

КАЛОЇДНАЯ ХІМІЯ
COLLOIDAL CHEMISTRYУДК 544.638:661.842.455
<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2020-56-4-419-428>Поступила в редакцию 16.09.2020
Received 16.09.2020**И. Е. Глазов¹, П. О. Малаховский², В. К. Крутько¹, О. Н. Мусская¹, А. И. Кулак¹**¹*Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь*²*Научно-исследовательский институт физико-химических проблем
Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь***ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЕЛЕЙ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ**

Аннотация. Электрокинетические свойства гелей фосфатов кальция – дикальцийфосфата дигидрата (брушит), трикальцийфосфата, гидроксиапатита – определяли в различных средах. Диапазон полученных значений ζ -потенциалов от -29 до $+21$ мВ указывает на способность частиц фосфатов кальция к адсорбции как катионов (Mg^{2+} , Ca^{2+}), так и анионов (OH^- , NO_3^- , CO_3^{2-} , HPO_4^{2-}). Значения ζ -потенциалов дикальцийфосфата дигидрата смещены в положительную область на $2-9$ мВ относительно таковых для гидроксиапатита, а ζ -потенциалы трикальцийфосфата и гидроксиапатита отличаются незначительно на $1-3$ мВ вследствие их апатитовой природы. В процессе созревания гидроксиапатита абсолютные значения ζ -потенциалов частиц увеличиваются от $+6$ до $+22$ мВ либо от -19 до -27 мВ, что обусловлено уменьшением содержания Ca^{2+} в маточном растворе, а не увеличением соотношения Ca/P дисперсной фазы. Согласно полученным данным, электрокинетические свойства частиц фосфатов кальция в большей степени определяются их кристаллической структурой, и в меньшей – Ca/P соотношением.

Ключевые слова: электрокинетические свойства, ζ -потенциал, гель фосфата кальция, гидроксиапатит, трикальцийфосфат, дикальцийфосфат дигидрат, созревание гидроксиапатита

Для цитирования: Электрокинетические свойства гелей фосфатов кальция / И. Е. Глазов [и др.] // Вест. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2020. – Т. 56, № 4. – С. 419–428. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2020-56-4-419-428>

I. E. Glazov¹, P. O. Malakhovsky², V. K. Krut'ko¹, O. N. Musskaya¹, A. I. Kulak¹¹*Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus*²*Research Institute for Physical Chemical Problems of the Belarusian State University, Minsk, Belarus***ELECTROKINETIC PROPERTIES OF COLLOID CALCIUM PHOSPHATE**

Abstract. Electrokinetic properties of colloid calcium phosphates, i. e. dicalcium phosphate dihydrate (brushite), tricalcium phosphate, hydroxyapatite, have been determined in different media. Obtained ζ -values ranging from -29 to $+21$ mV indicate the ability of calcium phosphate particles to adsorb both cations (Mg^{2+} , Ca^{2+}) and anions (OH^- , NO_3^- , CO_3^{2-} , HPO_4^{2-}). Dicalcium phosphate dihydrate ζ -potential values are positively shifted by $2-9$ mV as compared to that of hydroxyapatite, and ζ -potentials of tricalcium phosphate and hydroxyapatite differ slightly by $1-3$ mV owing to its apatitic nature. During the maturation of hydroxyapatite, its absolute ζ -potential values are gradually increased from $+6$ to $+22$ mV and from -19 to -27 mV due to the lowering of Ca^{2+} content in mother solution rather than an increase of Ca/P molar ratio of dispersed phase. According to the data obtained, the electrokinetic properties of calcium phosphate particles are rather determined by their crystal structure than by Ca/P molar ratio.

Keywords: electrokinetic properties, ζ -potential, colloid calcium phosphate, hydroxyapatite, tricalcium phosphate, dicalcium phosphate dihydrate, hydroxyapatite maturation

For citation: Glazov I. E., Malakhovsky P. O., Krut'ko V. K., Musskaya O. N., Kulak A. I. Electrokinetic properties of colloid calcium phosphate. *Vesti Natsyonal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2020, vol. 56, no. 4, pp. 419–428 (in Russian) <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2020-56-4-419-428>

Введение. Электрокинетические явления [1] определяют процессы образования биологических структур [2], в том числе костной ткани [3], а также взаимодействие биоматериалов с физиологической средой организма [4]. Поэтому значительное внимание уделяется исследованию электрокинетических свойств природных и синтетических фосфатов кальция, особенно гидроксиапатита (ГА), который является основным компонентом минеральной составляющей костной ткани [5].

В водной среде поверхность частиц апатитов представлена слоем подвижных гидратированных ионов [6]. Принято считать, что подвижность ионов поверхностного слоя определяет такие свойства апатитов, как высокая ионная проводимость. Состав поверхностного слоя частиц апатитов отличается от такового в объеме, поскольку меняется в зависимости от величины рН и ионного состава [7] дисперсионной среды. Изменение состава поверхностного слоя может привести к непредсказуемому смещению величины ζ -потенциала частиц апатита, причем степень такого смещения зачастую зависит от времени предварительного выдерживания в среде измерения [8]. Изменение условий синтеза и выделения фосфатов кальция приводит к изменению структуры и состава поверхностного слоя и соответственно смещению величин ζ -потенциалов [2].

Электрокинетические свойства природных и синтетических фосфатов кальция описаны в достаточно большом числе работ [9, 10], которые характеризуются невоспроизводимостью и взаимным несоответствием, что может быть связано с высокой чувствительностью значений ζ -потенциалов к условиям синтеза, выделения и исследования. Следовательно, конкретные экспериментальные значения ζ -потенциалов теряют свою ценность, в отличие от динамики изменения этих значений в разных условиях. На невоспроизводимость значений ζ -потенциалов могут влиять различные приближения, такие как приближение о равномерном распределении поверхностных зарядов [9]. Например, в кристаллической структуре ГА *a*-плоскость несет положительный заряд, а *c*-плоскость – отрицательный, что обуславливает возможность притяжения частиц ГА с одинаковым суммарным зарядом за счет взаимодействия противоположно заряженных граней. Однако при измерении ζ -потенциалов приближение о равномерном распределении зарядов является необходимым, поскольку электрофоретические методы анализа не позволяют изучать столь тонкие уровни распределения зарядов.

Известно, что поверхность частиц апатитов может иметь как положительный [11], так и отрицательный [12, 13] заряды во всем диапазоне рН стабильности ГА [4–11], что указывает на широкий диапазон возможных положений изоэлектрической точки (ИЭТ) [14]. В отсутствие неиндифферентных ионов, способных к сорбции на поверхности частиц фосфатов кальция, положение ИЭТ совпадает с положением точки нулевого заряда (ТНЗ), когда суммарный поверхностный заряд частицы равен нулю. Как правило, положение ИЭТ определяют с использованием электрофоретического анализа, а положение ТНЗ – потенциометрическим титрованием. Для апатитов имеются данные [10] о достижении ТНЗ при рН 4,7–8,2 и при рН 12,0, что указывает на достаточно сложный характер распределения поверхностных зарядов частиц фосфатов кальция.

