

УДК 544.01+544.07

**Е.И. Янушевская**, магистр,  
**В.И. Супрунчук**, канд. хим. наук, доц.,  
**А.И. Букет**, канд. техн. наук, доц.,  
Нац. техн. ун-т Украины "КПИ"

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПОЛИГЕКСАМЕТИЛЕНГУАНИДИНА С ИОНАМИ Pb(II)

*О.И. Янушевська, В.И. Супрунчук, О.И. Букет.* **Взаємодія полігексаметиленгуанидина з іонами Pb(II).** Вивчено взаємодію нітрогеновмісного біоцидного полімеру полігексаметиленгуанидина, що поєднує властивості ліганда-комплексоутворювача, флокулянта і біоцида для обґрунтування процесів очистки води від Pb(II). Встановлена залежність ступеню зв'язування металу від концентрації полімера.

*Ключові слова:* очистка води, свинець, полігексаметиленгуанидин, ліганд, полімер.

*Е.И. Янушевская, В.И. Супрунчук, А.И. Букет.* **Взаимодействие полигексаметиленгуанидина с ионами Pb(II).** Изучено взаимодействие азотосодержащего бицидного полимера полигексаметиленгуанидина, совмещающего в себе свойства лиганда-комплексообразователя, флокулянта и бицида для обоснования процессов очистки воды от Pb(II). Установлена зависимость степени связывания металла от концентрации полимера.

*Ключевые слова:* очистка воды, свинец, полигексаметиленгуанидин, бицид, полимер.

*O.I. Yanushevskaya, V.I. Suprunchuk, O.I. Buket.* **Interaction of ions Pb(II) with polyhexamethyleneguanidine.** The interaction of nitrogen-containing biocidal polymer polyhexamethyleneguanidine, that combines the properties of a complexing ligand, a flocculant and a biocide, has been studied to justify the process of removing ions Pb (II) in water purification. The dependence of the metal's binding degree upon the polymer concentration has been established.

*Keywords:* water purification, lead, polyhexamethyleneguanidine, biocide, polymer.

Среди разнообразных проявлений экологического кризиса одной из первых по важности для окружающей среды и сложности ее устранения является проблема загрязнения воды ионами тяжелых металлов.

Все более усиливающееся влияние техногенного и антропогенного факторов не может не отражаться на степени загрязнения сточных вод, что вызывает необходимость модернизации существующих технологий очистки воды и поиска новых технологических процессов очистки.

Очистка воды от тяжелых металлов (ТМ), к которым относится и свинец (Pb(II)), необходима вследствие распространенности данных веществ в сточных водах различных отраслей промышленности, что приводит к превышению предельной допустимой концентрации этих опасных загрязнителей в природных водах. О крайней опасности тяжелых металлов говорит тот факт, что они включаются через трофическую цепь питания в биогенный круговорот и концентрируются в живых организмах, проявляя синергизм токсических свойств при одновременном присутствии нескольких различных ТМ.

В отличие от других поллютантов, способных разлагаться под действием физико-химических и биологических факторов или выводиться из почвы, тяжелые металлы сохраняются в ней длительное время даже после устранения источника загрязнения. Так период полураспада ТМ из почв по данным лизиметров (приборы, изучающие внутрипочвенный сток) варьирует в зависимости от свойств металлов: для Zn — 70...510, Cd — 13...1100, Cu — 310...1500, Pb — 740...5900 лет [1].

Невозможность предотвращения эмиссии металлов в атмосферу, почву, поверхностные воды приводит к необходимости создания высокоэффективных энерго- и ресурсосберегающих, малоотходных технологий водоподготовки и очистки сточных вод промышленных предприятий одновременно от всех основных групп загрязнителей, а особенно от ионов металлов первого класса опасности — Cd, Pb и Hg.

