



УДК 544.723

## Исследование сорбции ионов свинца нанокристаллическим Са-дефицитным карбонатсодержащим гидроксиапатитом из модельных водных растворов

Доан Ван Дат, Трубицын М.А., Ле Ван Тхуан,  
Нгуен Фук Као, Гудкова Е.А.

ФГАОУ ВПО «Белгородский государственный национальный исследовательский университет»,  
Белгород

Поступила в редакцию 26.09.2014 г.

Настоящая работа посвящена изучению сорбции ионов  $Pb^{2+}$  нанокристаллическим кальций-дефицитным карбонатсодержащим гидроксиапатитом (КГАП) из водных растворов, моделирующих межтканевую жидкость при pH=5.5 (резорбция кости) и pH=7.4 (формирование кости). Установлено, что синтезированный тип КГАП обладает превосходной сорбционной способностью по отношению к ионам  $Pb^{2+}$ . Показано, что в результате сорбции ионов  $Pb^{2+}$  на КГАП образуется новая кристаллическая фаза - гидроксилпироморфит. Изучен характер изменения величины и знака дзета-потенциала образцов КГАП в зависимости от pH и степени дефицитности кальция в структуре. Сделан вывод, что сорбция ионов свинца из модельного раствора с pH 5.5 на кальций-дефицитном КГАП происходит преимущественно по механизму изоморфного замещения.

**Ключевые слова:** гидроксиапатит, кальций-дефицитный гидроксиапатит, модификация карбонат-ионами, удельная поверхность, дзета-потенциал, сорбция тяжелых металлов.

## Investigation of sorption of lead ion from simulated body fluid solution by nanocrystalline Ca-deficient carbonated hydroxyapatite

Doan Van Dat, Trubitsyn M.A., Le Van Thuan,  
Nguyen Phuc Cao, Gudkova E.A.

*Belgorod National Research University, Belgorod*

The aim of the paper was investigation of sorption process of nanocrystalline calcium-deficient carbonated hydroxyapatite (CHA) for heavy metal ions on the example of  $Pb^{2+}$ . Sorption of  $Pb^{2+}$  ions was investigated in simulated body fluid solution at pH 5.5 (bone resorption) and pH 7.4 (bone formation). The prepared samples CHA were characterized using scanning electron microscopy (SEM), method Brunauer-Emmett-Teller (BET), X-ray diffraction (XRD) and Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR). Total concentration  $Pb^{2+}$  in the clear separated supernatant was determined by inversion voltammetry method. The maximum  $Pb^{2+}$  sorption capacities of these samples CHA were determined, using a linearized Langmuir model applied to batch sorption data collected at time of 48 h. XRD and FT-IR were used to identify the materials present in the solid phase after sorption.

The synthesized CHA showed an excellent sorption capacity for  $Pb^{2+}$  ions. The maximum  $Pb^{2+}$  sorption capacities of CHA from model solution at pH 5.5 add up to 588 mg/g, from model solution at pH 7.4

add up to 1724 mg/g. Examination of solid phase after sorption indicated that a new crystalline phase of hydroxylpyromorphite was formed in the sorption process. The character of changing the significance and sign of zeta-potential of the synthesized CHA in dependence on the pH and extent of calcium deficiency in the structure CHA was also investigated. It was concluded that the mechanism of sorption of  $Pb^{2+}$  ions on CHA at pH 5.5 occurs mainly by the isomorphic substitution of  $Ca^{2+}$  ions into ions  $Pb^{2+}$ .

**Keywords:** hydroxyapatite, calcium-deficient hydroxyapatite, carbonate-modification, specific surface area, zeta potential, sorption of heavy metal ions.

## Введение

В настоящее время считают, что кальций-дефицитный карбонатсодержащий гидроксиапатит (КГАП) является кристаллохимическим аналогом минерального компонента природной кости [1, 2]. Материалы на основе КГАП широко применяются в стоматологии, реконструктивно-восстановительной костной хирургии, ортопедии [3]. В последние годы наблюдается повышенный интерес к исследованию сорбционных свойств гидроксиапатита для удаления ионов тяжелых металлов из организма [4-7]. В работе [7] установлено, что гидроксиапатит может успешно применяться для удаления ионов свинца из крови и восстановления функциональности печени и почек.

Известен ряд работ, посвященных изучению процессов поглощения ионов свинца гидроксиапатитом и рассмотрению механизмов сорбции [8-10]. Корами А. и его коллеги [11] сообщают о четырех возможных механизмах сорбции ионов свинца гидроксиапатитом из водных растворов: 1) ионообменный; 2) поверхностное комплексообразование; 3) растворение поверхностного гидроксиапатита и образование новой фазы фосфата свинца; 4) замещение ионов кальция на ионы свинца в структуре гидроксиапатита.

По нашему мнению большинство авторов при описании результатов своих экспериментов по сорбции тяжелых металлов на частицах гидроксиапатита, как правило, использовали упрощенную модель протекающих процессов, так как не применяли растворы подобные физиологическим средам человеческого организма.

Целью данной работы являлось проведение модельных исследований сорбционной активности нанокристаллического кальций-дефицитного карбонатсодержащего гидроксиапатита в отношении ионов тяжелых металлов на примере  $Pb^{2+}$ .