Цель данной работы – систематическое исследование электрокинетических свойств гелей фосфатов кальция в различных средах, а также изучение динамики электрокинетических свойств ГА в ходе созревания.

Экспериментальная часть. Объектами исследования являлись 5–10 мас.% гели фосфатов кальция: дикальцийфосфат дигидрат $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ДКФД, брушит) с рН 6,9; апатитный трикальцийфосфат (ТКФ) $\text{Ca}_9\text{HPO}_4(\text{PO}_4)_5\text{OH}$ [15] с рН 7,4; стехиометрический ГА $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ с рН 7,2; гель ГА в различные (от 30 мин до 7 сут) промежутки времени созревания с рН 11,0.

Синтезы фосфатов кальция осуществляли по известным методикам [5, 16] из растворов CaCl_2 и $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ при комнатной температуре. Осаждение ДКФД проводили при рН 6 и мольном соотношении Ca/P 1,00; ТКФ – при рН 9 и Ca/P 1,50; ГА – при рН 11 и Ca/P 1,67. После смешивания растворов реакционную смесь выдерживали 30 мин при перемешивании. Гели ДКФД и ТКФ отделяли от маточного раствора на фильтре и промывали дистиллированной водой, а осадок ГА выдерживали под маточным раствором в течение 7 сут и промывали декантацией до величины рН 7,0–7,2. Для их идентификации образцы высушивали при 60 °С и термообработывали при 800 °С.

Промежуточные фазы ГА выделяли в различные моменты выдерживания геля ГА под маточным раствором в течение от 30 мин до 7 сут. Для идентификации промежуточных фаз ГА аликвоту геля отделяли на фильтре, промывали дистиллированной водой до нейтрального значения рН, затем 2–3 раза этиловым спиртом и высушивали при 400 °С для обезвоживания и стабилизации химического состава фосфатов кальция [17].

Фосфаты кальция исследовали с помощью ИК-спектроскопии на ИК-Фурье-спектрометре Tensor-27 (Bruker, Германия) в диапазоне 400–4000 cm^{-1} с использованием таблеток бромида

калия. Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре ADVANCE D8 (Bruker, Германия) при $\text{CuK}\alpha$ 1,5405 Å с использованием баз данных ICDD PDF-2.

Размер частиц и величину ζ -потенциала измеряли методом динамического рассеяния света с использованием анализатора Zetasizer Nano-ZS (Malvern, Великобритания). Гели фосфатов кальция разбавляли в 10^{-2} М среде измерения в объемном соотношении 2:100 и подвергали ультразвуковой обработке в ультразвуковой ванне (ПСБ-Галс, Россия) при 35 кГц в течение 2 мин. В качестве сред измерения использовали фосфатные буферы (pH 5,7; 6,4; 7,0; 7,9); карбонатный буфер (pH 9,3); раствор NaNO_3 (величину pH регулировали с помощью HNO_3 и NaOH от 5,0 до 9,0); трис/уксусная кислота (pH 7,5); глюконат кальция/трис/уксусная кислота (pH 7,5); модельный раствор Simulated Body Fluid (SBF, pH 7,4). Модельный раствор SBF, имитирующий ионный состав физиологической среды организма, готовили по известной методике [18].

Результаты исследований и их обсуждение. Синтезированные ГА и ТКФ после высушивания (рис. 1, а, кривые 1 и 2) на ИК-спектрах имеют характеристические полосы апатита при 1090, 1040, 956 cm^{-1} и 603, 565, 472 cm^{-1} валентных асимметричных, валентных симметричных и деформационных колебаний PO_4 [15, 19]; при 3570 и 633 cm^{-1} валентных и либрационных колебаний OH . На ИК-спектре ТКФ плечо полосы при 876 cm^{-1} относится к валентному колебанию $\text{PO}(\text{H})$. Согласно полученным данным, состав образца ТКФ после высушивания можно описать формулой апатитного ТКФ [15]. Характеристические полосы ДКФД [20] представлены на

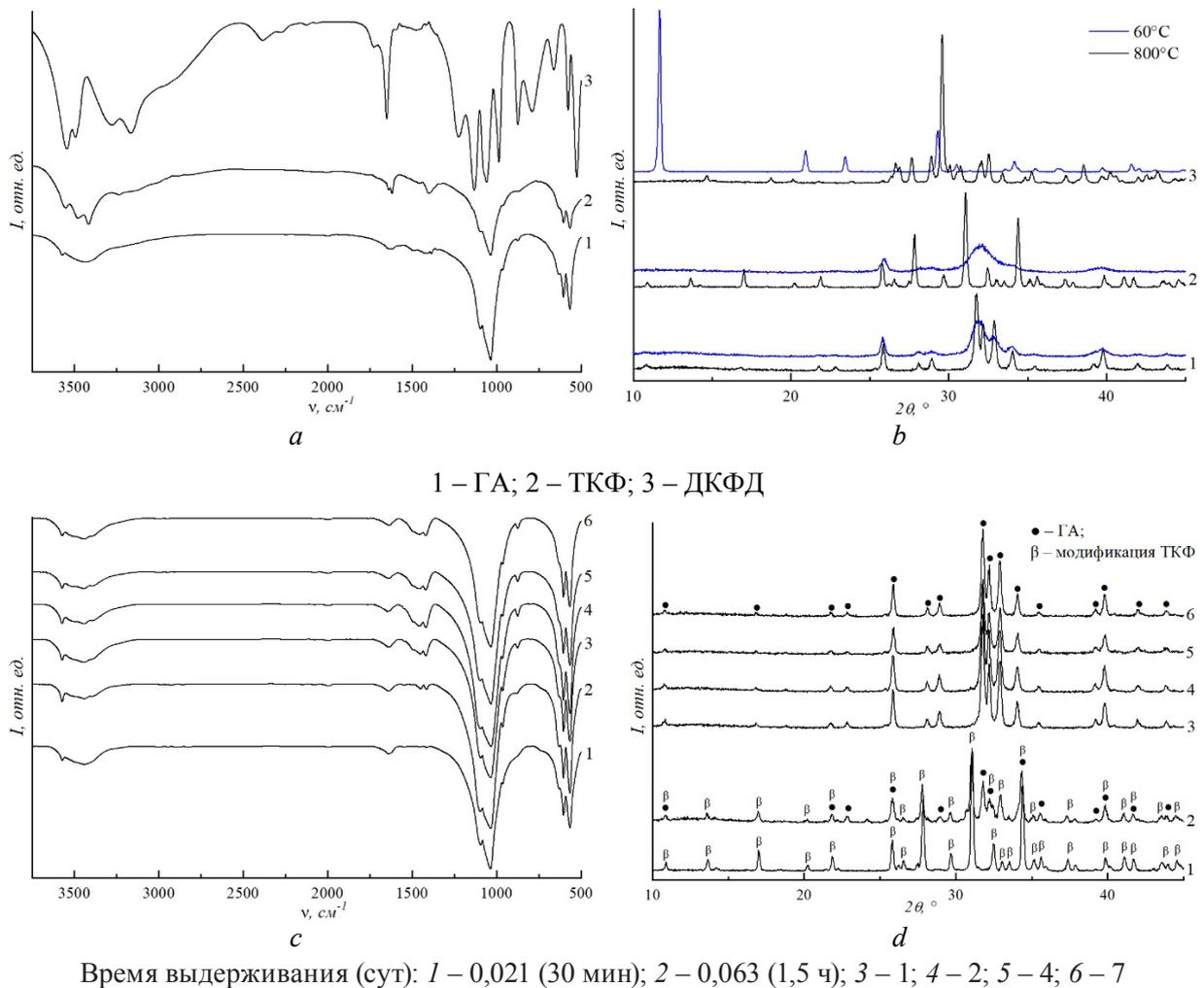


Рис. 1. ИК-спектры после 60 °С (а) и 400 °С (с) и дифрактограммы после 60 °С (b) и 800 °С (b, d) образцов фосфатов кальция (а, b) и промежуточных форм ГА (с, d)