Существующие в промышленности методы очистки воды от ионов ТМ сводятся к ионообменным и, в основном, реагентным способам. Для успешного извлечения токсичных металлов из сточных или оборотных вод необходимо подщелачивание кислых металлосодержащих стоков и доведение рН-показателя воды до точки минимальной растворимости гидроксидов. Учитывая тот факт, что минимальная растворимость гидроксидов меняет свое положение с изменением температуры и солевого состава раствора, часть удаляемых ионов при определенной погрешности дозирования щелочных реагентов остается в водной среде. В результате эффективность очистки снижается [1].

Применение ионообменного метода не исключает применения реагентов — кислот, солей, щелочей для регенерации ионитов, которые, в свою очередь, необходимо утилизировать. К тому же основной проблемой успешного внедрения на предприятиях ионообменных установок остается их высокая стоимость.

Целью проведенных исследований являлось создание эффективного способа очистки воды от ионов тяжелых металлов с помощью азотосодержащего биоцидного полимера полигексаметиленгуанидина гидрохлорида (ПГМГ), успешно сочетающего в себе свойства биоцида, лиганда-комплексообразователя и флокулянта. ПГМГ имеет весьма высокую бактерицидную активность по отношению к широкому спектру микроорганизмов в сочетании с низкой токсичностью для человека в сравнении с другими биоцидами [2].

В элементарном звене ПГМГ содержится одна гуанидиновая группа, которая имеет две замещенные и одну протонированную аминогруппу, поэтому химические свойства ПГМГ аналогичны свойствам полиаминов и амонийных оснований.

При протонировании гуанидиновая группа переходит в гуанидиний-ион, который за счет ионогенной группировки  $>C=NH_2^+CG$  способен вступать в реакцию обмена анионов, обеспечивая растворимость полимера в воде и разбухание макро клубков под действием позитивных зарядов в сильно разведенных растворах. Функциональные группы полигуанидинов создают на полимерных цепочках высокий позитивный заряд и обеспечивают перспективную возможность образования донорно-акцепторной связи с ионами металлов, а именно Cr(III), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Pb(II), Zn(II) [3].

Обсуждаются данные исследований по взаимодействию ионов Pb(II) с ПГМГ в растворе. Для выяснения механизма удаления ионов металла определение остаточной концентрации Pb(II) в растворе в присутствии ПГМГ проводилось методом полярографии и ИК-спектроскопии.

Полярограммы для системы “Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> — ПГМГ” изучались на серии растворов с постоянной концентрацией Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и варьируемым содержанием ПГМГ:  $C_{Pb} = 1,9$  ммоль/л,  $C_{ПГМГ} \in (0,24;57,0)$  ммоль/л.

Увеличение концентрации ПГМГ сопровождается снижением предельного диффузионного тока полярографической волны Pb(II), что на рис. 1 представлено в виде соответствующего снижения концентрации аквакомплекса ионов Pb(II). При этом полярографически определяемые ионы Pb(II) не изменяют своей природы, на что указывает постоянное значение потенциала полуволны  $E_{1/2} = -520$  мВ. Увеличение концентрации ПГМГ в интервале  $2 \cdot 10^{-4} \dots 2 \cdot 10^{-2}$  моль/л сопровождается линейным снижением концентрации аквакомплекса ионов Pb(II) от исходного значения  $1,9 \cdot 10^{-3}$  моль/л. При концентрациях ПГМГ выше  $6 \cdot 10^{-3}$  моль/л раствор начинает опалесцировать. Учитывая факт постоянства рН раствора около 5,8 в пределах ошибки измерения при различных концентрациях ПГМГ можно предположить, что комплекс Pb(II) с ПГМГ в качестве лиганда становится центром образования мицеллы коллоидного раствора. С ростом концентрации ПГМГ от  $2 \cdot 10^{-3}$  моль/л и выше линейная зависимость нару-

шается, а опалесценция усиливается, что можно интерпретировать как дополнительную сорбцию ПГМГ на мицеллах.

