

location of the absorption stripe of constrained in complexes with iodine determined of enthalpy intermolecular bonding.

1. Пономаренко С.П., Боровиков Ю.Я., Сивачек Т.Е., Маковецкий В.П. // Журн. общ. химии. -2004. -**74**, вып. 12. -С. 2048—2055.
2. Пономаренко С.П., Боровиков Ю.Я., Сивачек Т.Е., Вовк Д.Н. // Там же. -2005. -**75**, вып. 2. -С. 205—210.
3. Сергеев Г.Б. // Журн. Всесоюз. хим. общ-ва. -1974. -**19**, № 3. -С. 285—294.
4. Пономаренко С.П. Регуляторы роста растений. - Киев: Изд-во СП Интертехнодрок, 2003.
5. Гурьянова Е.Н., Гольдштейн И.П., Ромм И.П. Донорно-акцепторная связь. -М.: Химия, 1973.
6. Popov A.I., Swenson R.F. // J. Amer. Chem. Soc. -1955. -**77**, № 7. -Р. 3724—3726.
7. Справочник химика / Под ред. Б.Н. Никольского. -Л.: Химия, 1967. -Т. 4.
8. Ham J. // J. Amer. Chem. Soc. -1954. -**76**, № 15. -Р. 3875—3880.
9. Mc. Kinney W.J., Popov A.J. // Ibid. -1969. -**91**, № 19. -Р. 5215—5218.
10. Bhaskar K.R., Singh S. // Spectrochim. acta. -1967. -**23A**, № 4. -Р. 1155—1159.
11. Reid C., Mulliken R.S. // J. Amer. Chem. Soc. -1954. -**76**, № 15. -Р. 3869—3874.
12. Николис Г., Пригожин И. Самоорганизация в неравновесных системах. -М.: Наука, 1985.
13. Эпштейн Л.М., Иогансен А.В. // Усп. химии. -1990. -**59**, вып. 2. -С. 229—257.
14. Боровиков Ю.Я. // Укр. хим. журн. -1991. -**57**, № 1. -С. 15—18.
15. Kleinberg J., Colton E., Sattizahn J., Vander Werf C.N. // J. Amer. Chem. Soc. -1953. -**75**, № 2. -Р. 442—445.
16. Bertrand G.L., Burchfield T.E. // Anal. Calorim. -1974. -**3**. -Р. 283—292.
17. Цветков В.Г. // Журн. общ. химии. -1980. -**50**, вып. 2. -С. 258—262.

Институт биоорганической химии и нефтехимии
НАН Украины, Киев

Поступила 14.09.2004

УДК 541.183

А.А. Ключко, В.Н. Барвинченко, В.В. Туров

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ ИММУНОГЛОБУЛИН—ВОДА—КРЕМНЕЗЕМ

Методами адсорбции из водных растворов и ^1H ЯМР-спектроскопии в условиях вымораживания жидкой фазы изучены супрамолекулярные взаимодействия в системе иммуноглобулин—вода—кремнезем. Изо-термы адсорбции имеют ленгмюровский тип, а максимальная величина сорбции в изоэлектрической точке (рН 6.6) равна 120 мг/г. Построена карта молекулярных взаимодействий в этой системе; установлено отсутствие коагуляции.

Важной задачей иммунологии в настоящее время является разработка новых способов активирования иммунной системы с помощью искусственных антигенов или вакцин, а также создание новых методов контроля за концентрацией и активностью антигенов (антител) в биологических жидкостях [1]. Антитела представляют собой белковые молекулы — иммуноглобулины (Ig). Они, как и другие белки крови, необратимо сорбируются на частицах высокодисперсного кремнезема (ВДК) [2]. Структурные особенности и свойства Ig детально описаны во многих статьях и монографиях [3—6]. Молекулы Ig имеют молекулярную массу около 160000. Они содержат по две идентичные тяжелые и две легкие полипептидные цепи, соединенные вместе дисульфидными

связями и межмолекулярными силами. Общая длина молекулы Ig составляет 230 Å, а средний поперечный размер — 50 Å.

Одним из перспективных способов извлечения антигенов из биологических жидкостей может стать использование иммуносорбентов, специфичных к определенным типам антител или антигенов. Такие адсорбенты могут быть созданы путем адсорбционного модифицирования высокодисперсного кремнезема, на поверхности которого необратимо сорбируются молекулы Ig, комплиментарные выбранному типу антигенов. Взаимодействия антиген—антитело обычно происходят в сложных биологических растворах, в которых биополимеры связывают большое количество воды [7] и для осуществления контакта ме-

© А.А. Ключко, В.Н. Барвинченко, В.В. Туров, 2006

жду молекулами Ig и антигена (или частицами ВДК) должна произойти значительная перестройка гидратных слоев всех присутствующих в системе частиц. Поэтому в процессе разработки иммуносорбентов должны быть тщательно изучены самоассоциация белковых молекул, их взаимодействия с растворителем и ВДК, а также влияние на эти взаимодействия концентрации ингредиентов и pH среды.