Fig. 1. IR spectra after 60 °C (a) and 400 °C (c) and XRD patterns after 60 °C (b) and 800 °C (b, d) of the calcium phosphate samples (a, b) and hydroxyapatite intermediates (c, d)

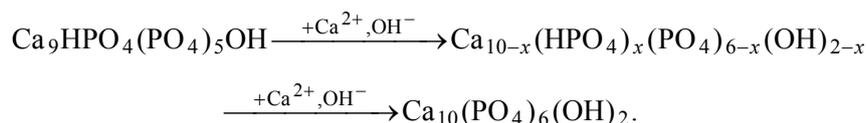
ИК-спектре (рис. 1, *a*, кривая 3) валентными и деформационными колебаниями (P)ОН при 2950 см⁻¹ (плечо) и 1222 см⁻¹; валентными и деформационными колебаниями ОРО при 1127, 1060, 1006, 986 см⁻¹ и 665, 576, 526 см⁻¹; валентными колебаниями РО(Н) при 876 см⁻¹. Кристаллогидратная вода ДКФД представлена полосами валентных при 3545/3488 и 3276/3169 см⁻¹, деформационных при 1651 см⁻¹ и либрационных при 795 см⁻¹ колебаний НОН.

По данным РФА, образцы ТКФ и ГА после высушивания представлены аморфизированным апатитом [15, 19] с размером кристаллитов 8–12 нм (рис. 1, *b*, кривые 1, 2), а дифрактограмма ДКФД содержит хорошо разрешенные рефлексы кристаллической фазы [21] с размером кристаллитов около 30 нм (рис. 1, *b*, кривая 3). Для определения мольного отношения Са/Р аморфизированных фаз и идентификации фосфатов кальция, образцы термообработывали при 800 °С в течение 5 ч [15]. После термообработки образцов происходила кристаллизация ГА [18] и превращение апатитного ТКФ в β-ТКФ Са₃(РО₄)₂ [15], а ДКФД – в β-пирофосфата кальция Са₂Р₂О₇ [22].

В процессе выдерживания ГА под маточным раствором на протяжении 7 сут отбирали аликвоты осадка и идентифицировали для установления изменения отношения Са/Р апатита. На ИК-спектрах промежуточных форм ГА (рис. 1, *c*) после прогрева при 400 °С наблюдали характеристические полосы апатита (3570, 1090, 1040, 956, 633, 603, 565, 472 см⁻¹), что свидетельствует о преобладании апатитных фаз при созревании ГА. Установлено, что в первые сутки созревания осадка отношение Са/Р образцов отклонялось от стехиометрического (1,67), что подтверждается присутствием на ИК-спектрах полосы колебаний РОН (876 см⁻¹) и полосы колебаний РОР (723 см⁻¹), характерической для иона Р₂О₇⁴⁻ [23].

На дифрактограммах промежуточных форм ГА (рис. 1, *d*) после термообработки присутствовали рефлексы однофазного β-ТКФ (30 мин), смеси ГА/β-ТКФ (1,5 ч) и однофазного ГА (1–7 сут). Образование смеси ГА/β-ТКФ происходит в результате разложения нестехиометрического ГА Са_{10-x}(НРО₄)_x(РО₄)_{6-x}(ОН)_{2-x} [15], что согласуется с данными ИК-спектроскопии об отклонении отношения Са/Р апатита от стехиометрического.

Поскольку в начальный момент созревания образуется апатитный ТКФ (Са/Р 1,50), в маточном растворе остаются избыточные ионы Са²⁺, которые со временем способствуют увеличению отношения Са/Р в ГА. Полученные данные свидетельствуют, что процесс формирования структуры ГА сопровождается постепенным увеличением отношения Са/Р в соответствии со схемой превращений [15]:



По данным динамического рассеяния света, размер частиц геля ДКФД составляет 450–1400 нм, а после ультразвуковой обработки в течение 1 и 2 мин увеличивался до 450–3500 и 850–3100 нм соответственно. Частицы гелей апатитного ТКФ и ГА были представлены фракциями по размерам от 1000–4000 до 4000–8000 нм с преобладанием фракции мелких частиц. Размер частиц апатитов под действием ультразвука уменьшался: после 1 мин размер частиц составляет 270–2730 нм, а после 2 мин – 360–900 нм, что свидетельствует о разрушении агломератов частиц апатитов и уменьшении распределения частиц по размерам.

Установлено, что в неиндифферентных средах средние значения ζ-потенциалов фосфатов кальция принимали значения от –29 до +10 мВ (рис. 2). В фосфатном буфере и в растворе NaNO₃/NaOH наблюдаемые величины имели отрицательные значения (от –29 до –8 мВ), что связано со специфической адсорбцией анионов (Н₂РО₄⁻, НРО₄²⁻, ОН⁻, NO₃⁻) частицами фосфатов кальция. Причем наибольшее влияние на ζ-потенциалы частиц оказывали ионы НРО₄²⁻, Н₂РО₄⁻, которые входят в состав фосфатного буфера. В среде глюконат кальция/трис наблюдали положительные ζ-потенциалы частиц (около +6 мВ), что свидетельствует о выраженной способности фосфатов кальция к адсорбции катионов Са²⁺. Преимущественную адсорбцию катионов частицами фосфатов кальция наблюдали также в растворе SBF (от +8 до +10 мВ), который содержит большое количество различных ионов (Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Са²⁺, Cl⁻, НСО₃⁻, НРО₄²⁻, SO₄²⁻) в физиологических концентрациях. Известно, что процесс формирования минеральной составляющей костной ткани

человека – биогенного апатита (Ca/P 1,64–1,69) включает в себя промежуточное образование ДКФД и апатитного ТКФ [24]. Поэтому увеличение соотношения Ca/P при образовании биогенного апатита может быть связано с предпочтительной адсорбцией катионов частицами фосфатов кальция, которая наблюдалась экспериментально.