## Эксперимент

Суспензии нанокристаллического КГАП, отвечающего формуле  $Ca_{10-d}(HPO_4)_x(PO_4)_{6-x-y}(CO_3)_y(OH)_{2-2d+x+y}$ , готовили методом «мокрого синтеза» [12]. После высушивания при 105 °С и последующего измельчения получали образцы для проведения исследований в виде дисперсного белого порошка с удельной поверхностью от 81 до 184 м<sup>2</sup>/г, отдельные частицы которого представляли собой агрегированные нанокристаллы КГАП. Были синтезированы образцы с мольными соотношениями Ca/(P+C) - 1.50; 1.56; 1.62; 1.67. Этим образцам присвоены индексы - КГАП 1.50; КГАП 1.56; КГАП 1.62; КГАП 1.67.

Сорбцию ионов свинца на данных образцах изучали при комнатной температуре (25±2°С) с использованием 2-х модельных растворов: 1 - модельный раствор (pH=7.4) на основе цитратного буфера; 2 - ацетатный буферный раствор (pH=5.5). Модельный раствор (pH=7.4) на основе цитратного буфера играл роль модели межтканевой жидкости при формировании кости. В реальных условиях,

ионы свинца, попадающие в кровь, не находятся в свободном виде, а образуют с белками, в основном с сывороточным альбумином, комплекс с константой устойчивости  $LgK = 3.09$  [13]. В модельном растворе ионы свинца взаимодействуют с цитратными ионами, образуя комплекс с константой устойчивости  $LgK_{PbL}=4.08$  [14]. Ацетатный буферный раствор ( $pH=5.5$ ) выступал в качестве модели межтканевой жидкости человека при резорбции кости [15]. В качестве источника ионов  $Pb^{2+}$  был выбран  $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$ .

Для изучения сорбции ионов  $Pb^{2+}$  образцами КГАП в химические стаканы емкостью  $100 \text{ см}^3$ , содержащие навески  $0.1 \pm 0.001 \text{ г}$  данных образцов приливали по  $50.0 \text{ см}^3$  модельных растворов с разными концентрациями ионов  $Pb^{2+}$  (диапазон варьирования концентраций  $Pb^{2+}$   $40-4800 \text{ мг/дм}^3$ ). Согласно предварительным экспериментам для всех исследуемых концентраций  $Pb^{2+}$  время установления равновесия в системе достигалось в течение 48 часов. После 48 часов экспозиции равновесные фазы разделяли фильтрованием.

Суммарные концентрации ионов кальция и свинца ( $C_{Ca+Pb}$ ) в фильтрате определяли методом обратного комплексонометрического титрования. Для этого отбирали аликвоту фильтрата объемом  $5 \text{ см}^3$ , помещали в коническую колбу вместимостью  $250 \text{ см}^3$ , добавляли  $25 \text{ см}^3$   $2.5 \times 10^{-3} \text{ М}$  раствора Трилона Б,  $80 \text{ см}^3$  дистиллированной воды и  $5 \text{ см}^3$  концентрированного аммиака, затем оттитровали  $5 \times 10^{-3} \text{ М}$  раствором сульфата магния в присутствии индикатора эриохром черного Т до перехода окраски от синей в красную.

Концентрации ионов свинца в фильтрате определяли методом инверсионной вольтамперометрии [16]. Для проведения анализа использовали вольтамперометрический анализатор АКВ-07МК с рабочим стеклоуглеродным электродом АКУ-1 и хлорсеребряным электродом сравнения ЭВЛ-1М4 (компания Аквилон, Россия): предел обнаружения  $0.2 \text{ мг/дм}^3$ ; диапазон тока  $1000 - 5000 \text{ мА}$ ; время накопления -  $10 \text{ с}$ .

Концентрации ионов кальция в фильтрате находили расчетным путем по формуле (1):

$$C_{Ca} = C_{Ca+Pb} - C_{Pb} \quad (1)$$

Сорбционную емкость  $Q$  ( $\text{мг/г}$ ) рассчитывали по формуле (2). Строили изотерму сорбции, отложив по оси абсцисс значения равновесной концентрации  $C$  ( $\text{мг/дм}^3$ ), а по оси ординат значения  $Q$  и линеаризованную форму изотермы сорбции, отложив по оси абсцисс значения равновесной концентрации  $C$ , а по оси ординат значения  $C/Q$  ( $\text{г/дм}^3$ ). На основе линеаризованной формы изотермы сорбции (3), путем графического решения уравнения Ленгмюра, были определены максимальная сорбционная емкость  $Q_m$  ( $\text{мг/г}$ ) и константа процесса сорбции  $k$  ( $\text{дм}^3/\text{мг}$ ):

$$Q = \frac{V(C_o - C)}{m} \quad (2)$$

$$\frac{C}{Q} = \frac{1}{kQ_m} + \frac{C}{Q_m} \quad (3)$$

Микрофотографии порошков КГАП получали на растровом ионно-электронном микроскопе с автоэмиссионным источником Quanta 200 3D. Ускоряющее напряжение электронной пушки составило  $5 \text{ кВ}$ . Для исследования в растровом режиме образцы КГАП приклеивались проводящим углеродным клеем к поверхности алюминиевых столиков. Изображения получали при увеличениях  $20000 \times$ . Для регистрации изображений использовали ССD камеру с применением преобразования Хуга (Hough).

Удельную поверхность, объем и средний размер пор материалов определяли методом Брюнера-Эммета-Теллера (БЭТ) [17] на автоматизированной сорбционной установке TriStar II 3020 (Micromeritics (США)). Удельная поверхность рассчитывалась по изотерме низкотемпературной адсорбции паров азота по однотоочечному методу БЭТ в точке  $P/P_0 = 0.3189$ . Образцы были выдержаны в инертном газе азота и гелия с одновременным обеспечением нагрева образцов при температуре  $95^\circ\text{C}$ .

