

ДЕГРАДАЦИЯ ХРОМОФОРНЫХ ФУНКЦИЙ КРАСИТЕЛЕЙ В ОБЛУЧАЕМЫХ РАСТВОРАХ

© 2023 г. Е. М. Холодкова^а, А. В. Пономарев^а, *

^аИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина
Российской Академии наук, Ленинский просп., 31, стр. 4, Москва, 119071 Россия

*E-mail: ponomarev@ipc.rssi.ru

Поступила в редакцию 10.11.2022 г.

После доработки 10.11.2022 г.

Принята к публикации 11.11.2022 г.

Радиолиз повреждает систему сопряженных связей и, тем самым, приводит к деградации хромофорных функций красителей в водных растворах. Для 10 представителей хинофталоновых, индигоидных, трифенилметановых и азокрасителей наблюдается однотипная корреляция между поглощенной дозой и степенью обесцвечивания. Методом конкурирующих акцепторов показано, что в аэрированных растворах окраска снижается главным образом вследствие присоединения радикалов ОН к красителю. Радиационно-химические выходы обесцвечивания составляют от 0.03 до 0.11 мкмоль/Дж, увеличиваясь в зависимости от длины сопряжения связей в молекуле красителя. Для практического электронно-лучевого обесцвечивания растворов 20 мг/дм³ красителей достаточно поглощенной дозы 1–1.5 кГр.

Ключевые слова: радиолиз, ускоренные электроны, краситель, сопряжение связей, обесцвечивание

DOI: 10.31857/S0023119323020079, **EDN:** NGVDBL

ВВЕДЕНИЕ

Разнообразие химических веществ, попадающих в коммунальные и промышленные сточные воды, неуклонно расширяется, в частности, за счет синтетических органических соединений с сопряженными связями. Сопряженные системы присущи ароматическим углеводородам, алкадиенам, карбоновым кислотам, мочеvine и им подобным. Они могут содержать гетероатомы (галогены, N, S) или обладать способностью к ассоциации с гетероатомными соединениями. Сопряжение, состоящее в делокализации *p*-электронной плотности, обеспечивает таким молекулам повышенную термодинамическую устойчивость по сравнению с соединениями, содержащими изолированные двойные связи [1]. Чем длиннее сопряжение, тем выше термодинамическая устойчивость соединения, что усложняет очистку стоков. Типичными представителями стойких сопряженных систем в сточной воде являются органические красители. В последнее время все больше красителей приобретает статус “пищевых добавок”, что создает в обществе иллюзию об их безвредности [2, 3]. Вместе с тем, стойкость красителя служит основным критерием его применения в различных сферах. Обратная сторона стойкости заключается в сложности разложения большинства красителей традиционными методами водоочистки. Как следствие, попадая с плохо-очищенными сточными водами в водое-

мы, красители ухудшают их прозрачность и, тем самым, ослабляют фотосинтез (естественное восполнение кислорода) [3, 4].

Радиолиз принадлежит к числу Передовых Окислительных Процессов (АОР), способных обезвреживать различные органические загрязнители с сопряженными связями, включая красители [5–7]. В настоящей работе исследовано влияние ионизирующего излучения на 10 соединений, представляющих четыре группы универсальных красителей (хинофталон E104; индиго E132; трифенилметаны: E133 и E142; азо: E102, E122, E124, E129, E151 и E155), различающихся как длиной системы сопряжения внутримолекулярных связей, так и типом хромофора. В азокрасителях основные хромофорные функции выполняют одна или несколько азогрупп –N=N–, соединяющих ароматические звенья. В трифенилметановых красителях функцию хромофора выполняет хиноидное звено, образованное введением amino- или гидроксигруппы в пара-положение к центральному углероду метана. Хромофорная система индигоидных красителей состоит из производных индола или бензотиофена и характеризуется наличием интраионизированной системы сопряжения с электронодонорными и электроноакцепторными заместителями на концах. Система сопряжения хинофталонного красителя образована индандионовыми и хинолиновыми звеньями.