Значения ζ -потенциалов ДКФД в неиндифферентных средах сдвинуты в положительную область на 2–9 мВ относительно таковых для ГА (рис. 2), что указывает на меньшую способность ДКФД к адсорбции анионов и в большую – к адсорбции катионов. В случае ТКФ отличия от ГА в различных средах носят неявный характер и разница между величинами ζ -потенциалов невелика (1–3 мВ), что может свидетельствовать о незначительном влиянии соотношения Ca/P на электрокинетические свойства апатитов. По-

лученные данные могут указывать на зависимость величины ζ -потенциалов частиц фосфатов кальция от их кристаллической структуры, которая значительно отличается у апатитов с ДКФД [25].

Предпочтительная адсорбция частицами фосфатов кальция ионов Ca^{2+} и HPO_4^{2-} может быть связана с образованием нерастворимого поверхностного соединения предположительно нестехиометрического ГА с $\text{PR} \approx 85\text{--}117$ [25]. Устойчивость поверхностных соединений позволяет объяснить способность частиц фосфатов кальция к адсорбции некоторых ионов [26], однако является не единственным параметром, определяющим адсорбируемость ионов. При измерении в растворах хлоридов с pH 5–9 для порошков апатитов наблюдали отрицательные значения ζ -потенциалов [13, 27]. В нашем случае возможность адсорбции ионов Cl^- может быть обусловлена не образованием прочных поверхностных соединений, а замещением OH-групп в решетке ГА с образованием хлорзамещенного апатита $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{OH}_{2-x}\text{Cl}_x$ [28].

Экспериментальные данные о предпочтительной адсорбции ионов Ca^{2+} и HPO_4^{2-} на поверхности частиц ГА подтверждаются результатами работы [2], где в качестве среды измерения использовали трис/бис-трис/HCl, традиционно используемую для работы в физиологическом диапазоне pH [29]. Однако относительно ГА выбранная система является неиндифферентной из-за содержащихся ионов Cl^- , вследствие чего возможно смещение положения ИЭТ относительно положения ТНЗ. В рамках данной работы в качестве индифферентной среды использовали среду трис/уксусная кислота с pH 7,5 (рис. 2). В случае ГА ζ -потенциал примерно равен нулю, что указывает на достижение ТНЗ, а для ДКФД и ТКФ получены небольшие отрицательные значения (от -4 до -2 мВ), что может быть обусловлено частичной ионизацией поверхностных HPO_4 -групп и присутствием остаточных ионов Cl^- в составе гелей после фильтрования. Экспериментально полученное отрицательное значение ζ -потенциала частиц апатитного ТКФ, который по составу незначительно отличается от ГА, может определяться способом его выделения. Полученные данные согласуются с рядом исследований [30, 31], в которых методами электрофоретического анализа и потенциометрического титрования достигали ТНЗ апатитов при pH 7,3–7,6. Аналогичные экспериментальные значения ζ -потенциалов частиц фосфатов кальция мы наблюдали при измерениях в дистиллированной воде, что может свидетельствовать в пользу индифферентности среды трис/уксусная кислота относительно фосфатов кальция.

В растворах NaNO_3 с pH 5,0–9,0, значения ζ -потенциалов частиц ГА составляли от -11 до +3 мВ (рис. 3). В данном случае потенциалопределяющими являлись не только ионы H^+/OH^- , но и NO_3^- , которые могут адсорбироваться частицами апатитов [31]. Показано, что в присутствии ионов NO_3^- положение ИЭТ частиц ГА находится в диапазоне 5–6.

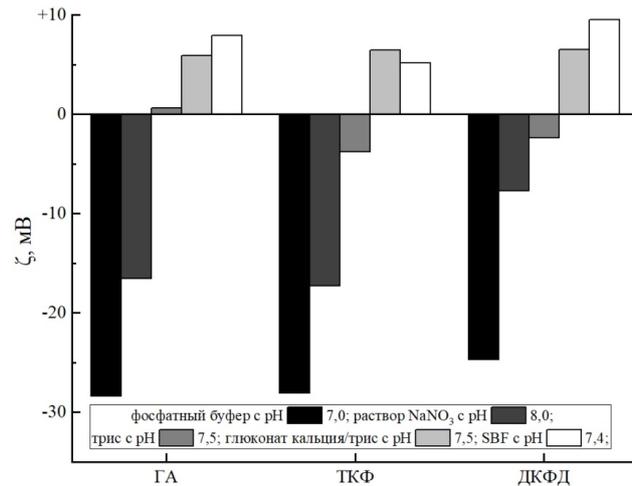


Рис. 2. Средние значения ζ -потенциалов частиц фосфатов кальция, измеренные в различных средах с pH 7,0–8,0

Fig. 2. Average ζ -potentials of calcium phosphate particles measured in different media with pH 7.0–8.0

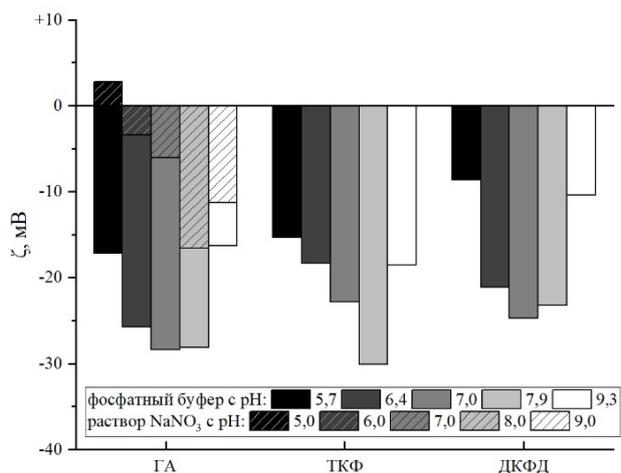


Рис. 3. Средние значения ζ -потенциалов частиц фосфатов кальция, измеренные в растворах NaNO_3 с pH 5,0–9,0 и буферных системах с pH 5,7–9,3

Fig. 3. Average ζ -potentials of calcium phosphate particles measured in NaNO_3 solutions with pH 5.0–9.0 and buffer systems with pH 5.7–9.3

относительно таковых для ГА, что подтверждает данные о сниженной способности ДКФД к адсорбции анионов OH^- , CO_3^{2-} , HPO_4^{2-} . Для образца ТКФ величины ζ -потенциалов при pH 5,7–7,0 смещены в положительную область (на 2–7 мВ), а при pH 7,9 и 9,3 – в отрицательную (на 2 мВ) относительно таковых для стехиометрического ГА, что может быть связано с различием способов выделения образцов.