Определение электрокинетического потенциала частиц образцов КГАП в модельных растворах, не содержащих ионы свинца, проводили методом электрофореза [18] на анализаторе Zetasizer Nano ZS фирмы Malvern Instruments.

Фазовый состав образцов КГАП до и после сорбции ионов свинца определяли методом рентгенофазового анализа (РФА) [19]. Съемку проводили на дифрактометре Rigaku Ultima IV (Япония) с детектором D/teX Ultra. Параметры работы генератора: ускоряющее напряжение 40 кВ, ток трубки 40 мА. Параметры съемки: интервал углов  $2\Theta=5-85^\circ$ , шаг по  $2\Theta=0.02^\circ$ , скорость регистрации спектров  $3^\circ/\text{мин}$ . Качественный анализ полученных рентгенограмм и профильный анализ спектров, определение значений параметров решетки, среднего размера кристаллов и степени кристалличности выполняли с помощью программы PDXL Qualitative Analysis при использовании баз данных ICDD (PDF 2008).

Кристаллическую структуру КГАП исследовали методом ИК-Фурье спектроскопии на ИК-Фурье спектрометре Nicolet 6700 (Thermo Electron Corporation, США) с детектором МСТ-А (50 мкм). ИК-спектры поглощения образцов регистрировали в диапазоне  $400-4000\text{ см}^{-1}$  со следующими параметрами: число сканов пробы 32; разрешение 4.000; усиление 8.0; скорость зеркала 0.6329; диафрагма 100.00. Анализ полученных ИК-спектров, определение значений волновых чисел проводили с помощью программного комплекса OMNIC (версия 7.3) при использовании автофильтра и базовой коррекции.

## Обсуждение результатов

На рис. 1 представлены микрофотографии образцов КГАП с размерами частиц 1-10 мкм, полученные на сканирующем электронном микроскопе Quanta 200 3D.

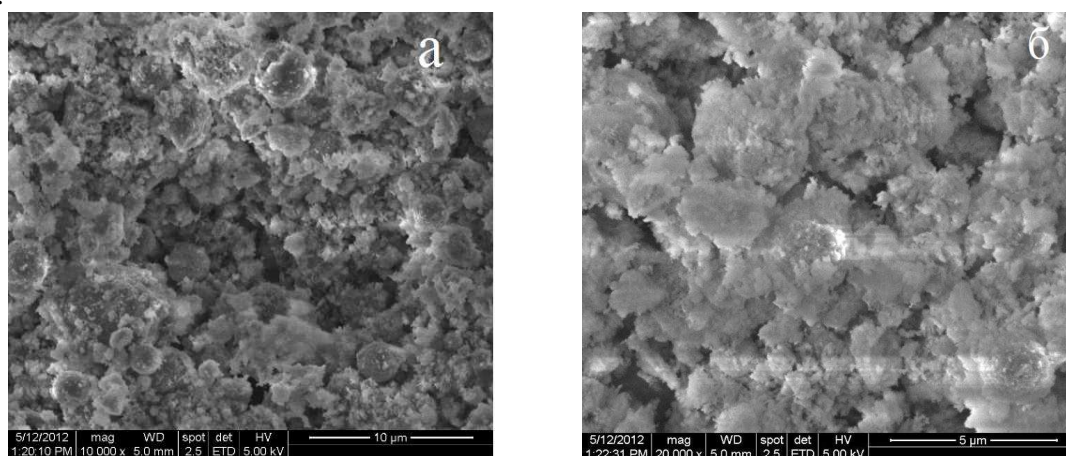


Рис. 1. Микрофотографии порошков: а) КГАП 1.50 и б) КГАП 1.67

Результаты определения удельной поверхности, объема и среднего размера пор методом БЭТ представлены в табл. 1.

Таблица 1. Физико-химические характеристики образцов КГАП

Образцы	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	Объем пор, см <sup>3</sup> /г	Средний диаметр пор, Å
КГАП 1.50	184.3	0.41	87
КГАП 1.56	174.0	0.45	104
КГАП 1.62	164.0	0.44	108
КГАП 1.67	91.0	0.50	218

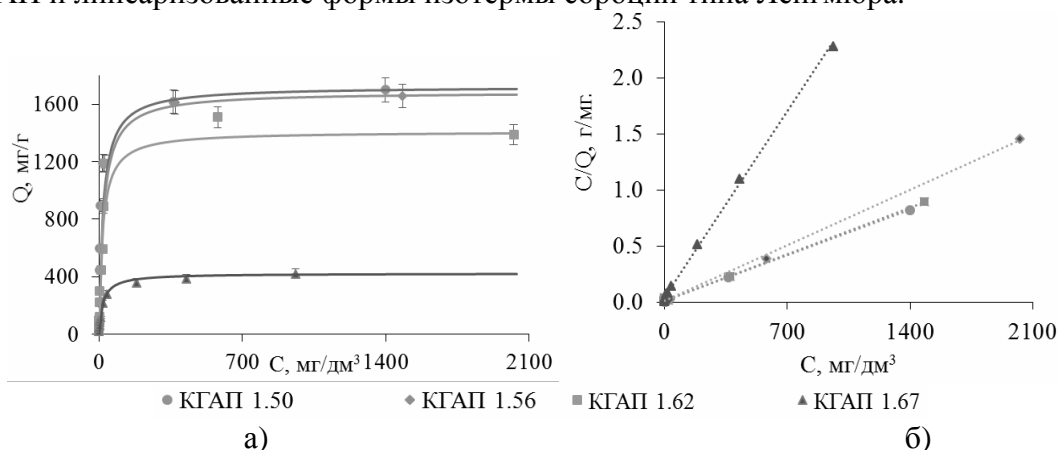
В результате проведенных экспериментов установлена тенденция увеличения удельной поверхности, уменьшения объема и среднего диаметра пор образцов по мере повышении степени дефицитности кальция в структуре КГАП. В ряду мольных отношений Ca/(P+C) от 1.67 до 1.50 удельная поверхность образцов возрастала примерно в 2 раза, а объем пор и средний диаметр пор снижались в 1.2 и 2.5 раза соответственно. Значения дзета-потенциала образцов КГАП в модельных растворах представлены в табл. 2.

