

УДК 541.64:547.567

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА СОРБЦИИ ХИНОНОВ ПОЛИМЕРАМИ

Стом Д. И., Кашина Н. Ф., Тимофеева С. С.

Изучена возможность использования нерастворимых в воде высокомолекулярных соединений для удаления хинонов из водных растворов. Исследовали взаимодействие различных хинонов с полимерами, содержащими функциональные группы NH_2 , NH , SH , способные реагировать с хинонами, и с полимерами, имеющими ту же полимерную основу, но без таких группировок. Установлено, что поглощение хинонов полимерами с группами NH_2 , NH , SH носит характер хемосорбции, а полимерами, не содержащими этих группировок, — физической адсорбции; первые могут быть использованы для поглощения хинонов из водных растворов.

Непрерывно ускоряющийся научно-технический прогресс в условиях интенсивного развития промышленности приводит к возрастанию объемов сточных вод и поступлению в водоемы различных химических веществ. Среди органических компонентов промышленных сточных вод серьезную опасность для гидробионтов представляют фенольные соединения и продукты их окислительных превращений — хиноны. Последние в сотни раз более токсичны, чем исходные фенольные соединения. Высокая токсичность хинонов для гидробионтов диктует необходимость поиска путей устранения или хотя бы ослабления их действия.

Хиноны обладают чрезвычайно высокой физиологической активностью, поэтому повышение их концентрации как в самих растительных и животных организмах, так и в средах их обитания приводит к различным нарушениям жизнедеятельности [1–3]. В ряде случаев для устранения действия хинонов используют различные низкомолекулярные восстановители [4–6]. Но их применение для нейтрализации хинонов в сточных водах крупных промышленных предприятий практически невозможно. Для этих целей необходимо использовать нерастворимые в воде высокомолекулярные соединения, способные реагировать с хинонами [7]. Действительно, высокая ММ должна ограничить миграцию и локализовать действие восстановителей, а нерастворимость полимеров в воде — облегчить их отделение от раствора. Подобные соединения следует искать среди полимеров, содержащих функциональные группы (SH , NH , NH_2 и другие группы), способные реагировать с хинонами.

Цель данного исследования — изучение закономерностей сорбции хинонов полимерами, содержащими амино- и тиоловые группы.

Использовали промышленные слабоосновные аниониты, содержащие первичные и вторичные аминогруппы: АН-1, АН-2Ф, ДАУЭКС-3, аминоэтилцеллюзу, диэтиламиноэтилцеллюзу, а также тиополистирол и тиополивинилфениловый эфир. Тиополивинилфениловый эфир был синтезирован Л. Я. Царик на кафедре высокомолекулярных соединений Иркутского университета на основе винилароматических мономеров путем их хлорметилирования и последующего сульфогидрирования. В качестве исходных полимеров использовали ПС и поливинилфениловый эфир. Использовали фракции предварительно измельченных полимеров с размером частиц 100 меш.

Сорбцию хинонов на полимерных материалах изучали в статических и динамических условиях. Аниониты АН-1 и АН-2Ф предварительно переводили в ОН-форму по стандартной методике.

Навески сорбента (1 г) помещали в колбы, заливали растворами хинонов и через определенные интервалы времени отбирали пробы, в которых после фильтрования

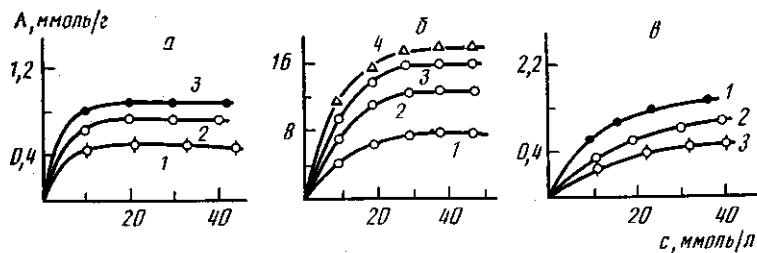


Рис. 1. Изотермы адсорбции 1,4-бензохинона анионитом АН-1 (а), ДАУЭКС-3 (б), целлюлозой (в) при 10 (1), 30 (2), 40 (3) и 60° (4)