Наиболее информативными методами исследования молекулярных взаимодействий в водных средах, содержащих твердые частицы и белковые молекулы, являются адсорбция из водных растворов [8, 9] и метод ^1H ЯМР-спектроскопии в условиях вымораживания жидкой фазы [10–13]. Их сочетание дает возможность не только измерить величину адсорбции белковых молекул на поверхности ВДК, но и определить, как в процессе взаимодействия изменяются гидратная оболочка и межфазная энергия на границах всех участвующих во взаимодействии частиц.

В работе использовали аэросил марки А-300 (Калуш, Украина) с удельной поверхностью 320 м²/г, 10 %-й раствор иммуноглобулина человека производства Биофарма (Киев, Украина). Фракция Ig составляет 97 % от общего количества белка, который содержит: полимеров — 3 %, димеров и мономеров — 92 %, фрагментов — 5 %. На иммунофореграмме изученного Ig наблюдается интенсивная дуга преципитации IgG и 4 дополнительных дуги, которые соответствуют IgA, IgM, IgD и IgE.

Растворы Ig необходимой концентрации получали разбавлением стандартного 10 %-го раствора Ig водой или буферным раствором с pH 4.8–8.0 [14]. Концентрацию Ig определяли спектрофотометрически (Spesord M-40) при длине волны 278 нм или по биуретовой реакции [15]. Кислотность растворов измеряли на pH-метре ЭВ-74 со стеклянным электродом. Необходимое значение pH растворов устанавливали с помощью подходящих количеств растворов HCl, KOH или буфера.

Адсорбцию Ig из разбавленных растворов (0.015–0.15 %) на поверхности SiO₂ изучали в статистических условиях при температуре 20 ± 1 °С. Отношение массы сорбента к массе раствора Ig во всех случаях составляло 1:200 (0.1 г адсорбента и 20 мл раствора Ig). Для достижения адсорбционного равновесия систему инкубировали при комнатной температуре в течение 1.5 ч, а потом центрифугировали 15 мин при скорости 8000 об/мин. Величину адсорбции (*A*, мг/г) Ig на

поверхности ВДК определяли по формуле:

$$A = (C_0 - C_p)V/m,$$

где C_0 и C_p — исходная и равновесная (после сорбции) концентрации Ig в растворе; V — объем раствора; m — масса сорбента.

Десорбцию Ig с поверхности SiO₂ определяли при условии постоянного соотношения масс (1:200) адсорбента с известным количеством сорбированного Ig и растворителя. В качестве растворителя использовали водные растворы с теми же значениями pH, при которых проводилась адсорбция. При изучении десорбции систему инкубировали при комнатной температуре в течение 1.5 ч, а потом центрифугировали 15 мин при скорости 8000 об/мин и определяли концентрацию Ig в надосадочной жидкости.

Спектры ЯМР снимали на ЯМР-спектрометре высокого разрешения Bruker WP-100 SY с рабочей частотой 100 МГц и полосой пропускания 50 кГц. Температуру регулировали с точностью ± 1 °С, используя термодатчик Bruker VT-1000. Интенсивности сигналов определяли с точностью ± 10 %. Для предотвращения переохлаждения суспензий концентрацию незамерзающей воды измеряли при нагревании суспензий, предварительно охлажденных до температуры 210 К.

Параметры слоев межфазной воды определялись методом послойного вымораживания жидкой фазы с ЯМР-регистрацией сигнала незамерзающей воды, подробно описанным в ряде публикаций [10–13]. Метод основан на том, что при отсутствии в растворе низкомолекулярных веществ условием заморзания воды на межфазной границе адсорбент (биополимер)—вода является равенство свободных энергий молекул адсорбированной воды и льда. Межфазная вода замораживается при $T < 273$ К. При этом понижение температуры заморзания межфазной воды ($273 - T$) определяется уменьшением свободной энергии воды, вызванным адсорбционными взаимодействиями. Тогда уменьшение свободной энергии воды равно уменьшению с температурой свободной энергии льда ($\Delta G = G_0 - G$, где G_0 — свободная энергия льда при $T = 273$ К). Термодинамические функции льда табулированы с высокой точностью в широком диапазоне температур [16]. При этом установлено, что свободная энергия льда с понижением температуры изменяется по линейному закону:

$$-G = 0.036 \cdot (273 - T).$$

Если определить межфазную энергию систе-

мы дисперсная фаза—вода (γ_S) как суммарное понижение свободной энергии системы, обусловленное присутствием границы раздела фаз, то она может быть рассчитана как площадь, ограниченная кривой зависимости $\Delta G(C_{H_2O})$:

$$\gamma_S = k \cdot \int_0^{C_{H_2O}^{\max}} \Delta G dC_{H_2O}.$$

В этом выражении $C_{H_2O}^{\max}$ — толщина слоя незамерзающей воды при $T \rightarrow 273$ К, а k — размерный коэффициент. В случае, когда поверхность границы раздела фаз известна, а межчастичные взаимодействия незначительны, величина γ_S равна поверхностной энергии. В этом случае $k = 55.6/S$ (где S — удельная поверхность дисперсной фазы). Для биомакромолекул поверхность границы раздела фаз неизвестна, поэтому величину γ_S относят к единице массы дисперсной фазы и измеряют в Дж/г. При этом константа $k = 18^{-1}$. Следует отметить, что величина γ_S определена в изобарическом процессе замораживания—оттаивания, поэтому приходится пренебрегать ее зависимостью от температуры. Тем не менее, сопоставление межфазных энергий γ_S и теплот смачивания, измеренных методом микрокалориметрии, для ряда модифицированных кремнезёмов показали практически полное совпадение измеряемых величин [13]. Погрешность в измерении величины γ_S определяется точностью интегрирования. Обычно она не превышает 15 %.

По зависимостям $\Delta G(C_{H_2O})$ могут быть рассчитаны толщины слоев сильно- и слабосвязанной воды. При этом под слабосвязанной водой понимают ту часть незамерзающей воды, свобод-

ная энергия которой лишь немного понижена адсорбционными взаимодействиями с поверхностью адсорбентов или биополимеров. Она замерзает при температуре, близкой к 273 К. Напротив, сильносвязанная вода может не замерзнуть даже при значительном охлаждении системы [11]. Толщины слоев каждого типа воды ($C_{H_2O}^s$ и $C_{H_2O}^w$ для сильно- и слабосвязанной воды) и соответствующие им максимальные величины понижения свободной энергии воды (ΔG^s и ΔG^w) могут быть получены экстраполяцией соответствующих участков зависимостей к осям абсцисс и ординат.

На рис. 1 представлена зависимость величины адсорбции Ig ($C_0 = 0.075$ % мас.) от pH раствора. Зависимость имеет колоколообразную форму с максимумом в области изоэлектрической точки (ИЭТ) (для Ig ИЭТ отвечает pH 6.6 [17]) и является типичной для систем, в которых взаимодействие белка с поверхностью кремнезема происходит, главным образом, за счет электростатических сил. Аналогичный вид зависимости A (pH) наблюдается и для других белков крови [18].

Появление отрицательных зарядов на молекулах Ig при значениях $pH > pH_{ИЭТ}$ приводит к понижению адсорбции в результате электростатического отталкивания одноименно заряженных молекул белка и частиц кремнезема. Если $pH < pH_{ИЭТ}$, адсорбция также уменьшается. Вероятным объяснением может служить либо уменьшение концентрации электронодонорных центров на положительно заряженных молекулах белка, которые способны образовывать водородносвязанные комплексы с поверхностными гидроксильными группами, либо уменьшение конформационной подвижности молекул Ig.

На рис. 2, а приведены изотермы адсорбции Ig из водных растворов на поверхности ВДК. Они имеют лэнгмюровскую форму и позволяют определить величину предельной адсорбции Ig, которая при pH 6.6 равна 120, а при pH 7.4 — 105 мг/г. Для белковых молекул изотермы адсорбции и десорбции обычно не совпадают из-за затрудненности последнего процесса в силу многоточечного связывания белковых молекул с поверхностью. Десорбция Ig практически не происходит, если осуществлять ее при тех же условиях, при которых проводилась адсорбция. На рис. 2, б представлена зависимость концентрации десорбированного Ig в растворе от его исходной концентрации на поверхности кремнезема при pH 2. Как видно из рисунка, с увеличением количества адсорбированного Ig монотонно возрастает и количество десорбированного белка. Од-