Таблица 2. Дзета-потенциал образцов КГАП в модельных растворах

КГАП	Дзета-потенциал, мВ	
	pH=5.5 (ацетатный буфер)	pH=7.4 (цитратный буфер)
КГАП 1.50	+5.24	-19.9
КГАП 1.56	+6.61	-18.2
КГАП 1.62	+7.28	-16.7
КГАП 1.67	+8.35	-14.3

Из табл. 2 видно, что в модельном растворе при pH=5.5 частицы всех образцов несут положительный заряд. А в модельном растворе при pH=7.4 частицы этих же образцов обладают отрицательными зарядами. При этом по мере увеличения степени дефицитности кальция наблюдается уменьшение значений положительных зарядов и повышение значений отрицательных зарядов по модулю. Характер изменения знака дзета-потенциала частиц КГАП в модельных растворах с заданными значениями pH свидетельствует о том, что их изоэлектрические точки находятся в интервале pH 5.5-7.4.

На рис. 2, 3 представлены изотермы сорбции ионов Pb<sup>2+</sup> данными образцами КГАП и линеаризованные формы изотермы сорбции типа Ленгмюра.

Рис. 2. Изотермы сорбции ионов Pb<sup>2+</sup> (а) и линеаризованные формы изотермы сорбции типа Ленгмюра (б) при pH = 5.5

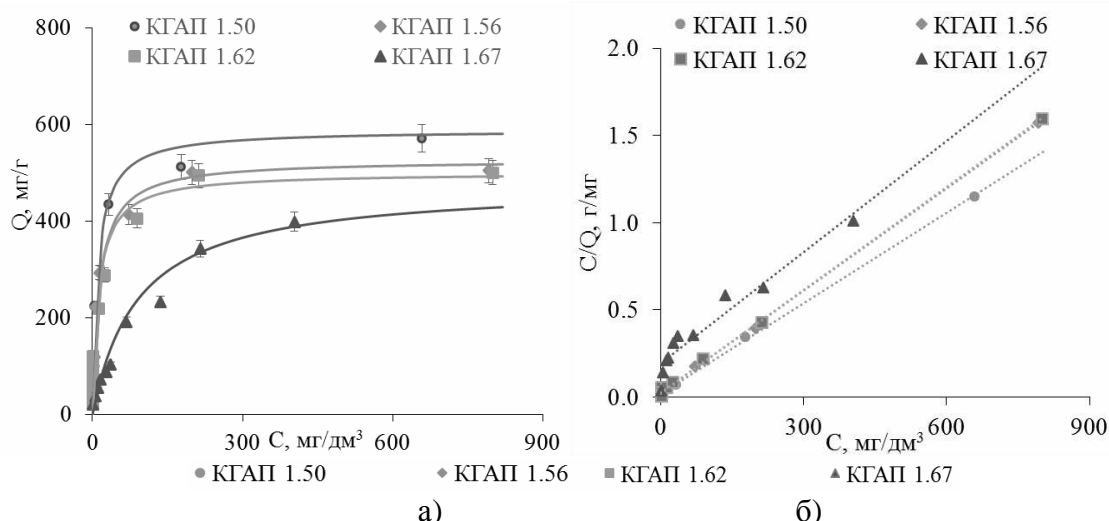


Рис. 3. Изотермы сорбции ионов  $Pb^{2+}$  (а) и линейризованные формы изотермы сорбции типа Ленгмюра (б) при  $pH=7.4$

Определенные графическим путем максимальные сорбционные емкости  $Q_m$  (мг/г) образцов КГАП в отношении ионов  $Pb^{2+}$  и константы процесса сорбции  $k$  ( $dm^3/mg$ ) с указанием величин достоверности аппроксимации представлены в табл. 3.

Таблица 3. Данные по определению максимальных сорбционных емкостей  $Q_m$  и константы процесса сорбции  $k$

	$pH=5.5$				$pH=7.4$			
	КГАП 1.50	КГАП 1.56	КГАП 1.62	КГАП 1.67	КГАП 1.50	КГАП 1.56	КГАП 1.62	КГАП 1.67
$Q_m$	$1724 \pm 69$	$1686 \pm 67$	$1410 \pm 56$	$422 \pm 17$	$588 \pm 24$	$526 \pm 21$	$500 \pm 20$	$476 \pm 19$
$k$	$4.92 \times 10^{-2}$	$4.45 \times 10^{-2}$	$5.47 \times 10^{-2}$	$5.13 \times 10^{-2}$	$9.04 \times 10^{-2}$	$7.01 \times 10^{-2}$	$7.81 \times 10^{-2}$	$1.10 \times 10^{-2}$
$R^2$	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.93

Из анализа табличных данных следует, что по мере повышения степени дефицитности кальция в структуре КГАП статические сорбционные емкости данных образцов КГАП по отношению к катионам  $Pb^{2+}$  в модельных растворах при  $pH=5.5$  и  $7.4$  последовательно увеличиваются. Однако сорбционная активность КГАП для ионов свинца в модельном растворе  $pH=7.4$  существенно меньше по сравнению с модельным раствором  $pH=5.5$ . Можно предположить, что это связано с образованием прочных комплексов цитрата свинца.