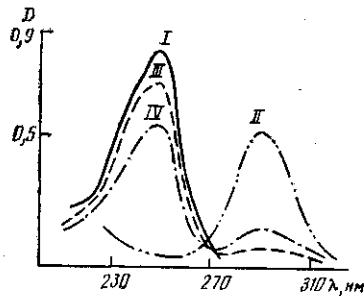


Рис. 2

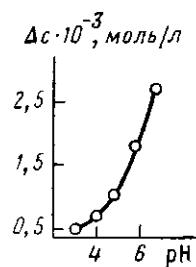


Рис. 3

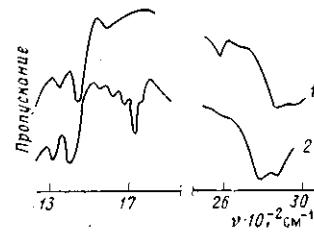


Рис. 4

Рис. 2. УФ-спектры поглощения 1,4-бензохинона и гидрохинона до (I, II) и 1,4-бензохинона после контакта с полимером (III, IV)

Рис. 3. Зависимость величины адсорбции *n*-бензохинона ДАУЭКС-3 от pH

Рис. 4. ИК-спектры исходного тиополистирола (1) и тиополистирола, обработанного 1,4-бензохиноном (2)

определяли остаточное содержание хинонов. В процессе опыта содержимое колбы периодически перемешивали.

В динамических условиях был изучен процесс сорбции *n*-бензохинона из растворов концентрации 100 мг/л и ниже. Растворы *n*-бензохинона пропускали через стеклянные колонки, заполненные сорбентом, и фиксировали момент полного насыщения полимера, т. е. момент, когда концентрация хинона в растворе при фильтровании не изменялась.

Количественное содержание хинонов в растворе оценивали спектрометрическим или полярографическим методами. Аналитическими полосами поглощения хинонов при спектрофотометрическом определении являются следующие: 246 нм для *n*-бензохинона (*n*-хиона) и α -нафтохиона; 250 нм для β -нафтохиона и 288 нм для гидрохиона. Анализ проводили на спектрофотометре СФ-16.

Полярографическое определение хинонов осуществляли на ртутном капающем электроде, используя в качестве фона 0,2 м. фосфатные (pH 6,72) или ацетатные (pH 5,6) буферы. Определения проводили в полярографической ячейке, в которую помещали 15 мл буферного раствора и 4 мл исследуемого раствора хиона, три капли 2%-ного раствора желатина. Период кипания ртути 2 с, масса ртути, вытекающая в единицу времени, 0,0072 г, высота ртутного столба 50 см, температура 20°. Количество хинонов оценивали по предварительно построенной калибровочной кривой зависимости высоты полярографической волны от концентрации.

Величину адсорбции рассчитывали по формуле

$$A = ((c_0 - c_1)/m) V \cdot 1000 \text{ ммоль/г},$$

где c_0 — исходная концентрация хиона, моль/л; c_1 — равновесная концентрация хиона, моль/л; m — навеска полимера, г; V — объем раствора хиона, л.

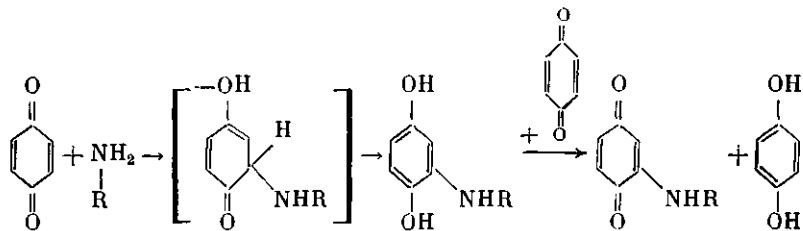
Каждый опыт повторяли минимум 5 раз; точность опытов $\pm 10\%$.