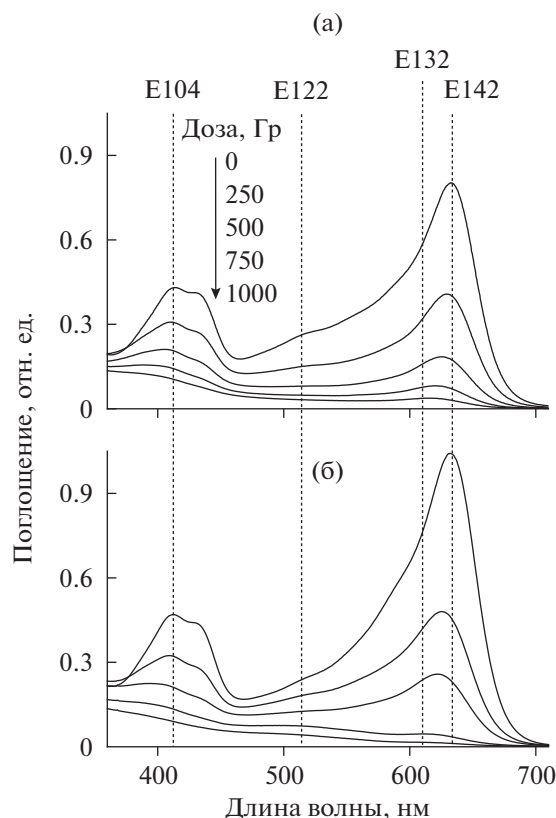


Рис. 1. Влияние дозы на спектр оптического поглощения смешанного раствора E104, E122, E132 и E142 (по 0.005 г/дм³): а — экспериментальные результаты для смеси, б — сумма спектров для отдельных красителей. Значения максимумов поглощения показаны пунктиром.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали синтетические красители от ABF (США), Kerry Ingredients Flavors (Ирландия) и Top Product (Россия). Растворы содержали 0.02 г/дм³ красителя в дистиллированной воде. Селективным акцептором ОН радикалов служил трет-бутанол (0.5 моль/дм³). Акцептором электронов служила хлорная кислота (HClO₄; 1 ммоль/дм³). Источником излучения служил линейный ускоритель LINS-03-350-EURF (США) с энергией электронного пучка 3 МэВ и частотой повторения импульсов 25 Гц (импульсы: 4 мкс; 0.88 Гр/импульс). Растворы облучали при 20 ± 2 °С в стеклянных пробирках с внутренним диаметром 13 мм до дозы 1–1.5 кГр. Дозиметром служил сополимер с феназиновым красителем СО ПД(Ф)Р-5/50 (ГСО 7865-2000). Использовались свежеприготовленные растворы при доступе воздуха (медленный барботаж, 0.5 дм³/мин).

Оптическое поглощение растворов измеряли на спектрофотометре Cary-100 UV-Vis (Agilent) в стандартных кварцевых кюветах с длиной опти-

ческого пути 1, 5 или 10 мм. Начальный радиационно-химический выход (G) обесцвечивания определяли из зависимости концентрации красителя от поглощенной дозы в области малых доз (до 150 Гр). Образцы для анализа химической потребности в кислороде готовили с использованием термореакторов Lovibond RD 125 и Tagler NT-170 COD. Применялись стандартные реагенты Vario Vial Test LR (3–150 мг/дм³) и MR (20–1500 мг/дм³) фирмы Lovibond Tintometer (Великобритания), а также LEI-5160 (10–160 мг/дм³) и ЛЭИ-5180 (80–800 мг/дм³) производства “ЭКОИНСТРУМЕНТ” (Россия). Образцы анализировали с помощью фотометрической системы Lovibond MD 600. Значения ХПК измеряли сразу после облучения и через 8 ч.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