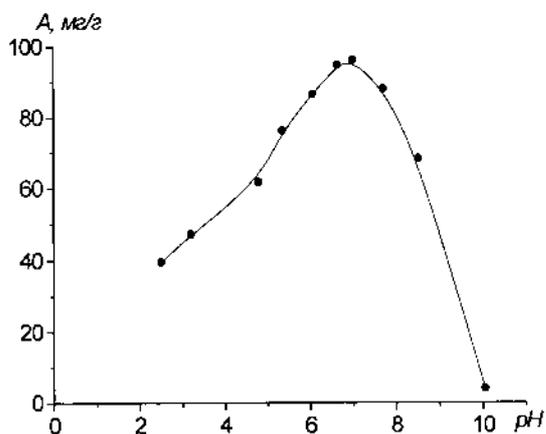


Рис 1. Зависимость адсорбции иммуноглобулина ($C_0 = 0.075$ % мас.) от pH раствора.

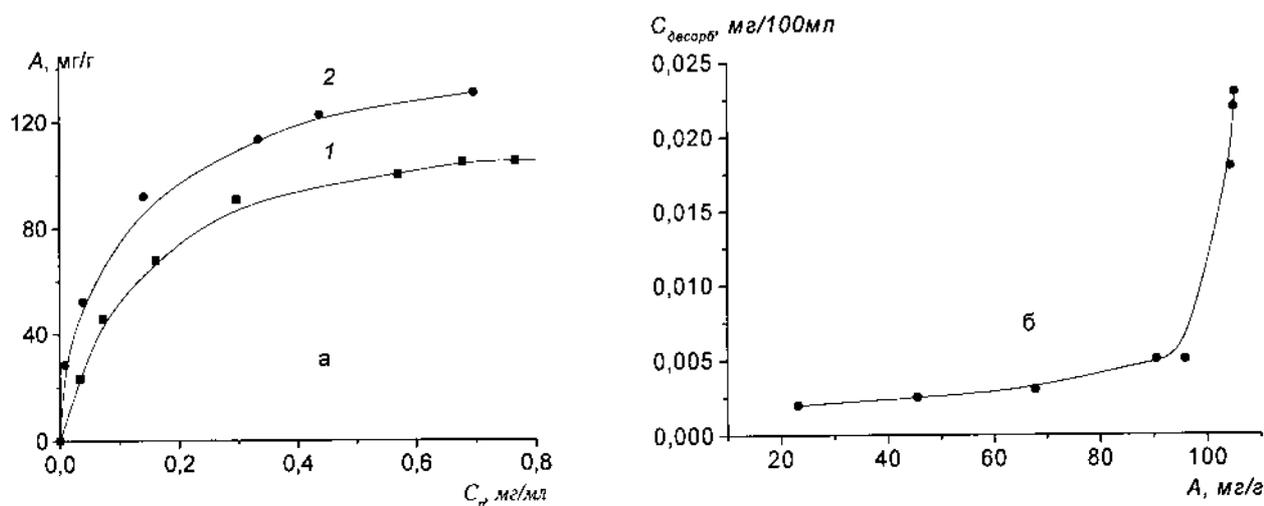


Рис. 2, а — изотермы адсорбции иммуноглобулина при рН 7.4 (1) и 6.6 (2); б — зависимость концентрации десорбированного иммуноглобулина в растворе от его исходной концентрации на поверхности кремнезема при рН 2.