Результаты экспериментов показали, что при добавлении в растворы хинонов ионитов, содержащих группировки NH_2 и NH , концентрация хинонов уменьшается. Из используемых полимеров наиболее интенсивное связывание хинонов наблюдалось на анионитах АН-1, АН-2Ф и тиополивинилфениловом эфире. Так, 1 кг промышленного анионита АН-1 за 1 ч в статических условиях поглощает до 240, АН-2Ф до 260, тиополивинилфениловый эфир до 300 г *n*-бензохиона.

В динамических условиях количество поглощенного *n*-бензохинона на 1 кг полимеров достигало 400–600 г.

На рис. 1 приведены изотермы адсорбции хинонов полимерами. С увеличением температуры скорость поглощения хинонов из растворов анионитами ДАУЭКС-З, АН-1 и аминоэтилцеллюзой повышалась (рис. 1, *a*, *b*), а при использовании в качестве сорбента целлюлозы и диэтиламиноцеллюлозы понижалась (рис. 1, *c*), что свидетельствует о различном характере процесса сорбции хинонов исследуемыми полимерами с разными функциональными группировками. В опытах с ДАУЭКС-1, имеющим ту же полимерную цепь, что и ДАУЭКС-З, но не содержащим первичных и вторичных аминогрупп, поглощения хинонов практически не происходит. Кроме того, способность ионитов ДАУЭКС-З и АН-1 связывать хиноны резко ослаблялась после модификации аминогрупп обработкой салициловым альдегидом или ацетилированием уксусным ангидрилом. В УФ-спектрах растворов 1,4-бензохинона после контакта с ДАУЭКС-З наблюдалось снижение поглощения при $\lambda=246$ нм и увеличение поглощения при $\lambda=288$ нм (рис. 2). Из рис. 2 видно, что первый максимум поглощения ($\lambda=246$ нм) соответствует 1,4-бензохинону, а второй ($\lambda=288$ нм) — гидрохинону. Образование гидрохинона в данных условиях доказано и с помощью метода тонкослойной хроматографии.

Установлено также, что сорбция *n*-бензохинона анионитами зависит от pH раствора. Скорость поглощения *n*-бензохинона из раствора анионитом АН-1 снижается при уменьшении pH (рис. 3). Аналогичным образом при низких значениях pH падала скорость взаимодействия 1,4-бензохинона с этил- и диаминоэтилцеллюзами, что, возможно, связано с протонированием NH₂-групп в кислой среде. Основываясь на образовании гидрохинона, характере поглощения хинонов полимерами, а также принимая во внимание литературные данные о том, что хиноны реагируют с аминосодержащими соединениями по типу реакции 1,4-присоединения, можно предположить, что процесс связывания хинонов использованными полимерами идет по следующей схеме:



В результате этого в растворе появляется молекула гидрохинона, а в полимерной цепи образуется замещенный хинон.

Таким образом, результаты опытов позволяют сделать вывод о том, что поглощение хинонов полимерами, содержащими амино-, имино- и тиогруппы, обусловлено хемосорбционным взаимодействием, а полимерами, не содержащими этих группировок, — физической адсорбцией.

Исходя из повышенного сродства хинонов к тиолам, мы предположили, что SH-содержащие смолы будут связывать хиноны по типу аминополимеров. В плане проверки высказанного допущения исследовали поглощение хинонов полимерами: тиополистиролом и тиополивинилфениловым эфиром. Оба полимеркаптана активно адсорбировали хиноны, причем наблюдалась корреляция между количеством хинона, поглощенного полимером, и содержанием в нем SH-групп [8]. Несмотря на тщательную отмывку, в ИК-спектре тиополистирола (рис. 4) после его обработки 1,4-бензохиноном проявлялась полоса поглощения в области 1640–1660 cm^{-1} , соответствующая валентным колебаниям хиноидного кольца [9]. У полимера до его взаимодействия с 1,4-бензохиноном поглощение в этой области отсутствовало. Четко выраженная у исходных тиополимеров полоса валентных колебаний SH-групп в области 2600 cm^{-1} исчезала после обработки полимеров хинонами. Об определяющей роли SH-групп в связывании

полимеркарбонатами хинонов говорит также тот факт, что исходные смолы до введения в полимерную цепь тиоловых групп поглощали хиноны крайне слабо.