Электрокинетические свойства промежуточных форм ГА исследовали в среде трис/уксусная кислота, а также в фосфатных и карбонатном буферах с pH 5,7–9,3 (рис. 4, а). Вследствие высокого значения pH среды формирования ГА происходило преодоление буферной емкости среды

В фосфатных и карбонатной буферных системах с pH 5,7–9,3 значения ζ -потенциалов фосфатов кальция изменяются от –9 до –29 мВ (рис. 3), что свидетельствуют об адсорбции анионов H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , CO_3^{2-} , OH^- на поверхности частиц. Поскольку при pH 5,7 в жидкой фазе преобладает ион H_2PO_4^- [33], частицы имели минимальный по абсолютной величине заряд поверхности. При большем значении pH в среде измерения повышается концентрация HPO_4^{2-} , и значения ζ -потенциалов частиц смещались в отрицательную область. Уменьшение абсолютных значений ζ -потенциалов частиц фосфатов кальция при переходе от фосфатного буфера с pH 7,9 к карбонатному с pH 9,3 может быть связано с заменой H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} на HCO_3^- , CO_3^{2-} , которые обладают меньшей способностью к адсорбции на поверхности частиц. При постоянном значении pH ζ -потенциалы ДКФД сдвинуты в положительную область на 3–9 мВ

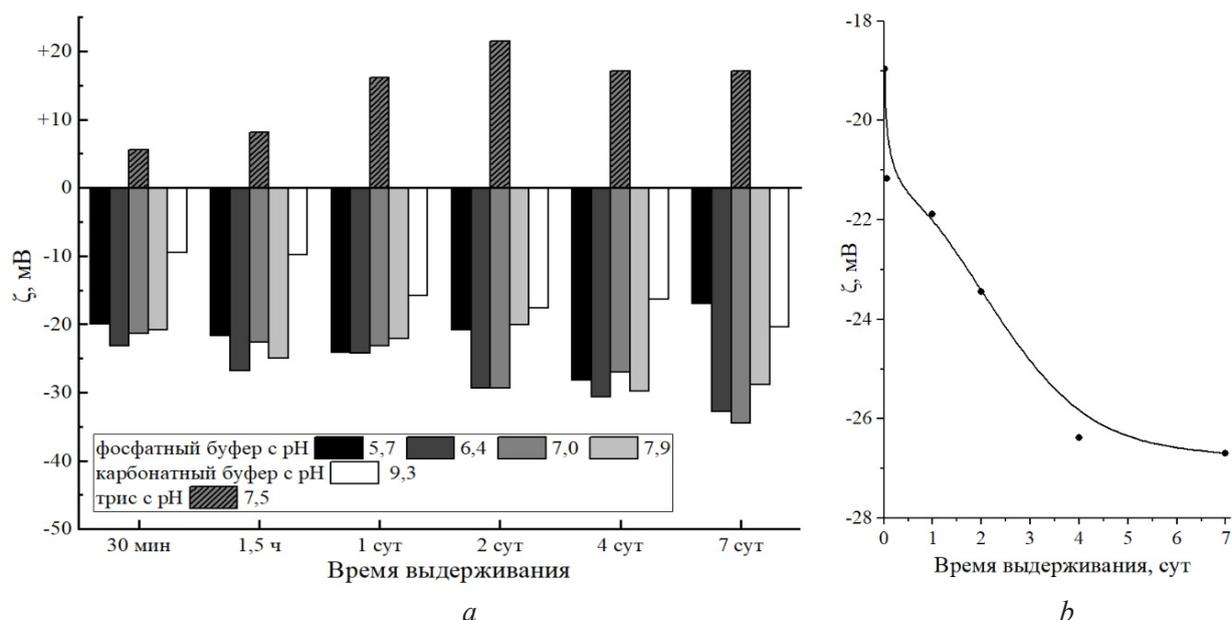


Рис. 4. Средние ζ -потенциалы частиц промежуточных форм ГА, измеренные в различных средах (а); изменение усредненной величины ζ -потенциалов в буферных системах с pH 5,7–9,3 в процессе созревания ГА (б)

Fig. 4. Average ζ -potentials of particles of hydroxyapatite intermediates measured in different media (a); change in the averaged ζ -potentials in buffer systems with pH 5.7–9.3 during hydroxyapatite maturation (b)

трис/уксусная кислота и рН среды измерения возрастал до 9,0. Помимо ионов OH^- и компонентов среды измерения, в жидкой фазе присутствовали ионы NH_4^+ , Ca^{2+} , Cl^- , причем содержание ионов Ca^{2+} и OH^- уменьшалось со временем. Показано, что в среде трис/уксусная кислота значения ζ -потенциалов составляли от +8 до +22 мВ, что в целом превышает таковые для стехиометрического ГА в среде глюконат кальция/трис (рис. 2). Сдвиг ζ -потенциалов в положительную область может быть связан с повышенной концентрацией ионов NH_4^+ у поверхности частиц ГА, что обусловлено возможностью инкорпорации NH_4^+ в решетку апатита [34]. Величина ζ -потенциала частиц промежуточных форм ГА постепенно возрастала до +20 мВ, а после 2 сут незначительно уменьшалась и на 4-е сутки достигала равновесного значения +17 мВ (рис. 4, а).

В начальный момент выдерживания осадка ГА под маточным раствором потенциалопределяющими являлись избыточные ионы Ca^{2+} , адсорбция которых на поверхности частиц фосфатов кальция более предпочтительна по отношению к адсорбции NH_4^+ . В процессе созревания содержание ионов Ca^{2+} в маточном растворе уменьшалось и на конечной стадии созревания (4–7 сут) потенциалопределяющими являлись ионы NH_4^+ .

В неиндифферентных буферных средах с рН 5,7–9,3 (рис. 4, а) значения ζ -потенциалов частиц промежуточных форм ГА при увеличении рН изменялись по тем же законам, что и в случае стехиометрического ГА (рис. 2, б). Вследствие преодоления буферной емкости и возрастания значения рН среды осаждения увеличивалось содержание ионов HPO_4^{2-} и OH^- . Изменение средних величин ζ -потенциалов (рис. 4, а) носит неявный характер, что может быть связано с непостоянным во времени составом среды. Установлено, что усредненная величина ζ -потенциалов частиц промежуточных форм ГА в буферных системах с рН 5,7–9,3 в процессе созревания смещается в отрицательную область от –19 до –27 мВ (рис. 4, б). Поскольку отношение Ca/P незначительно влияет на электрокинетические свойства апатитов, наблюдаемое увеличение абсолютных значений ζ -потенциалов частиц может быть связано с постепенным уменьшением содержания ионов Ca^{2+} в маточном растворе.

Выводы. Электрокинетические свойства гелей фосфатов кальция в различных средах свидетельствуют о способности фосфатов кальция к адсорбции катионов H^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} и анионов OH^- , CO_3^{2-} , NO_3^- , HPO_4^{2-} . Значения ζ -потенциалов ДКФД смещены на 3–9 мВ в положительную область относительно таковых для ГА, что обусловлено различной кристаллической структурой. Разница величин ζ -потенциалов частиц ТКФ и ГА незначительна (1–3 мВ) из-за их апатитовой природы. В индифферентной среде положение ИЭТ стехиометрического ГА совпадает с положением ТНЗ и составляет 7,4–7,5. Согласно полученным данным, в процессе созревания ГА абсолютные значения ζ -потенциалов частиц постепенно увеличиваются, что связано с уменьшением концентрации ионов Ca^{2+} в маточном растворе. Таким образом, электрокинетические свойства частиц фосфатов кальция в большей степени определяются их кристаллической структурой и в меньшей – Ca/P соотношением.