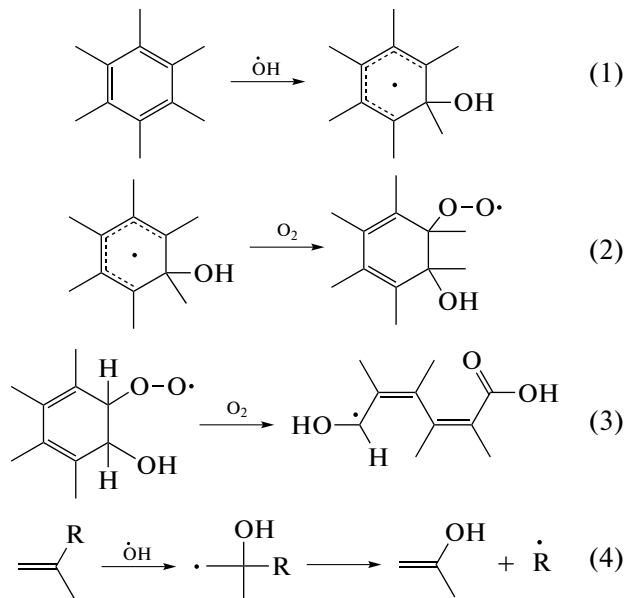
Радиолиз как индивидуальных, так и смешанных растворов, приводит к необратимому уменьшению их окраски с ростом дозы. Рисунок 1 представляет влияние поглощенной дозы на оптическую плотность раствора, содержащего смесь E104, E122, E132 и E142 (по 0.005 г/дм³), представляющих все четыре класса исследованных красителей. Исходное отличие наблюдаемого спектра (а) от рассчитанного спектра (б), представляющего собой сумму спектров индивидуальных растворов, указывает на наличие в необлученном смешанном растворе (доза 0) взаимодействия и взаимного экранирования молекул/ионов разных красителей по сравнению с индивидуальными растворами. Тем не менее, наблюдается практически независимое обесцвечивание каждого из компонентов смеси в интервале доз до 1 кГр, при этом спектры (а) и (б) демонстрируют сходную пропорциональность изменения оптического поглощения с дозой. Наблюдаемый эффект параллельной деградаци важен с точки зрения возможности обесцвечивания смесей красителей в реальных многокомпонентных сточных водах [8].

Очевидно, ввиду невысокой концентрации красителей в исследованных растворах, их обесцвечивание происходит по механизму косвенного действия излучения, т.е. в результате реакций красителя с радикалами, генерируемыми из молекул воды [8]. В аэрируемых растворах обесцвечивание осуществляется в основном радикалами ОН, поскольку восстановительные интермедиаты (e_{aq} и Н), быстро захватываются кислородом с образованием менее активных радикалов ($^{\cdot}O_2$ и HO_2) [8, 9]. Ключевая роль радикалов ОН в обесцвечивании выявляется экспериментами с добавками трет-бутанола (селективный акцептор ОН радикалов) и хлорной кислоты (селективный акцептор e_{aq} , превращающий e_{aq} в менее реакционноспособные Н радикалы). Как показывает рис. 2,

при добавлении трет-бутилового спирта оптическое поглощение раствора во время облучения уменьшается незначительно. В свою очередь, присутствие HClO_4 обеспечивает наибольшее снижение оптической плотности: совместное действие OH и H радикалов приводит к глубокому обесцвечиванию уже при дозе около 0.5 кГр. Однако H радикалы обладают меньшим эффектом обесцвечивания, о чем свидетельствует комбинированное действие кислоты и трет-бутанола. На рис. 2 также видно, что с увеличением дозы максимум поглощения смещается в коротковолновую область, что свидетельствует об уменьшении длины сопряжения в хромофорной системе красителя.

Система сопряжения охватывает большую часть молекулы красителя. Поэтому основной реакцией OH является присоединение. Большинство реакций присоединения OH контролируется диффузией, т.е. являются очень быстрыми [8–10]. Сложное строение молекул красителя предоставляет множество мест для атаки OH , включая ароматические звенья, мостиковые двойные связи и боковые группы. Вместе с тем, есть вероятность гибели OH в реакциях H -отщепления с образованием молекул воды [8, 9].

Присоединение OH по двойной связи повреждает систему внутримолекулярного сопряжения, делая ее короче:



В свою очередь, неспаренный электрон может делокализоваться по остальным сопряженным связям (включая ароматическое звено). В результате в OH -аддукте возникают конформационные напряжения из-за несоответствия электронных конфигураций OH -аддукта и исходного звена. В жесткой молекуле красителя релаксация возможна, в частности, за счет разрыва связей в α - или β -положении относительно радикального центра