В работе была изучена также сорбция полимерами других хинонов, широко используемых в промышленности, таких, как толухинон, тимохинон, 1,2- и 1,4-нафтохиноны. Обработка растворов хинонов полимерами с группами NH_2 , NH и SH уменьшала их токсичность.

Токсичность водной среды оценивали по времени, в течение которого наблюдалась остановка движения протоплазмы клеток нителлы. Установлено, что токсичность растворов *n*-бензохинона после выдерживания их в контакте с полимером заметно снижается (табл. 1).

Таким образом, в результате проведенных исследований по сорбции хинонов анионитами и тиополимерами установлена возможность использования полимеров для очистки сточных вод от хинонов, которые прочно закрепляются на поверхности полимеров материалов, что обусловлено наличием хемосорбционного взаимодействия с амино-, имино- и тиогруппами полимеров [7, 10].

Кроме того, способность некоторых использованных высокомолекулярных соединений связывать только окисленные формы фенольных соединений, по-видимому, может найти применение для получения растворов фенольных соединений с минимальным содержанием хинонов. Так как деструкция многих фенолов идет через хиноидную стадию, а появление хинонов катализирует этот процесс, то можно надеяться, что свойство SH -, NH - и NH_2 -полимеров связывать хиноны можно использовать для предотвращения разрушения растворов фармакологически активных препаратов фенольных соединений. Если учесть, что хиноидные продукты окисления некоторых фенольных соединений, например адреналина, характеризуются физиологическим действием, резко отличающимся от свойств исходного фенольного соединения [11–13], то значение удаления хинонов из растворов фенолов становится особенно важным.

Полимерные материалы с сорбированными на них хинонами, хотя и не подлежат регенерации, в свою очередь смогут найти применение для очистки сточных вод от серосодержащих соединений и аминов. Процесс удаления тиолов и аминов будет протекать за счет химического взаимодействия с хинонами по типу реакции 1,4-присоединения. Такие ионообменные смолы, как АН-1, ДАУЭКС-3, АН-2Ф, предварительно обработанные до насыщения растворами хиона, хорошо связывали этилмеркаптан. Характерно, что способность различных полимеров элиминировать из растворов тиолсодержащие продукты довольно хорошо коррелировала с их окислительно-восстановительной емкостью. Нами были подобраны оптимальные условия для этого процесса и было предложено использовать аниониты, обработанные хиноном, для очистки сточных вод от меркапто производных.

Полимерные хиноны в статических условиях сорбировали и канцерогенные ароматические амины (бензидин, α -нафтиламин) [14], являющиеся типичными компонентами сточных вод предприятий анилиноокраинных.

Таблица 1
Токсикометрическая оценка растворов *n*-бензохинона после контакта с ДАУЭКС-3

Продолжительность контакта анионита с раствором <i>n</i> -бензохинона, ч	Концентрация <i>n</i> -бензохинона в растворе $\times 10^{-4}$, моль/л	Концентрация гидрохиона в растворе $\times 10^{-4}$, моль/л	Время до остановки движения протоплазмы нителлы, мин
0	5,0	—	13±1
0,5	3,4	1,0	26±2
1,0	3,2	1,0	30±5
2,0	3,0	1,0	37±4
4,0	2,4	1,0	39±5
5,0	2,3	1,8	43±5
6,0	2,3	2,0	51±4
7,0	2,2	2,0	53±5

Таблица 2

Степень очистки воды от ароматических аминов полимерным хиноном
(1 г полимера на 400 мл раствора)

Концентрация аминов, моль/л	рН	Продолжительность контакта полимера с раствором, ч	Степень очистки, %	
			бензидин	α -нафтиламин
$2 \cdot 10^{-3}$	6,75	0,5	30	52
	6,75	16,0	53	64
	7,5	0,25	36	50
	7,5	0,5	39	52
	7,5	1,0	41	72
	7,5	3,0	46	100
	7,5	16,0	75	100
	8,0	0,25	41	—
	8,0	0,5	41	—
	8,0	16,0	50	—
	9,2	0,25	25,0	—
	9,2	0,5	27,4	—
	9,2	16,0	50,0	—
$1 \cdot 10^{-3}$	8,0	0,5	50	100
	$1 \cdot 10^{-4}$	8,0	0,5	100
	$1 \cdot 10^{-5}$	8,0	0,5	100