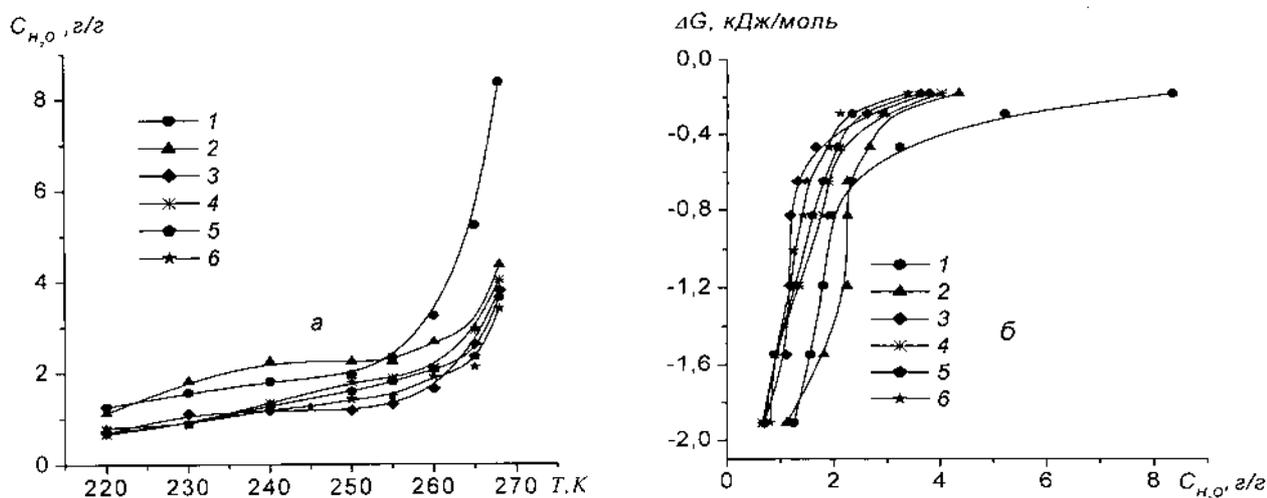


Рис. 3. Температурные зависимости концентрации незамерзающей воды (а) и рассчитанные на их основе зависимости изменения энергии Гиббса от концентрации незамерзающей воды для растворов иммуноглобулина (б): 1 — 1; 2 — 1.65; 3 — 3.3; 4 — 5; 5 — 6.5; 6 — 10 % Ig.

нако величина десорбции не превышает $0.2 \cdot 10^{-4}$ % мас. Таким образом, даже при таком сдвиге рН десорбция Ig с поверхности кремнезема невелика.

На рис. 3 приведены температурные зависимости концентрации незамерзающей воды для растворов Ig разных концентраций (рН 6.6) и рассчитанные на их основе зависимости изменения энергии Гиббса от концентрации незамерзающей воды. Характеристики слоев связанной воды приведены в таблице.

Из таблицы видно, что в водной среде молекулы Ig окружены толстым слоем связанной воды, толщина которого в разбавленных растворах увеличивается с уменьшением концентрации бел-

ковых молекул, а при концентрации Ig > 3.3 % мас., остается практически постоянной.

Изменение концентрации незамерзающей воды происходит преимущественно за счет слабосвязанной воды. Рост величины межфазной энергии с уменьшением концентрации Ig свидетельствует о сильной ассоциированности белковых молекул. В разбавленных растворах, когда вероятность образования комплексов белок-белок мала, гидратная оболочка белковых молекул не деформирована и имеет максимальную толщину. Соответственно для такого раствора регистрируется наибольшая величина межфазной энергии. Для образования белковых ассоциатов из зоны межчас-

Характеристики слоев связанной воды в растворах Ig, суспензиях кремнезема А-300 и растворах Ig с добавками кремнезема

Система	γ_S , Дж/г	$C_{H_2O}^S$	$C_{H_2O}^W$	$-\Delta G^S$	$-\Delta G^W$
		г/г		кДж/моль	
1 % мас. Ig	352	2.1	9.9	3.0	0.7
3.3 % мас. Ig	187	1.7	3.8	2.4	0.7
5 % мас. Ig	203	2.0	5.0	2.5	0.7
10 % мас. Ig	205	1.7	5.3	2.9	0.5
4.7 % мас. SiO ₂	106	0.7	2.5	2.4	1.0
7 % мас. SiO ₂	59	0.6	1.6	2.6	0.5
9 % мас. SiO ₂	27	0.25	1.0	2.2	0.6
3.3 % мас. SiO ₂	162	1.8	6.2	3.0	0.5
+ 2.2 % мас. Ig					
3.3 % мас. SiO ₂	149	1.1	6.9	3.0	0.5
+ 1 % мас. Ig					
2.5 % мас. SiO ₂	115	0.8	5.2	4.0	0.4
+ 2.7 % мас. Ig					
2.5 % мас. SiO ₂	200	0.8	6.2	4.8	0.3
+ 1.2 % мас. Ig					
0.25 % мас. SiO ₂	45	0.5	2.5	3.0	0.25
+ 4.8 % мас. Ig					
0.5 % мас. SiO ₂	107	0.75	4.25	2.2	0.3
+ 5.3 % мас. Ig					

тичного контакта должна вытесняться та часть связанной воды, которая находилась в полости между взаимодействующими молекулами. При этом изменение межфазной энергии системы белок—вода должно компенсироваться изменением свободной энергии в результате взаимодействия белок—белок. Тогда свободную энергию взаимодействия белковых молекул можно оценить как изменение межфазной энергии, которое происходит при концентрировании раствора. В водном растворе Ig межфазная энергия изменяется на 169 Дж/г при изменении концентрации раствора от 1 до 3.3 % мас.. Постоянство межфазной энергии в широком диапазоне изменения концентрации Ig может быть связано с тем, что в водной среде преимущественно образуются полиассоциаты, содержащие фиксированное число молекул Ig и слабо взаимодействующие между собой. С ростом концентрации Ig концентрация белковых агрегатов возрастает, а количество входящих в них молекул Ig остается постоянным.