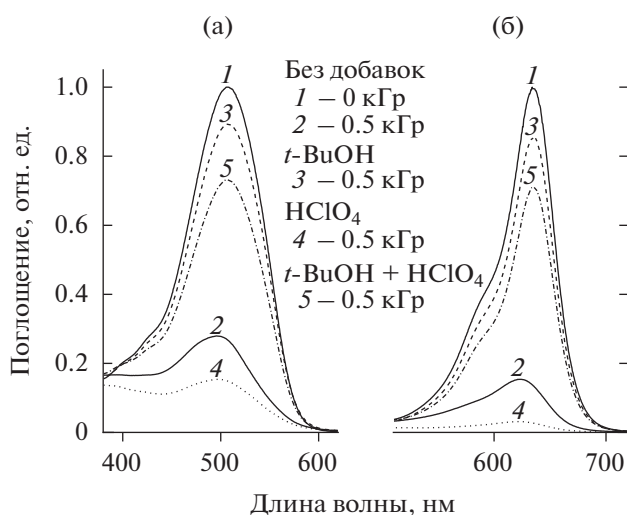


Рис. 2. Полосы оптического поглощения растворов 0.02 г/дм³ E124 (а) и E142 (б) с добавками кислоты и спирта.

[9]. В рассматриваемых красителях расщеплению подвержены связи C-N , C-O и C-C . Такие процессы приводят к уменьшению или устранению окраски. В зависимости от состава красителя и условий релаксации, OH -аддукт может избежать разрыва связи, но сохраняется повреждение системы внутримолекулярного сопряжения. Образовавшийся радикал затем может распасться в реакции с кислородом или рекомбинировать с другим радикалом [8–10].

Даже низкая доза (1–1.5 кГр) чревата дефицитом растворенного кислорода. Суммарный выход e_{aq} и H в объеме раствора составляет около 0.36 мкмоль/Дж. Соответственно, доза 1 кГр генерирует в сумме около 0.36 ммоль/дм³ e_{aq} и H . Однако растворимость кислорода воздуха даже в чистой воде не превышает 0.28 ммоль/дм³. Следовательно, растворенного кислорода недостаточно для удаления e_{aq} и H . Масштабная очистка сточных вод с помощью ускорителя мощностью 100 кВт при дозе 1 кГр имеет пропускную способность около 85 кг/с [11]. Соответственно, сточные воды находятся в зоне облучения менее 0.1 с. Этого времени недостаточно для восполнения растворенного кислорода из окружающего воздуха, так как скорость растворения не превышает 2–3 мг/дм³ в минуту (0.1 ммоль/(дм³ мин)).

Реакции кислорода с H и e_{aq} уменьшают его участие в окислении органических радикалов. Как следствие, часть радикалов красителя гибнут в реакциях друг с другом. Более того, концентрация красителя (0.02–0.04 мкмоль/дм³) значительно меньше суммарной концентрации радикалов, генерируемых из воды [9]. Следовательно, многие из водных радикалов рекомбинируют друг с другом до контакта с красителем. Кроме того, не-

Таблица 1. Выход обесцвечивания G и доза половинного обесцвечивания $D_{1/2}$ (экспериментальный разброс $\pm 7\%$)

Краситель	G , мкмоль/Дж	$D_{1/2}$, Гр
E102	0.060	390
E122	0.081	310
E124	0.079	280
E129	0.096	250
E151	0.077	200
E155	0.032	610
E133	0.027	560
E142	0.108	210
E132	0.100	260
E104	0.052	440

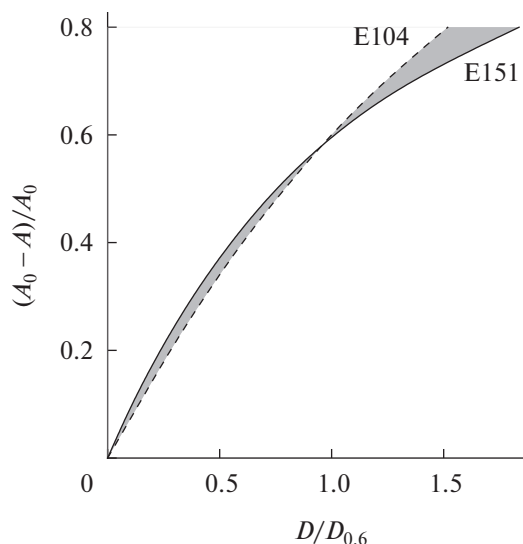
которые радикалы ОН расходуются в реакциях с продуктами разложения красителей, поскольку неокрашенные формы красителей продолжают иметь функциональные группы, способные участвовать в реакциях с радикалами ОН. При низкой концентрации красителя радикал ОН также имеет высокую вероятность гибели в реакциях с H , H_2O_2 , HO_2 и $^-\text{O}_2$ [9]. Поэтому наблюдаемые начальные выходы обесцвечивания красителей составляют примерно 1/3 от выхода радикалов ОН.