После сорбции ионов  $Pb^{2+}$  из модельного раствора  $pH=5.5$  фильтрованием проводили отделение жидкой фазы (фильтрата) от твердой фазы КГАП. В фильтрате химическими и физико-химическими методами проводили качественный и количественный анализы присутствующих ионов (см. табл.4).

Таким образом процесс сорбции сопровождается уменьшением содержания ионов  $Pb^{2+}$  и увеличением содержания ионов  $Ca^{2+}$ . В то же время в жидкой фазе после завершения сорбции не обнаружено наличие ионов  $PO_4^{3-}$  и  $CO_3^{2-}$ . По результатам определений концентраций ионов  $Pb^{2+}$  и  $Ca^{2+}$  в ходе сорбции образца КГАП 1.50 был построен график функциональной зависимости количества ионов  $Ca$  ( $n(Ca^{2+})$ , выходящих в раствор, от количества сорбируемых твердой фазой ионов свинца ( $n(Pb^{2+})$ ) (рис. 4).

Таблица 4. Результаты анализа ионов в фильтрате

	$Pb^{2+}$	$Ca^{2+}$	$PO_4^{3-}$	$CO_3^{2-}$
Метод определения	Вольтамперометрия	Обратное комплексонометрическое титрование	Качественная реакция: $PO_4^{3-} + 3NH_4^+ + 12MoO_4^{2-} + 24H^+ \leftrightarrow (NH_4)_3[PO_4(MoO_3)_{12}] \downarrow$	Качественная реакция: $Ba^{2+} + CO_3^{2-} \leftrightarrow BaCO_3 \downarrow$
Изменение содержания данных ионов по ходу сорбции *	↓	↑	Не обнаружено	Не обнаружено

\*(↓) - уменьшение концентрации ионов; (↑) – увеличение концентрации ионов.

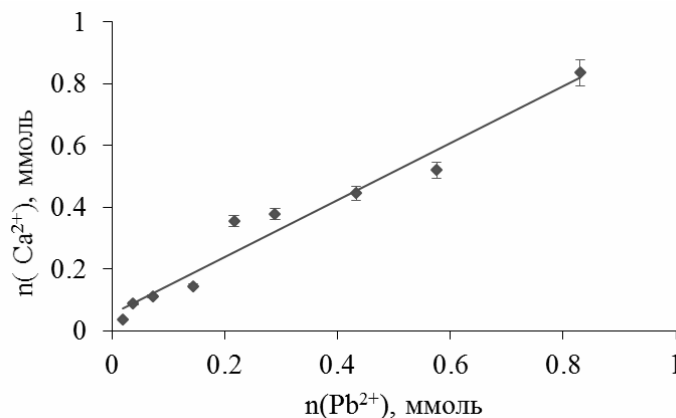


Рис. 4. График зависимости количества ионов  $Ca^{2+}$ , выходящих в раствор, от количества вещества сорбируемых ионов  $Pb^{2+}$

Выявленный характер изменения содержания ионов свинца и кальция в ходе сорбции в первом приближении позволяет предположить о наличии признаков ионообменного механизма данного процесса. Однако исходя из классического понимания ионного обмена как эквивалентного обмена противоионов в ДЭС на ионы одноименного заряда в растворе [20], в нашем случае сорбция ионов свинца кальций-дефицитным гидроксипатитом при pH 5.5 по катионообменному механизму не представляется возможной. Установлено, что поверхностный заряд (дзета-потенциал) частиц КГАП при данном pH является положительным (табл. 2), а в этом случае согласно теории может быть реализован только эквивалентный обмен анионами.

Результаты исследований твердой фазы этих же образцов КГАП методами РФА и Фурье ИК-спектроскопии до и после сорбции ионов  $Pb^{2+}$  представлены на рис. 5-6.

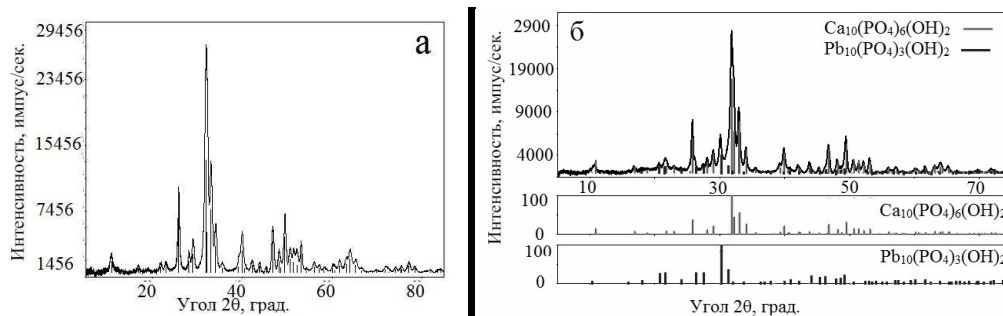


Рис. 5. Рентгенограммы КГАП а) до и б) после сорбции ионов  $Pb^{2+}$

Кристаллохимические характеристики КГАП, рассчитанные по данным РФА, приведены в табл. 5.