Введение в раствор белка частиц ВДК приводит к значительному понижению межфазной энергии системы, которое особенно заметно при малой концентрации Ig (рис. 4, таблица). На рис.

5 представлена зависимость межфазной энергии от концентрации компонентов в системе Ig—H₂O—SiO₂. На рисунке можно выделить три участка. Если $C_{ВДК}=0$, то зависимость $\gamma_S(C_0)$ представляет собой изменение межфазной энергии в результате самоассоциации белковых молекул. В случае $C_0=0$ зависимость $\gamma_S(C_{ВДК})$ описывает изменение межфазной энергии в результате межчастичных взаимодействий. Если концентрации обеих составляющих дисперсной фазы имеют ненулевые значения, то зависимость $\gamma_S(C_0, C_{ВДК})$ определяется процессами адсорбции или коагуляции. Учитывая ленгмюровский вид изотерм адсорб-

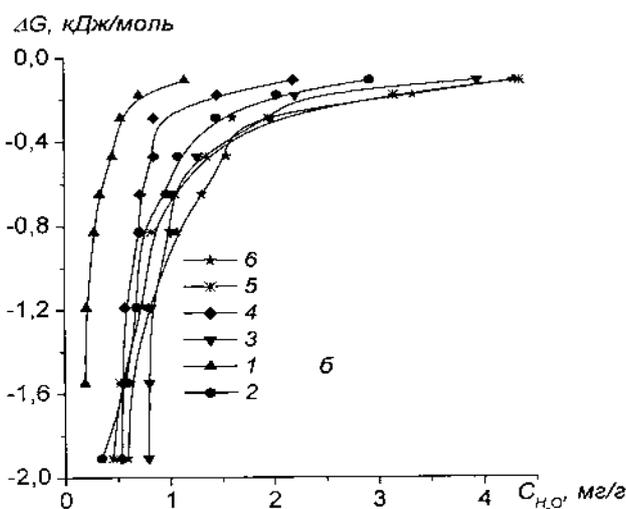
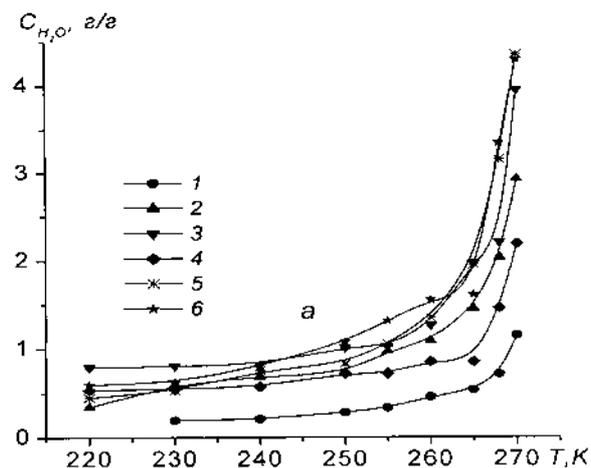


Рис. 4. Температурные зависимости концентрации незамерзающей воды (а) и рассчитанные на их основе зависимости изменения энергии Гиббса от концентрации незамерзающей воды для водных суспензий иммуноглобулина с добавками кремнезема (б): 1 — 0.25 % Ig и 4.8 % SiO₂; 2 — 0.5 % Ig и 5.3 % SiO₂; 3 — 2.5 % Ig и 1.2 % SiO₂; 4 — 2.5 % Ig и 2.7 % SiO₂; 5 — 3.3 % Ig и 1 % SiO₂; 6 — 3.3 % Ig и 2.2 % SiO₂.

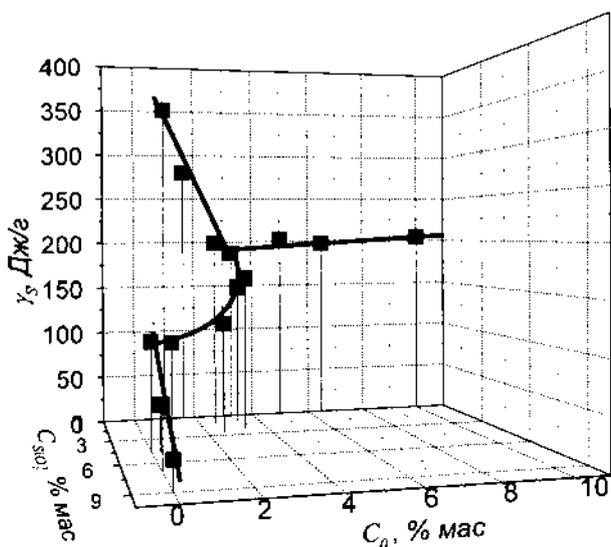


Рис. 5. Карта молекулярных взаимодействий в системе иммуноглобулин—вода—кремнезем.