Радиолиз может приводить к снижению химического потребления кислорода (ХПК) раствора, в частности, за счет увеличения содержания атомов кислорода в молекуле красителя или за счет распада окисленных радикалов до CO_2 , H_2O и

окислов соответствующих гетероатомов [8, 12–14]. Низкая концентрация красителей в исследованных растворах затрудняет измерение ХПК [7]. В необлученных растворах (20 мг/дм^3) ХПК варьируется от 20 (E102) до 38 (E133) мг O_2 на литр. Гипотетически последовательное добавление двух радикалов ОН и двух молекул кислорода могло бы привести к снижению ХПК на 3 и 2 мг O_2 на литр (до 17 и 36 соответственно). Для других красителей ожидаемая разница в ХПК также невелика — от 2 до 4 мг O_2 на литр. Для сравнения были проведены опыты с увеличением поглощенной дозы и концентрации красителя в 7.5 раза (до 7.5 кГр и 150 мг/дм^3 соответственно). Экспериментальная разница ХПК в исходных и облученных растворах E104, E132, E133, E142 и E155 составила от 17 до 34 мг O_2 на литр, что примерно в 5–8 раз выше приведенного выше теоретического значения для растворов 20 мг/дм^3 . Такое изменение означает, что в результате радиолиза молекула красителя приобретает в среднем до 6 атомов кислорода [7]. Однако молекулы исследованных красителей содержат от 16 до 37 атомов углерода, на окисление каждого из которых требуется 2 атома кислорода (до CO_2). Кроме того, кислород необходим для окисления атомов Н и некоторых других интермедиатов. Поэтому добавление 6 атомов кислорода незначительно и не вызывает заметного изменения ХПК.

Для большинства протестированных красителей наблюдаемый выход обесцвечивания составляет от 0.05 до 0.08 мкмоль/Дж (табл. 1). Однако в растворах E133 и E155 выходы составляют около 0.03, а в растворах E129, E132 и E142 достигают почти 0.1 мкмоль/Дж. Наблюдаемые выходы G обычно коррелируют со значениями дозы полуобесцвечивания, $D_{1/2}$. Чем выше G , тем меньше $D_{1/2}$ (табл. 1). Тем не менее, корреляции между интенсивностью окраски и поглощенной дозой для всех красителей сходны. В диапазоне до 60% обесцвечивания кривые на рис. 3 практически неотличимы друг от друга. Для всех растворов кривые расположены в области между кривыми для E104 и E151. Однако при более высоких степенях обесцвечивания различия становятся более заметными, вероятно, из-за конкуренции исходных красителей и их бесцветных производных в реакциях с радикалами воды, из-за недостатка кислорода, из-за поглощения света взвешенными веществами и некоторых других эффектов [8–10].

Меньший выход радиолиза E155 объясняется тем, что, в отличие от других азокрасителей, система внутримолекулярного сопряжения в нем содержит 3 ароматических звена, связанных двумя азогруппами, что делает его более устойчивым к радиолизу. Для полного обесцвечивания необходимо повреждение сопряжения обеих азогрупп, на что расходуется вдвое больше радиолитических

**Рис. 3.** Корреляция между относительной дозой и степенью обесцвечивания красителей (A_0 — оптическое поглощение в необлученном растворе, $D_{0.6}$ — доза при степени обесцвечивания 0.6).

реагентов, чем на деградацию одного хромофорного центра, как, например, в E122 или E124. Хромофорная система трифенилметанового красителя E133 также состоит из нескольких частей, где деградация одной из них не приводит к распаду всей хромофорной системы. Таким образом, E133 и E155 демонстрируют сравнительно более низкую степень обесцвечивания. Красители E129, E132 и E142, напротив, имеют наиболее компактную хромофорную систему, включающую по одному хромофорному центру, повреждение которого нарушает сопряжение между частями молекулы и, тем самым, приводит к обесцвечиванию.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Пример радиолитического распада пищевых красителей показывает возможность эффективного необратимого разрушения систем сопряженных связей. В растворах красителей влияние радиолитического распада на сопряжение связей удобно наблюдать по изменению цветности растворов. При концентрации красителя 20 мг/дм³ на литр, полное обесцвечивание наблюдается при дозе 1–1.5 кГр. Эффект достигается в условиях дефицита растворенного кислорода. Именно такие условия наиболее привлекательны для крупномасштабной электронно-лучевой обработки окрашенных сточных вод с использованием мощных электронных ускорителей [11, 15–17].