Благодарности. Работа выполнена при поддержке задания 1.04 ГПНИ «Химические технологии и материалы» и проекта ГКНТ № X19ИНДГ-003.

Acknowledgements. The work was supported by the SPSP “Chemical technologies and materials” (Task 1.04) and the State Committee for Science and Technology of the Republic of Belarus under the Belarus-India Joint project (grant number X19INDG-003).

Список использованных источников

1. Measurement and interpretation of electrokinetic phenomena / A. V. Delgado [et al.] // Journal of colloid and interface science. – 2007. – Vol. 309, N 2. – P. 194–224.
2. Dynamic light scattering and zeta potential of colloidal mixtures of amelogenin and hydroxyapatite in calcium and phosphate rich ionic milieus / V. Uskoković [et al.] // Archives of oral biology. – 2011. – Vol. 56, N 6. – P. 521–532. <https://doi.org/10.1016/j.archoralbio.2010.11.011>
3. Meyer, U. Principles of bone formation driven by biophysical forces in craniofacial surgery / U. Meyer, B. Kruse-Lösler, H. P. Wiesmann // British J. Oral Maxill. Surg. – 2006. – Vol. 44, N 4. – P. 289–295. <https://doi.org/10.1016/j.bjoms.2005.06.026>
4. Surface properties of biomimetic nanocrystalline apatites; applications in biomaterials / C. Rey [et al.] // Prog. Cryst. Growth Char. Mater. – 2014. – Vol. 60. – P. 63–73. <https://doi.org/10.1016/j.pcrysgrow.2014.09.005>

5. Synthesis, identification and determination of impurities in bioactive hydroxyapatite / V. K. Tsuber [et al.] // *Pharm. Chem. J.* – 2006. – Vol. 40, N 8. – P. 455–458. <https://doi.org/10.1007/s11094-006-0151-2>
6. Adaptative physico-chemistry of bio-related calcium phosphates / S. Cazalbou [et al.] // *J. Mater. Chem.* – 2004. – Vol. 14, N 14. – P. 2148–2153. <https://doi.org/10.1039/b401318b>
7. Phase transformations, ion-exchange, adsorption, and dissolution processes in aquatic fluorapatite systems / Å. Bengtsson [et al.] // *Langmuir.* – 2009. – Vol. 25, N 4. – P. 2355–2362. <https://doi.org/10.1021/la803137u>
8. Somasundaran, P. Zeta potential of apatite in aqueous solutions and its change during equilibration / P. Somasundaran // *J. Colloid Interface Sci.* – 1968. – Vol. 27, N 4. – P. 659–666. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(68\)90098-2](https://doi.org/10.1016/0021-9797(68)90098-2)
9. Uskoković, V. Dynamic light scattering based microelectrophoresis: main prospects and limitations / V. Uskoković // *J. Disp. Sci. Tech.* – 2012. – Vol. 33, N 12. – P. 1762–1786. <https://doi.org/10.1080/01932691.2011.625523>
10. Apatite enrichment by rare earth elements: a review of the effects of surface properties / C. L. Owens [et al.] // *Adv. Colloid Interface Sci.* – 2019. – Vol. 265. – P. 14–28. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2019.01.004>
11. Borisov, V. M. Method of physicochemical assessment of interaction of reagents with the surface of mineral grains in flotation / V. M. Borisov // *Khim. Prom.* – 1954. – Vol. 19. – P. 336–338.
12. Hydrothermal synthesis of hydroxyapatite nanorods in the presence of sodium citrate and its aqueous colloidal stability evaluation in neutral pH / X. Jin [et al.] // *J. Colloid Interface Sci.* – 2015. – Vol. 443. – P. 125–130. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.12.010>
13. Knowles, J. C. Characterisation of the rheological properties and zeta potential of a range of hydroxyapatite powders / J. C. Knowles, S. Callcut, G. Georgiou // *Biomaterials.* – 2000. – Vol. 21, N 13. – P. 1387–1392.
14. Isoelectric point and adsorption activity of porous g-C₃N₄ / B. Zhu [et al.] // *Appl. Surf. Sci.* – 2015. – Vol. 344. – P. 188–195. [https://doi.org/10.1016/s0142-9612\(00\)00032-6](https://doi.org/10.1016/s0142-9612(00)00032-6)
15. Synthesis, characterization and thermal behavior of apatitic tricalcium phosphate / A. Destainville [et al.] // *Mater. Chem. Phys.* – 2003. – Vol. 80, N 1. – P. 269–277. [https://doi.org/10.1016/s0254-0584\(02\)00466-2](https://doi.org/10.1016/s0254-0584(02)00466-2)
16. Preparation of bioactive mesoporous calcium phosphate granules / O. N. Musskaya [et al.] // *Inorg. Mater.* – 2018. – Vol. 54, N 2. – P. 117–124. <https://doi.org/10.1134/s0020168518020115>
17. Combes, C. Amorphous calcium phosphates: synthesis, properties and uses in biomaterials / C. Combes, C. Rey // *Acta Biomater.* – 2010. – Vol. 6, N 9. – P. 3362–3378. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2010.02.017>
18. Kokubo, T. How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity? / T. Kokubo, H. Takadama // *Biomater.* – 2006. – Vol. 27, N 15. – P. 2907–2915. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2006.01.017>
19. Koutsopoulos, S. Synthesis and characterization of hydroxyapatite crystals: a review study on the analytical methods / S. Koutsopoulos // *J. Biomed. Mater. Res.* – 2002. – Vol. 62, N 4. – P. 600–612. <https://doi.org/10.1002/jbm.10280>
20. Infra-red investigation of dicalcium phosphates / I. Petrov [et al.] // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy.* – 1967. – Vol. 23, N 10. – P. 2637–2646. [https://doi.org/10.1016/0584-8539\(67\)80155-7](https://doi.org/10.1016/0584-8539(67)80155-7)
21. Tas, A. C. Chemical processing of CaHPO₄·2H₂O: its conversion to hydroxyapatite / A. C. Tas, S. B. Bhaduri // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2004. – Vol. 87, N 12. – P. 2195–2200. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2004.tb07490.x>
22. Corrêa, T. H. A. Calcium pyrophosphate powder derived from avian eggshell waste / T. H. A. Corrêa, J. N. F. Holanda // *Cerâmica.* – 2016. – Vol. 62, N 363. – P. 278–280. <https://doi.org/10.1590/0366-69132016623631986>
23. New data on Zn₂P₂O₇ phase transformations / M. A. Petrova [et al.] // *J. Sol. State Chem.* – 1995. – Vol. 119, N 2. – P. 219–223. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(95\)80035-n](https://doi.org/10.1016/0022-4596(95)80035-n)
24. Sakae, T. Historical review of biological apatite crystallography / T. Sakae, H. Nakada, J. P. LeGeros // *J. Hard Tiss. Biol.* – 2015. – Vol. 24, N 2. – P. 111–122. <https://doi.org/10.2485/jhtb.24.111>
25. Dorozhkin, S. V. Calcium orthophosphates (CaPO₄): occurrence and properties / S. V. Dorozhkin // *Progr. Biomater.* – 2016. – Vol. 5, N 1. – P. 9–70. <https://doi.org/10.1007/s40204-015-0045-z>
26. Lide, D. R. CRC handbook of chemistry and physics: a ready-reference book of chemical and physical data / D. R. Lide – 89th ed. – Boca Raton: CRC press, 2008–2009.
27. Fahami, A. Synthesis, bioactivity and zeta potential investigations of chlorine and fluorine substituted hydroxyapatite / A. Fahami, G. W. Beal, T. Betancourt // *Mater. Sci. Eng.: C.* – 2016. – Vol. 59. – P. 78–85. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2015.10.002>
28. Hitmi, N. OH⁻ reorientability in hydroxyapatites: effect of F⁻ and Cl⁻ / N. Hitmi, C. LaCabanne, R. A. Young // *J. Phys. Chem. Sol.* – 1988. – Vol. 49, N 5. – P. 541–550. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(88\)90065-0](https://doi.org/10.1016/0022-3697(88)90065-0)
29. Durst, R. A. Tris/Tris·HCl: a standard buffer for use in the physiologic pH range / R. A. Durst, B. R. Staples // *Clin. Chem.* – 1972. – Vol. 18, N 3. – P. 206–208. <https://doi.org/10.1093/clinchem/18.3.206>
30. Bell, L. C. The point of zero charge of hydroxyapatite and fluorapatite in aqueous solutions / L. C. Bell, A. M. Posner, J. P. Quirk // *J. Colloid Interface Sci.* – 1973. – Vol. 42, N 2. – P. 250–261. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(73\)90288-9](https://doi.org/10.1016/0021-9797(73)90288-9)
31. Barros, L. A. F. Floatability of apatites and gangue minerals of an igneous phosphate ore / L. A. F. Barros, E. E. Ferreira, A. E. C. Peres // *Mineral. Eng.* – 2008. – Vol. 21, N 12–14. – P. 994–999. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2008.04.012>
32. Adsorption of Ni²⁺, Cd²⁺, PO₄³⁻ and NO₃⁻ from aqueous solutions by nanostructured microfibrillated cellulose modified with carbonated hydroxyapatite / S. Hokkanen [et al.] // *Chem. Eng. J.* – 2014. – Vol. 252. – P. 64–74. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.04.101>
33. Phosphoric acid and phosphates / K. Schrödter [et al.] // *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry.* – 2000. https://doi.org/10.1002/14356007.a19_465.pub3
34. Vignoles, M. Occurrence of nitrogenous species in precipitated B-type carbonated hydroxyapatites / M. Vignoles, G. Bonel, R. A. Young // *Calcif. Tissue Int.* – 1987. – Vol. 40, N 2. – P. 64–70. <https://doi.org/10.1007/bf02555707>