ции Ig на поверхности ВДК (рис. 2, а), можно предположить, что на поверхности частиц SiO₂ адсорбируется в количестве одного монослоя белка и коагуляция белковых молекул под влиянием поверхности кремнезема не происходит.

Минимальная концентрация, при которой раствор Ig сформирован, в основном, за счет ассоциированных форм белковых молекул, составляет 3 % мас. (рис. 5). Если считать молекулярный вес Ig равным 160000, то несложные расчеты показывают, что на одну молекулу белка в таком растворе приходится $8.3 \cdot 10^6 \text{ \AA}^3$. При этом среднее расстояние между центрами масс белковых молекул составляет 200 Å, то есть приблизительно равно линейному размеру молекул Ig. Однако образование в растворе линейных полиассоциатов Ig представляется маловероятным, поскольку при взаимодействии белковых молекул только за счет перекрывания гидратных оболочек концевых участков могут происходить относительно небольшие изменения межфазной энергии границы белок—вода. Как следует из данных таблицы, при концентрировании раствора величина γ_s уменьшается почти в 2 раза. Соответственно примерно вдвое уменьшается и концентрация связанной воды в системе белок—вода. Столь значительная дегидратация может происходить при взаимодействии трех и более молекул Ig. В результате в растворе могут образовываться микродельевые структуры, состоящие из нескольких молекул белка. Опосредованно эти выводы подтверждаются относительно малой вязкостью кон-

центрированных растворов Ig.

Установлено, что молекулы иммуноглобулина необратимо сорбируются на поверхности частиц ВДК. В зависимости от pH среды предельная адсорбция в монослое составляет 100—120 мг/г. В водных растворах молекулы Ig способны связывать до 10 г/г воды. При этом межфазная энергия системы белок—вода достигает 400 Дж/г, что в 3 раза больше предельного значения межфазной энергии системы ВДК—вода. В тройных коллоидных системах, содержащих воду, ВДК и белковые молекулы, в условиях, когда $C_{Ig} \ll C_{ВДК}$, практически весь Ig переходит из раствора в адсорбированное состояние. Этот процесс сопровождается резким уменьшением величины γ_s . Если $C_{Ig} > C_{ВДК}$, то изменения γ_s относительно невелики, что свидетельствует об относительно слабом взаимодействии частиц ВДК с адсорбированным иммуноглобулином с молекулами Ig, находящимися в растворе.

РЕЗЮМЕ. Методами ¹H ЯМР-спектроскопії в умовах виморожування рідкої фази та адсорбції з водних розчинів вивчено супрамолекулярні взаємодії в системі імуноглобулін—вода—кремнезем. Ізотерми адсорбції мають ленгмюрівський тип, а максимальна величина сорбції в ізоелектричній точці (pH 6.6) становить 120 мг/г. Побудовано карту молекулярних взаємодій в цій системі; встановлено відсутність коагуляції.

SUMMARY. Supramolecular interactions in the system of immunoglobulin—water—silica have been studied by ¹H NMR spectroscopy and adsorption from water solution. The adsorption isotherms are of the Langmuir type and the maximum adsorption value at the isoelectric point (pH 6.6) is 120 mg/g. A map of intermolecular interactions in this system has been built; no coagulation has been found.

1. Фримель Х., Брок Й. Основы иммунологии. -М.: Мир, 1986.
2. Larsericsdotter H., Oscarsson S., Buijs J. // J. Colloid Interface Sci. -2001. -**237**. -P. 98—103.
3. Ленинджер А. Биохимия. -М.: Мир, 1976.
4. Pink J.R.L., Skvaril F. // FEBS Lett. -1975. -**58**, № 1. -P. 207—210.
5. Bentley G.A., Boulot G., Mariuzza R.A. // Res. Immunol. -1995. -**146**. -P. 277—290.
6. Aitken R., Hosseini A., MacDuff R. // Vet. Immunol. -1999. -**72**. -P. 21—29.
7. Nakasako M. // Mol. Cell. Biol. -2001. -**47**. -P. 767—790.
8. Krause J.-P., Schwenke K.D. // Colloids Surf. B. -2001. -**21**. -P. 29—36.
9. Urano H., Fukuzaki S. // J. Coll. Interface Sci. -2002. -**252**. -P. 284—289.
10. Turov V.V., Barvinchnko V.N. // Coll. and Surf. B.

