluoride with ion-selective electrode // *Talanta.* — 2000. — Vol. 51, № 5. — P. 993–999.
6. Dressler V. L., Pozebon D., Flores E. L., Paniz J. N. G., Flores E. M. M. Potentiometric determination of fluoride in geological and biological samples following pyrohydrolytic decomposition // *Analyt. Chim. Acta.* — 2002. — Vol. 46, № 1. — P. 117–123.
7. Растворимость апатитов и их компонентов в расплаве NaCl-KCl / В. Ф. Зинченко, И. В. Стоянова, Е. В. Стамикосто, Н. С. Цыплакова, С. А. Тарасенко, Л. В. Садковская // *Расплавы.* — 2008. — № 1. — С. 38–43.
8. Tarasenko S. O., Zinchenko V. F. Apatite-based biomaterials synthesized in saline melts // *NBS.* — 2008. — Vol. 20. — P. 83–86.
9. Лазарев А. И., Харламов И. П., Яковлев П. Я., Яковлева Е. Ф. Справочник химика-аналитика. М.: Металлургия, 1976.
10. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1979. — 480 с.
11. Справочник химика. Том III. Химическое равновесие и кинетика. Свойства растворов. Электродные процессы. М.: Химия, 1964. — 1005 с.
12. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. М.: Химия, 1970. — 360 с.
13. Химический анализ сложных фторидофосфатов эрбия-натрия / М. А. Стрелков, Н. В. Ермакова, В. М. Иванов, Г. Я. Пушкина, М. Г. Жижин // *Вестн. моск. ун-та. Сер. 2. Химия.* — 2002. — Т. 43, № 3. — С. 162–166.

14. Сахарова О. А., Леоненко И. И. Ионометрическое определение фторид-ионов в трудно-растворимых фторидах лантанидов после их вскрытия растворами комплексообразователей // Тез. доп. десятоп Всеукр. конф. студентів та аспірантів. — Кипв, 19–22 травня 2009 р. К.: Кипвський ун-т. — С.170.
15. *Critical Survey of Stability Constants of EDTA Complexes*. IUPAC Chemical Data Series. — No.14. — Oxford: Pergamon Press, 1977.

**Н. О. Чивірева¹, О. О. Сахарова², І. В. Стоянова¹, О. О. Стоянов¹,
С. О. Тарасенко¹, С. В. Топоров²**

¹ Фізико-хімічний інститут ім. А. В. Богатського, Люстдорфська дорога, 86, Одеса, 65080, email: antonovich@tenet.ua

² Одеський національний університет імені І. І. Мечникова, вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082; e-mail: SakharovaOlga@gmail.com

ИОНОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ФТОРУ В СИНТЕТИЧНИХ ФТОРОАПАТИТАХ ПІСЛЯ РОЗЧИНЕННЯ КОМПЛЕКСОУТВОРЮЮЧИМИ РЕАГЕНТАМИ

Резюме

Встановлено, що у синтетичних фтороапатитах $(\text{Ca}(\text{Sr})_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2)$, які не розчиняються сумішшю хлороводневої кислоти та цитрату натрію, можливе іонометричне визначення фтору після розчинення реагентами які утворюють комплекси як з катіонами металів, так і з F^- -іонами. Знайдено, що оптимальним для послідовного іонометричного визначення фтору, є підхід, що заснований на розкладі апатитів розчином хлориду заліза (III) з наступним зв'язуванням $\text{Fe}(\text{III})$ в комплекс з ЕДТА.

Ключеві слова: синтетичні фтороапатити, іонометрія, фтор, комплексоутворення.

**N. A. Chivireva¹, O. A. Sakharova², I. V. Stoyanova¹, A. O. Stoyanov¹,
S. A. Tarasenko¹, S. V. Toporov²**

¹Physico-Chemical Institute named after A. V. Bogatskiy of NAS of Ukraine, Lyustdorfskaya Road 86, Odessa, 65080, Ukraine; email: antonovich@tenet.ua

²Odessa National University named after I. I. Mechnikov, Dvoryankaya str., 2, Odessa, 65082, Ukraine; email: SakharovaOlga@gmail.com

IONOMETRIC DETERMINATION OF FLUORINE IN SYNTHETIC FLUORAPATITE AFTER DECOMPOSITION WITH COMPLEXION REAGENT

Summary

It was found that the synthetic fluorapatite $(\text{Ca}(\text{Sr})_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2)$, which did not dissolve at the mixture of hydrochloric acid and sodium citrate, fluoride can be determined ionometrically after dissolution in the reagents forming complexes with metal cations and with the F^- -ions. It was found that the optimum for the subsequent ionometric determination of fluorine is an approach based on the decomposition of apatites with using ferric(III) chloride solution with subsequent binding $\text{Fe}(\text{III})$ in complex with EDTA.

Key words: synthetic fluorapatite, ionometry, fluorine, complexion.