References

1. Delgado A. V., González-Caballero F., Hunter R. J., Koopal L. K., Lyklema J. Measurement and interpretation of electrokinetic phenomena. *Journal of colloid and interface science*, 2007, vol. 309, no. 2, pp. 194–224.
2. Uskoković V., Odsinada R., Djordjevic S., Habelitz S. Dynamic light scattering and zeta potential of colloidal mixtures of amelogenin and hydroxyapatite in calcium and phosphate rich ionic milieus. *Archives of oral biology*, 2011, vol. 56, no. 6, pp. 521–532. <https://doi.org/10.1016/j.archoralbio.2010.11.011>
3. Meyer U., Kruse-Lösler B., Wiesmann H. P. Principles of bone formation driven by biophysical forces in craniofacial surgery. *British Journal of Oral and Maxillofacial Surgery*, 2006, vol. 44, no. 4, pp. 289–295. <https://doi.org/10.1016/j.bjoms.2005.06.026>
4. Rey C., Combes C., Drouet C., Cazalbou S., Grossin D., Brouillet F., Sarda S. Surface properties of biomimetic nanocrystalline apatites; applications in biomaterials. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 2014, vol. 60, pp. 63–73. <https://doi.org/10.1016/j.pcrysgrow.2014.09.005>
5. Tsuber V. K., Lesnikovich L. A., Kulak A. I., Trofimova I. V., Petrov P. T., Trukhacheva T. V., Kovalenko Y. D., Krasil'nikova V. L. Synthesis, identification and determination of impurities in bioactive hydroxyapatite. *Pharmaceutical Chemistry Journal*, 2006, vol. 40, no. 8, pp. 455–458. <https://doi.org/10.1007/s11094-006-0151-2>
6. Cazalbou S., Combes C., Eichert D., Rey C. Adaptive physico-chemistry of bio-related calcium phosphates, *Journal of Materials Chemistry*, 2004, vol. 14, no. 14, pp. 2148–2153. <https://doi.org/10.1039/b401318b>
7. Bengtsson Å., Shchukarev A., Persson P., Sjöberg S. Phase transformations, ion-exchange, adsorption, and dissolution processes in aquatic fluorapatite systems. *Langmuir*, 2009, vol. 25, no. 4, pp. 2355–2362. <https://doi.org/10.1021/la803137u>
8. Somasundaran P. Zeta potential of apatite in aqueous solutions and its change during equilibration, *Journal of Colloid and Interface Science*, 1968, vol. 27, no. 4, pp. 659–666. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(68\)90098-2](https://doi.org/10.1016/0021-9797(68)90098-2)
9. Uskoković V. Dynamic light scattering based microelectrophoresis: main prospects and limitations. *Journal of dispersion science and technology*, 2012, vol. 33, no. 12, pp. 1762–1786. <https://doi.org/10.1080/01932691.2011.625523>
10. Owens C. L., Nash G. L., Hadler K., Fitzpatrick R. S., Anderson C. G., Wall F. Apatite enrichment by rare earth elements: a review of the effects of surface properties. *Advances in colloid and interface science*, 2019, vol. 265, pp. 14–28. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2019.01.004>
11. Zhu B., Xia P., Ho W. Isoelectric point and adsorption activity of porous g-C₃N₄. *Applied Surface Science*, 2015, vol. 344, pp. 188–195.
12. Borisov V. M. Method of physicochemical assessment of interaction of reagents with the surface of mineral grains in flotation. *Khimicheskaya Promyshlennost*, 1954, vol. 19, pp. 336–338.
13. Jin X., Zhuang J., Zhang Z., Guo H., Tan J. Hydrothermal synthesis of hydroxyapatite nanorods in the presence of sodium citrate and its aqueous colloidal stability evaluation in neutral pH. *Journal of colloid and interface science*, 2015, vol. 443, pp. 125–130. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.12.010>
14. Knowles J.C., Callcut S., Georgiou G. Characterisation of the rheological properties and zeta potential of a range of hydroxyapatite powders. *Biomaterials*, 2000, vol. 21, no. 13, pp. 1387–1392. [https://doi.org/10.1016/s0142-9612\(00\)00032-6](https://doi.org/10.1016/s0142-9612(00)00032-6)
15. Destainville A., Champion E., Bernache-Assollant D., Laborde D. Synthesis, characterization and thermal behavior of apatitic tricalcium phosphate. *Materials Chemistry and Physics*, 2003, vol. 80, no. 1, pp. 269–277. [https://doi.org/10.1016/s0254-0584\(02\)00466-2](https://doi.org/10.1016/s0254-0584(02)00466-2)
16. Musskaya O. N., Kulak A. I., Krut'ko V. K., Lesnikovich Yu. A., Kazbanov V. V., Zhitkova N. S. Preparation of bioactive mesoporous calcium phosphate granules. *Inorganic Materials*, 2018, vol. 54, no. 2, pp. 117–124. <https://doi.org/10.1134/s0020168518020115>
17. Combes C., Rey C. Amorphous calcium phosphates: synthesis, properties and uses in biomaterials. *Acta biomaterialia*, 2010, vol. 6, no. 9, pp. 3362–3378. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2010.02.017>
18. Kokubo T., Takadama H. How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity? *Biomaterials*, 2006, vol. 27, no. 15, pp. 2907–2915. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2006.01.017>
19. Koutsopoulos S. Synthesis and characterization of hydroxyapatite crystals: a review study on the analytical methods. *Journal of Biomedical Materials Research*, 2002, vol. 62, no. 4, pp. 600–612. <https://doi.org/10.1002/jbm.10280>
20. Petrov I., Šoptrajanov B., Fuson N., Lawson J. R. Infra-red investigation of dicalcium phosphates. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, 1967, vol. 23, no. 10, pp. 2637–2646. [https://doi.org/10.1016/0584-8539\(67\)80155-7](https://doi.org/10.1016/0584-8539(67)80155-7)
21. Tas A. C., Bhaduri S. B. Chemical processing of CaHPO₄ · 2H₂O: its conversion to hydroxyapatite. *Journal of American Ceramic Society*, 2004, vol. 87, no. 12, p. 2195–2200. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2004.tb07490.x>
22. Corrêa T. H. A., Holanda J. N. F. Calcium pyrophosphate powder derived from avian eggshell waste, *Cerâmica*, 2016, vol. 62, no. 363, pp. 278–280. <https://doi.org/10.1590/0366-69132016623631986>
23. Petrova M. A., Shitova V. I., Mikirticheva G. A., Popova V. F., Malshikov A. E. New data on Zn₂P₂O₇ phase transformations. *Journal of Solid State Chemistry*, 1995, vol. 119, no. 2, pp. 219–223. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(95\)80035-n](https://doi.org/10.1016/0022-4596(95)80035-n)
24. Sakae T., Nakada H., LeGeros J. P. Historical review of biological apatite crystallography. *Journal of Hard Tissue Biology*, 2015, vol. 24, no. 2, pp. 111–122. <https://doi.org/10.2485/jhtb.24.111>
25. Dorozhkin S. V. Calcium orthophosphates (CaPO₄): occurrence and properties. *Progress in biomaterials*, 2016, vol. 5, no. 1, pp. 9–70. <https://doi.org/10.1007/s40204-015-0045-z>
26. Lide D. R. CRC handbook of chemistry and physics: a ready-reference book of chemical and physical data, 89th ed, CRC press, 2008–2009.