сочкой, коксохимической промышленности, а также сточных вод фабрик химчистки. В табл. 2 приведены результаты изучения закономерности сорбции бензидина и α -нафтиламина полимерными хинонами в статических условиях. Концентрацию аминов определяли спектрофотометрически по реакции с PbO_2 [15].

Как видно из данных табл. 2, степень очистки воды от ароматических аминов с использованием полимерных хинонов зависит от времени контакта, рН среды и исходной концентрации. Оптимальными условиями для декантерогенизации вод являются следующие: рН 8,0; время контакта 30–60 мин при соотношении 1 г полимера к 1 л раствора концентрации 10^{-3} моль/л и ниже.

Таким образом, результаты исследований показали принципиальную возможность и перспективность использования промышленных анионитов (АН-1, АН-2Ф, ДАУЭКС-3 и т. д.) и синтезированных тиополимеров (тиополистирола, тиополивинилфенилового эфира) для очистки вод от хинонов с последующим использованием образующихся полимерных хинонов для удаления тиолов и аминов из сточных вод.

ЛИТЕРАТУРА

- Метлицкий Л. В., Озерецковская О. М., Савельева О. Н., Балиаури В. Д., Стом Д. И. // Докл. АН СССР, 1972. Т. 202. № 1. С. 228.
- Стом Д. И. // Рост, развитие и устойчивость растений. Иркутск, 1969. С. 155.
- Stom D.-J., Ivanova G. G., Timojeeva S. S. // Kurzfassungen der Vortrage Symposium Eutropfierung und Gewasserschutz. Dresden, 1973. S. 134.
- Kosuge T. // Ann. Rev. Phytopathology. 1969. V. 181. № 7. P. 195.
- Anderson J. M. // Phytochemistry. 1968. V. 7. № 11. P. 1973.
- Pierpoint W. S. // Biochem. J. 1966. V. 98. № 2. P. 567.
- Стом Д. И., Тимофеева С. С., Бобовская Л. П., Царик Л. Я., Калабина А. В. А. с. 458514 СССР // Б. И. 1975. № 4. С. 47.
- Стом Д. И., Тимофеева С. С., Кашина Н. Ф. // Токсикогенетические и экологические аспекты загрязнения окружающей среды. Иркутск, 1982. С. 49.
- Беллами Л. Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул. М., 1971. 482 с.
- Stom D. J., Timojeeva S. S., Souslov S. N. // Acta hydrochim. hydrobiol. 1981. V. 9. № 4. P. 447.
- Угевский А. М. // Проблемы нейрогуморальной регуляции. М., 1966. С. 33.
- Угевский А. М. // Физиология и биохимия биогенных аминов. М., 1969. С. 5.
- Барабай В. А. Биологическое действие растительных фенольных соединений. Киев, 1976. 260 с.

14. Стом Д. И., Тимофеева С. С., Самородов В. В. А. с. 385206 СССР // Б. И. 1980. № 47.
С. 101.
15. Коренман И. М. Фотометрический анализ. Методы определения органических соединений. М., 1975. 360 с.

Научно-исследовательский институт биологии
при Иркутском государственном университете
им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию
4.VIII.1987

QUINONES SORPTION BY POLYMERS

Стом Д. И., Kashina N. F., Timofeeva S. S.

Summary

The possibility to use water-unsoluble high-molecular compounds to remove quinones from aqueous solutions has been studied. Interaction of various quinones with polymers containing NH₂, NH, SH functional groups being capable to react with quinones and with polymers of the same polymer nature, but without these groups has been studied. Absorption of quinones by polymer having the NH₂, NH and SH groups is of the chemosorption type, while without these groups the process corresponds to physical adsorption. The first ones can be used to quinones absorption from aqueous solutions.