Таблица. 5. Кристаллохимические характеристики КГАП до и после сорбции ионов  $Pb^{2+}$

Образцы	Число фаз	Химическая формула	Параметры элементарной ячейки, Å		Средний размер кристаллов, нм	Степень кристалличности, %
			a=b	c		
КГАП 1.67 до сорбции	1	$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	9.38	6.88	17.7	92.0
КГАП 1.67 после сорбции	2	1. $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	9.39	6.88	18.6	90.0
		2. $Pb_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	9.90	7.38		

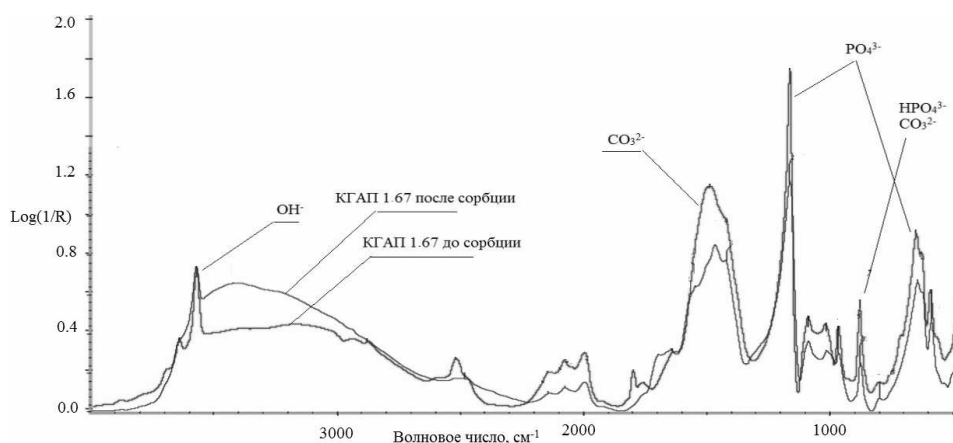


Рис. 6. ИК-спектры поглощения КГАП 1.67 до и после сорбции ионов  $Pb^{2+}$

В целом спектры твердой фазы КГАП до и после сорбции не имеют существенных отличий. Фиксируемые на этих спектрах полосы связаны с разными типами колебаний основных структурных фрагментов карбонатсодержащего гидроксиапатита - ортофосфорных группировок  $PO_4^{3-}$  ( $\nu(PO_4^{3-})$  при 599, 646, 875, 962, 1009, 1086 и 1160  $cm^{-1}$ ), карбонатных группировок  $CO_3^{2-}$  ( $\nu(CO_3^{2-})$  при 1479, 1416 и 876  $cm^{-1}$ ) и  $OH^-$  - группировок ( $\nu(OH^-)$  при 3572  $cm^{-1}$ ) [21]. Вместе с тем на ИК-спектре КГАП после сорбции ионов  $Pb^{2+}$  в диапазоне 1300-1600  $cm^{-1}$  наблюдается расширение полос, относящихся к карбонатной группе  $CO_3^{2-}$ . Это может быть связано с уменьшением степени кристалличности данного образца (табл. 5).

Из сопоставления данных, приведенных на рис. 6 и в табл. 5 следует, что на частицах КГАП в результате сорбции ионов свинца образуется новая твердая фаза - гидроксилпироморфит, имеющий кристаллохимическую структуру аналогичную гидроксиапатиту (пространственная группа  $R\bar{6}_3/m$ ). Это сопровождается увеличением параметров элементарной ячейки по осям a, b и c.

Таким образом, можно утверждать, что механизм сорбции ионов  $Pb^{2+}$  на синтезированных образцах кальций-дефицитного КГАП при pH 5.5 реализуется посредством изоморфного замещения ионов  $Ca^{2+}$  на ионы  $Pb^{2+}$ , которое наиболее вероятно происходит на поверхности КГАП. Подтверждением этому может служить также факт увеличения сорбционной емкости по мере повышения дефицита катионов кальция в апатитовой структуре, поскольку в этом случае «встраивание»



ионов свинца в вакантные узлы кристаллической решетки становится энергетически более предпочтительным. Согласно табл. 1 и 3 удельная поверхность твердой фазы в ряду образцов от КГАП 1.67 до КГАП 1.50 возрастает в 2 раза, а сорбционная емкость этих же образцов при сорбции свинца из растворов с рН 5.5 – в 4 раза.

Вместе с тем, можно предположить, что ионообменный механизм сорбции свинца нанокристаллическим гидроксиапатитом может иметь место в модельном растворе рН 7.4, но это требует проведения дополнительных исследований.

## Заключение

Методом «мокрого синтеза» были получены нанокристаллические кальций-дефицитные карбонатсодержащие гидроксиапатиты с различным мольным соотношением Са/(Р+С). Определена сорбционная способность кальций-дефицитного карбонатсодержащего гидроксиапатита в отношении катионов свинца из водных растворов, моделирующих межтканевые среды человеческого организма. Показано, что процесс сорбции ионов свинца на частицах КГАП хорошо описывается моделью Ленгмюра. Установлено, что синтезированные модифицированные гидроксиапатиты обладают превосходной сорбционной способностью по отношению к ионам  $Pb^{2+}$ ; максимальная сорбционная емкость в модельном растворе при рН=5.5 - 1724 мг ( $Pb^{2+}$ )/г (КГАП); максимальная сорбционная емкость в модельном растворе при рН=7.4 - 588 мг ( $Pb^{2+}$ )/г (КГАП). При этом по мере увеличения степени дефицитности кальция наблюдается уменьшение значений положительных зарядов и повышение значений отрицательных зарядов по модулю.