ИК-спектры твердого ПГМГ и осадка системы “Pb(II) — ПГМГ” представлены на рис. 2. На ИК-спектрах твердого ПГМГ (рис. 2, а) наблюдаются ярко выраженные полосы поглощения  $1640\text{ см}^{-1}$ , которые соответствуют валентным колебаниям группы  $>C=NH_2^+Cl^-$ , полоса поглощения группы  $=NH$  ( $3175\text{ см}^{-1}$ ) и три полосы метиленовых группировок ( $2930, 2860, 1494\text{ см}^{-1}$ ).

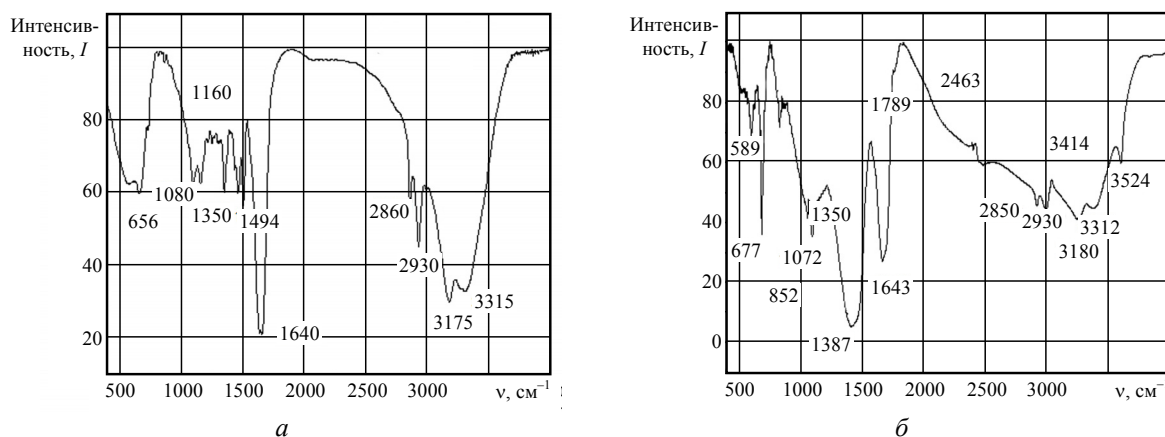


Рис. 2. ИК-спектры ПГМГ (а) и системы “Pb(II) — ПГМГ” (б)

Сравнение ИК-спектров твердого ПГМГ и осадка, который содержит ПГМГ и Pb(II) (рис. 2, б), выявляет очевидные изменения: bathochromный сдвиг полос поглощения гуанидинового кольца ( $3100...3300\text{ см}^{-1}$ ), уменьшение интенсивности валентных колебаний метиленовых групп ( $2930, 2860\text{ см}^{-1}$ ), полное исчезновение полосы метиленовой группы ( $1494\text{ см}^{-1}$ ), проявление в области  $1387\text{ см}^{-1}$  полос поглощения, характерных как для неплоских деформационных колебаний в узле  $SN=C<$  в структуре ПГМГ, так и для подтверждения участия двойных связей полимера в образовании относительно прочных координационных связей полимерных лигандов с катионами Pb(II) [4]. В то же время на спектрах практически не наблюдается уменьшение интенсивности валентных колебаний  $-N=C<$  ( $1640\text{ см}^{-1}$ ).

Изложенные результаты дают возможность предположить образование труднорастворимой соли с участием ионов Pb(II) и макромолекул ПГМГ без непосредственного участия гуанидиновой группы.

Турбидиметрические исследования системы “Pb(II) — ПГМГ” подтвердили образование твердой фазы (рис. 3), о чем свидетельствует увеличение оптической плотности в области  $250...300\text{ нм}$  до  $0,6...1,1$  в сравнении с  $0,06...0,155$  для раствора  $Pb(NO_3)_2$  при таком же значении pH 5,4.