Радиолитическое обесцвечивание представителей 4 рассмотренных классов красителей при ограниченном доступе воздуха имеет несомненное сходство, так как состоит в деградации внутримолекулярной системы сопряженных связей, объединяющих хромофорные группы и ароматические звенья. То есть основные превращения заключаются в присоединении радикалов ОН к сопряженным связям и последующего взаимодействия органических радикалов с растворенным кислородом или друг с другом. Механизм и продукты деградации молекул после потери окраски могут быть различными, но повреждение хромофорных систем заключается в однотипном взаимодействии радикалов с двойными связями, ответственными за сопряжение атомов в комбинированную хромофорную систему.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность Центру коллективного пользования физико-химическими методами исследований Института физической химии и электрохимии РАН за предоставленное оборудование.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена в рамках темы 122011300061-3 РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Traven V.F.* // *Frontier Orbitals and Properties of Organic Molecules* (Ellis Horwood Series in Organic Chemistry), *Mellor, J.* ed. Ellis Horwood Ltd, NY. 1992.
2. *Arora S.* // *J. Bioremediation Biodegrad.* 2014. V. 5. P. e146.
<https://doi.org/10.4172/2155-6199.1000e146>
3. *Tkaczyk A., Mitrowska K., Posyniak A.* // *Sci. Total Environ.* 2020. V. 717. P. 137222.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137222>
4. *Rocha O.P., Cesila C.A., Christovam E.M., Barros S.B., Zaroni M.V., de Oliveira D.P.* // *Toxicology.* 2017. V. 376. P. 113.
<https://doi.org/10.1016/j.tox.2016.04.002>
5. *Collivignarelli M.C., Abbà A., Carnevale Miino M., Damiani S.* // *J. Environ. Manage.* 2019. V. 236. P. 727.
<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.11.094>
6. *Kholodkova E.M., Imatdinova D.N., Ponomarev A.V.* // *High Energy Chem.* V. 54(4). P. 296.
<https://doi.org/10.1134/S0018143920030078>
7. *Ponomarev A.V., Kholodkova E.M., Bludenko A.V.* // *Radiat. Phys. Chem.* 2022. V. 199. P. 110357.
<https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2022.110357>
8. *Ponomarev A.V., Ershov B.G.* // *Environ. Sci. Technol.* 2020. V. 54. P. 5331.
<https://doi.org/10.1021/acs.est.0c00545>
9. *Woods R., Pikaev A.* // *Applied Radiation Chemistry. Radiation Processing.* Wiley. NY. 1994.
10. *Wojnárovits L., Takács E.* // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2017. V. 311. P. 973.
<https://doi.org/10.1007/s10967-016-4869-3>
11. *Ponomarev A.V.* // *Radiat. Phys. Chem.* 2020. V. 172. P. 108812.
<https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2020.108812>
12. *Alkhuraji T.S., Boukari S.O.B., Alfadhil F.S.* // *J. Hazard. Mater.* 2017. V. 328. P. 29.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.01.004>
13. *Kovács K., He S., Míle V., Földes T., Pápai I., Takács E., Wojnárovits L.* // *Radiat. Phys. Chem.* 2016. V. 124. P. 191.
<https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2015.10.028>
14. *Paul J., Naik D.B., Bhardwaj Y.K., Varshney L.* // *Radiat. Phys. Chem.* 2014. V. 100. P. 38.
<https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2014.03.016>
15. *Shen Y., Chu L., Zhuan R., Xiang X., Sun H., Wang J.* // *J. Environ. Manage.* 2019. V. 232. P. 171.
<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.11.050>
16. *Wang J., Chu L.* // *Radiat. Phys. Chem.* 2016. V. 125. P. 56.
<https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2016.03.012>
17. *Meeroff D.E., Bloetscher F., Shaha B.* // *Radiat. Phys. Chem.* 2019. V. 168. P. 108541.
<https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2019.108541>