Показано, что в процессе сорбции ионов свинца образуется новая фаза - гидроксилпироморфит, имеющий кристаллохимическую структуру аналогичную гидроксиапатиту (пространственная группа  $R6_3/m$ ). На основании изложенных фактов можно предполагать, что сорбция ионов свинца из модельного раствора с рН 5.5 на кальций-дефицитном КГАП происходит преимущественно по механизму изоморфного замещения.

## Список литературы

1. Märten A., Fratzl P., Paris O. On the mineral in collagen of human crown dentine // *Biomaterials*. 2010. Vol. 31. pp. 5479-5490.
2. Vallet-Regí M., González-Calbet J.M Calcium phosphates as substitution of bone tissues // *Progress in Solid State Chemistry*. 2004. Vol. 32. pp. 1-31.
3. Suchanek W., Yoshimura M. Processing and properties of hydroxyapatite-based biomaterials for use as hard tissue replacement implants // *Journal of Materials Research*. 1998. Vol. 13. No 1. pp. 94-117.
4. Moayyeri N., Saeb K., Biazar E. Removal of heavy metals (lead, cadmium, zinc, nickel and iron) from water by bio-ceramic absorbers of hydroxyapatite microparticles // *Journal of Marine Science and Engineering*. 2013. Vol. 3. No 1. pp. 13-16.
5. Donga L., Zhu Z., Qiu Y. et al. Removal of lead from aqueous solution by hydroxyapatite magnetite composite adsorbent // *Chemical Engineering Journal*. 2010. Vol. 165. pp. 827-834.
6. Corami A., Mignardi S., Ferrini V. Copper and zinc decontamination from single- and binary-metal solutions using hydroxyapatite // *Journal of Hazardous Materials*. 2007. Vol.146. pp.164-170.
7. Abdel-Gawad E.I., Awwad S.A. In-vivo and in-vitro prediction of the efficiency of Nano-Synthesized Material in Removal of Lead Nitrate Toxicity // *Journal of American Science*. 2011. Vol. 7. No 1. pp. 105-119.

8. Takeuchi Y., Susuki T., Arai H. A study of equilibrium and mass transfer in processes for removal of heavy metal ions by hydroxyapatite // *Journal of Chemical Engineering of Japan*. 1998. Vol. 21. No 1, pp. 98-100.
9. Mavropoulos E., Rossi A.M., Costa A.M. et al. Studies on the mechanisms of lead immobilization by hydroxyapatite // *Environmental Science and Technology*. 2002. Vol. 36. pp. 1625-1629.
10. Ma Q.Y., Traina S.J., Logan T.J. et al. In situ lead immobilization by apatite // *Environmental Science and Technology*. 1993. Vol. 27. pp. 1803-1810.
11. Corami A., Mignardi S., Ferrini V. Cadmium removal from single- and multi-metal (Cd+Pb+Zn+Cu) solutions by sorption on hydroxyapatite // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2008. Vol. 317. pp. 402-408.
12. Trubitsyn M.A., Gabruk N.G., Le V.T. et al. The Comparative Characteristic of Physical, Chemical and Bioactive Properties of the Synthesized Hydroxyapatites // *Global Journal of Pharmacology*. 2013. Vol. 7. № 3. pp. 342-347.
13. Masakazu N., Koudai N., Kenji A. Removal of Lead from Contaminated Soils with Chelating Agents // *Materials Transactions*. 2008. Vol. 49. No10. pp. 2377-2382.
14. Belatik A., Hotchandani S., Carpentier R. et al. Locating the binding sites of Pb(II) ion with human and bovine serum albumins // *PLoS ONE*. 2012. Vol. 7. No 5. p. 36723.
15. Сафронова Т.В., Путляев В.И. Медицинское неорганическое материаловедение в России: кальцийфосфатные материалы // *Наносистемы: физика, химия, математика*. 2013. Т. 4. Вып. 1. С. 24-47.
16. Шрайбман Г.Н., Серебренникова Н.В., Халфина П.Д., и др. Вольтамперометрические методы анализа. Кемерово: КемГУ. 2004. 31 с.
17. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. Москва. Химия. 1984. 592 с.
18. Михеева Е.В., Пикула Н.П. Определение электрокинетического потенциала методом электрофореза. Томск. ТПУ. 2009. 16 с.
19. Горелик С.С., Скаков Ю.А., Расторгуев Л.Н. Рентгенографический и электронно-оптический анализ. Москва, МИСИС. 2002. 360 с.
20. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. Ленинград. Химия. 1984. 368 с.
21. Киселева Д.В. Особенности структуры неорганической компоненты ископаемых и современных костных остатков по данным Ик-спектроскопии и микроскопии // *Ежегодник 2008. ИГГ УрО РАН*. 2009. Вып. 156. С. 312-317.