27. Fahami A., Beall G. W., Betancourt T. Synthesis, bioactivity and zeta potential investigations of chlorine and fluorine substituted hydroxyapatite. *Materials Science and Engineering: C*, 2016, vol. 59, pp. 78–85. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2015.10.002>
28. Hitmi N., LaCabanne C., Young R. A. OH⁻ reorientability in hydroxyapatites: effect of F⁻ and Cl⁻. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1988, vol. 49, no. 5, pp. 541–550. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(88\)90065-0](https://doi.org/10.1016/0022-3697(88)90065-0)
29. Durst R. A., Staples B. R. Tris/Tris·HCl: a standard buffer for use in the physiologic pH range. *Clinical Chemistry*, 1972, vol. 18, no. 3, pp. 206–208. <https://doi.org/10.1093/clinchem/18.3.206>
30. Bell L. C., Posner A. M., Quirk J. P. The point of zero charge of hydroxyapatite and fluorapatite in aqueous solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1973, vol. 42, no. 2, pp. 250–261. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(73\)90288-9](https://doi.org/10.1016/0021-9797(73)90288-9)
31. Barros L. A. F., Ferreira E. E., Peres A. E. C. Floatability of apatites and gangue minerals of an igneous phosphate ore. *Minerals Engineering*, 2008, vol. 21, no. 12–14, pp. 994–999. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2008.04.012>
32. Hokkanen S., Repo E., Westholm L. J., Lou S., Sainio T., Sillanpää M. Adsorption of Ni²⁺, Cd²⁺, PO₄³⁻ and NO₃⁻ from aqueous solutions by nanostructured microfibrillated cellulose modified with carbonated hydroxyapatite. *Chemical Engineering Journal*, 2014, vol. 252, pp. 64–74. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.04.101>
33. Schrödter K., Bettermann G., Staffel T., Wahl F., Klein T., Hofmann T. Phosphoric acid and phosphates, *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*, 2000. https://doi.org/10.1002/14356007.a19_465.pub3
34. Vignoles M., Bonel G., Young R. A. Occurrence of nitrogenous species in precipitated B-type carbonated hydroxyapatites. *Calcifiedtissueinternational*, 1987, vol. 40, no. 2, pp. 64–70. <https://doi.org/10.1007/bf02555707>

Информация об авторах

Глазов Илья Евгеньевич – мл. науч. сотрудник. Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: che.glazov@mail.ru

Малаховский Павел Олегович – мл. науч. сотрудник. Научно-исследовательский институт физико-химических проблем Белорусского государственного университета (ул. Ленинградская, 14, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: pashkamusic@gmail.com

Крутько Валентина Константиновна – канд. хим. наук, доцент, зав. лаб. Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: tsuber@igic.bas-net.by

Мусская Ольга Николаевна – канд. хим. наук, доцент, ст. науч. сотрудник. Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: musskaja@igic.bas-net.by

Кулак Анатолий Иосифович – член-корреспондент, д-р хим. наук, профессор, директор Института общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: kulak@igic.bas-net.by

Information about the authors

Ilya E. Glazov – Junior Researcher. Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: che.glazov@mail.ru

Pavel O. Malakhovsky – Junior Researcher. Institute for Physical Chemical Problems of the Belarusian State University (14, Leningradskaya Str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: pashkamusic@gmail.com

Valentina K. Krut'ko – Ph. D. (Chemistry), Associate Professor, Head of the Laboratory. Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: tsuber@igic.bas-net.by

Olga N. Musskaya – Ph. D. (Chemistry), Associate Professor, Senior Researcher. Institute of General and Inorganic Chemistry, of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganova Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: musskaja@igic.bas-net.by

Anatoly I. Kulak – Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Belarus, D. Sc. (Chemistry), Professor, Director of the Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kulak@igic.bas-net.by