- 1997. -№ 8. -Р. 125—132.
11. *Turov V.V., Leboda R.* // Adv. in Colloid and Interface Sci. -1999. -**79**. -Р. 173—211.
 12. *Туров В.В.* // Химия поверхности кремнезема. -2001. -**1**. -С. 510—607.
 13. *Gun'ko V.M., Turov V.V., Bogatyrev V.M. et al.* // Langmuir. -2003. -**19**. -Р. 10816—10821.
 14. *Лурье Ю.Ю.* Справочник по аналитической химии. Изд. 4-е. -М.: Химия, 1971.
 15. *Государственная фармакопея СССР: В 2 т. Изд. XI, вып. 2.* -М.: Медицина, 1990.
 16. *Термодинамические свойства индивидуальных веществ* / Под ред. В.П. Глушкова. -М.: Наука, 1978.
 17. *Химия белка. Ч. 2* / Под ред. И.П. Ашмарина. -Изд-во Ленинградского ун-та, 1971. -С. 111.
 18. *Медицинская химия и клиническое применение диоксида кремния* / Под ред. А.А. Чуйко. -Киев: Наук. думка, 2003.

Институт химии поверхности НАН Украины, Киев

Поступила 04.01.2005

УДК 547.233.1.723: [546.791:54—36]

О.В. Перлова, А.А. Ширькалова, В.В. Менчук

АДСОРБЦИЯ ХЛОРИДОВ ДИАЛКИЛАММОНИЯ СВЕЖЕОСАЖДЕННЫМ ГИДРОКСИДОМ УРАНИЛА

Изучена адсорбция хлоридов диалкиламмония свежесажженным гидроксидом уранила. Предпринята попытка описать экспериментальные изотермы адсорбции некоторыми известными адсорбционными уравнениями (Генри, Ленгмюра, Хилла–де Бура, Харкинса–Юра). Рассчитаны константы этих уравнений и термодинамические характеристики адсорбционного процесса. Установлено, что адсорбция носит преимущественно химический характер. Предложен механизм адсорбции. Найдено, что наблюдается корреляция между адсорбцией хлоридов диалкиламмония свежесажженным гидроксидом уранила и эффективностью флотационного выделения урана (VI) в форме осадка первого рода.

В практике очистки технологических растворов и сточных вод предприятий по производству и переработке урана (VI) часто приходится сталкиваться с необходимостью выделения небольших количеств данного металла из больших объемов водных растворов [1]. Очистку сточных вод, содержащих уран (VI), осуществляют обычно методами химического осаждения, экстракции, ионного обмена, электрокоагуляции и пр. [2]. Однако эти методы малоэффективны, а иногда и экономически невыгодны для обработки больших объемов разбавленных растворов, где с успехом могут быть использованы флотационные методы или их комбинации с другими физико-химическими методами очистки воды [3].

Известно [4], что флотационное выделение ионов тяжелых металлов, в частности урана (VI), может быть осуществлено либо в форме их искусственно гидрофобизированных гидроксидов (осадков первого рода), либо в форме труднорастворимых солей, обладающих естественной гидрофобностью (осадков второго рода). Однако флотационное выделение осадков первого рода имеет ряд технологических преимуществ [5], а именно, меньший расход собирателя, высокую скорость

процесса, низкую чувствительность к присутствующим электролитам. Для выяснения теоретических основ процесса флотационного выделения ионов тяжелых металлов в форме осадков первого рода необходимо изучить основные закономерности адсорбции поверхностно-активных веществ на поверхности свежесажженных гидроксидов соответствующих металлов.

Цель данной работы — изучение основных закономерностей адсорбции хлоридов диалкиламмония (ХДАА) свежесажженным гидроксидом уранила в связи с перспективой использования данных ПАВ в качестве флотационных собирателей урана (VI) в форме осадка первого рода из щелочных растворов.

Адсорбатами являлись 10^{-2} М растворы ХДАА, содержащие в своем составе 16 и 20 атомов углерода (соответственно хлориды диоктил- и дидециламмония).

В качестве адсорбента ХДАА использовали свежесажженный гидроксид уранила. Гидроксид уранила осаждали из растворов ацетата уранила, содержащих 25 мг металла в литре, добавляя к ним 0.1 М раствора гидроксида калия в количестве, стехиометрически необходимом для полно-