## References

1. Märten A., Fratzi P., Paris O., Zaslansky P. On the mineral in collagen of human crown dentine, *Biomaterials*, 2010, Vol. 31, pp. 5479-5490.
2. Vallet-Regí M., González-Calbet J.M Calcium phosphates as substitution of bone tissues, *Progress in Solid State Chemistry*, 2004, Vol. 32, pp. 1-31.
3. Suchanek W., Yoshimura M Processing and properties of hydroxyapatite-based biomaterials for use as hard tissue replacement implants, *Journal of Materials Research*, 1998, Vol. 13, no 1, pp. 94-117.
4. Moayyeri N., Saeb K., Biazar E. Removal of heavy metals (lead, cadmium, zinc, nickel and iron) from water by bio-ceramic absorbers of hydroxyapatite microparticles, *Journal of Marine Science and Engineering*, 2013, Vol. 3, no 1, pp. 13-16.
5. Donga L., Zhu Z., Qiu Y. et al. Removal of lead from aqueous solution by hydroxyapatite magnetite composite adsorbent, *Chemical Engineering Journal*, 2010, Vol. 165, pp. 827-834.
6. Corami A., Mignardi S., Ferrini V. Copper and zinc decontamination from single- and binary-metal solutions using hydroxyapatite, *Journal of Hazardous Materials*, 2007, vol. 146, pp.164-170.
7. Abdel-Gawad E.I., Awwad S.A. In-vivo and in-vitro prediction of the efficiency of Nano-Synthesized Material in Removal of Lead Nitrate Toxicity, *Journal of American Science*, 2011, Vol. 7, No 1, pp. 105-119.

8. Takeuchi Y., Susuki T., Arai H. A study of equilibrium and mass transfer in processes for removal of heavy metal ions by hydroxyapatite, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 1998, Vol. 21, No 1, pp. 98-100.
9. Mavropoulos E., Rossi A.M., Costa A.M. et al. Studies on the mechanisms of lead immobilization by hydroxyapatite, *Environmental Science and Technology*, 2002, Vol. 36, pp. 1625-1629.
10. Ma Q.Y., Traina S.J., Logan T.J. et al. In situ lead immobilization by apatite, *Environmental Science and Technology*, 1993, Vol. 27, pp. 1803-1810.
11. Corami A., Mignardi S., Ferrini V. Cadmium removal from single- and multi-metal (Cd+Pb+Zn+Cu) solutions by sorption on hydroxyapatite // *Journal of Colloid and Interface Science*, 2008, vol. 317, pp. 402-408.
12. Trubitsyn M.A., Gabruk N.G., Le V.T. et al. The Comparative Characteristic of Physical, Chemical and Bioactive Properties of the Synthesized Hydroxyapatites, *Global Journal of Pharmacology*, 2013, Vol. 7, No 3, pp. 342-347.
13. Masakazu N., Koudai N., Kenji A. Removal of Lead from Contaminated Soils with Chelating Agents *Materials Transactions*, 2008, Vol. 49, No 10, pp. 2377-2382.
14. Belatik A., Hotchandani S., Carpentier R. et al. Locating the binding sites of Pb(II) ion with human and bovine serum albumins, *PLoS ONE*, 2012, Vol. 7, No 5, pp. 36723. DOI: 10.1371/journal.pone.0036723 available at <http://journals.plos.org/>.
15. Safronova T.V., Putlyayev V.I. Meditsinskoe neorganicheskoe materialovedenie v Rossii: kal'tsiifosfatnye materialy, *Nanosistemy: fizika, khimiya, matematika*, 2013, Vol. 4, No 1, pp. 24-47.
16. Shraibman G.N., Serebrennikova N.V., Khalfina P.D. et al. Vol'tamperometricheskie metody analiza. Kemerovo, KemGU Publ., 2004, 31 p.
17. Kel'tsev N.V. Osnovy adsorbtsionnoi tekhniki. Moskva, Khimiya Publ., 1984, 592 p.
18. Mikheeva E.V., Pikula N.P. Opredelenie elektrokineticheskogo potentsiala metodom elektroforeza. Tomsk, TPU Publ., 2009, 16 p.
19. Gorelik S.S., Skakov Yu.A., Rastorguev L.N. Rentgenograficheskii i elektronno-opticheskii analiz. Moskva, MISIS Publ., 2002, 360 p.
20. Fridrikhsberg D.A. Kurs kolloidnoi khimii. Leningrad, Khimiya Publ., 1984, 368 p.
21. Kiseleva D.V. . Osobennosti struktury neorganicheskoi komponenty iskopaemykh i sovremennykh kostnykh ostatkov po dannym ik-spektroskopii i mikroskopii, *Ezhegodnik 2008 IGG UrO RAN*, 2009, No 156, pp. 312-317.

**Доан Ван Дат** - аспирант биолого-химического факультета, Белгородский государственный национальный исследовательский университет НИУ «БелГУ», Белгород

**Трубицын Михаил Александрович** - к.т.н., доцент кафедры общей химии, Белгородский государственный национальный исследовательский университет НИУ «БелГУ», Белгород

**Ле Ван Тхуан** - аспирант биолого-химического факультета, Белгородский государственный национальный исследовательский университет НИУ «БелГУ», Белгород

**Нгуен Фук Као** - студент биолого-химического факультета, Белгородский государственный национальный исследовательский университет НИУ «БелГУ», Белгород

**Гудкова Елена Анатольевна** - к.х.н., старший преподаватель кафедры общей химии, Белгородский государственный национальный исследовательский университет НИУ «БелГУ», Белгород

**Doan Van Dat** - the postgraduate student of biology-chemical faculty, Belgorod National Research University, Belgorod, e-mail: [datbelgo@mail.ru](mailto:datbelgo@mail.ru)

**Troubitsyn Michail A.** - Cand. Sci., (Technology), associate professor, Department of General Chemistry, Belgorod National Research University, Belgorod

**Le Van Thuan** - the postgraduate student of biology-chemical faculty, Belgorod National Research University, Belgorod

**Nguyen Phuc Cao** - the student of biology-chemical faculty, Belgorod National Research University, Belgorod

**Gudkova Elena A.** - Cand. Sci., (Chemistry), senior lecturer, Department of General Chemistry, Belgorod National Research University, Belgorod