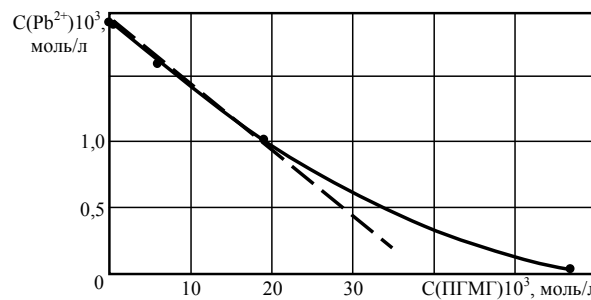


Рис. 1. Зависимость концентрации аквакомплекса Pb(II) от концентрации ПГМГ при полярографировании водного раствора системы “Pb(II) — ПГМГ”

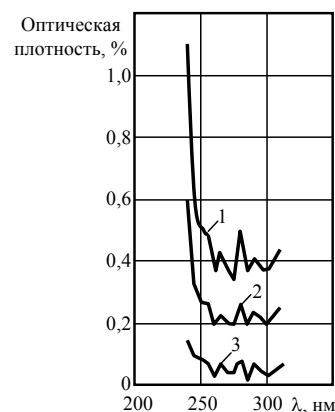


Рис. 3. Турбидиметрические характеристики системы “Pb(II) — ПГМГ”.  
Соотношение Pb(II):ПГМГ: 1:1 (1); 1:0,5 (2); 0:1 (3)

Таким образом, установлено, что в системе “Pb(II) — ПГМГ” взаимодействие происходит по механизму солеобразования с выпадением в твердую фазу труднорастворимого Pb(II)-гуанидиниевого соединения без участия донорно-акцепторного взаимодействия с азотом гуанидиновой группы. Это является предпосылкой для разработки новой технологии очистки воды от примесей Pb(II).

### Литература

1. Курганов, А.М. Гидравлические расчеты систем водоснабжения и водоотведения : справочник / А. М. Курганов, Н. Ф. Федоров ; под общ. ред. А.М. Курганова. — 3-е изд., перераб. и доп. — Л.: Стройиздат, 1986. — 440 с.
2. P.O'Malley, Leon. Biodegradability of end- group of the biocide polyhexamethylene biguanide (PHMB) assessed using model compounds / Leon P. O'Malley, Andrew N. Collins, Graham F. White // J. of Industrial Microbiology & Biotechnology. — 2006. — № 33. — P. 677 — 684.
3. Осипова, Е.А. Водорастворимые комплексообразующие полимеры / Е. А. Осипова // Соросов. образоват. журн. — 1999. — № 8. — С. 40 — 47.
4. Накамото, К. ИК- и спектры КР неорганических и координационных соединений / К. Накамото: [пер. с англ.]. — М.: Мир, 1991. — 536 с.

### References

1. Kurganov, A.M. Gidravlicheskie raschety sistem vodosnabzheniya i vodootvedeniya : spravochnik [Hydraulic calculations for water-supply systems and water disposal systems: Reference book] / A.M. Kurganov, N. F. Fedorov; ed. by A.M. Kurganov. — 3<sup>rd</sup> edition, revised and enlarged — Leningrad, 1986. — 440 p.
2. P.O'Malley, Leon. Biodegradability of end- group of the biocide polyhexamethylene biguanide (PHMB) assessed using model compounds / Leon P. O'Malley, Andrew N. Collins, Graham F. White. // Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology. — 2006. — Vol. 33. — pp. 677 — 684.
3. Osipova, E.A. Vodorastvorimye kompleksoobrazuyushchie polimery [Water-soluble chelate polymers] / E.A. Osipova // Sorosovskiy obrazovatel'nyy zhurnal [Soros's educational Journal]. — 1999. — # 8. — pp. 40 — 47.
4. Nakamoto, K. IK- i spektry KR neorganicheskikh i koordinatsionnykh soedineniy: [transl. from English]. [IR- and combination dispersion spectroscopy of inorganic and coordinating compounds] — Moscow, 1991. — 536 p.

Рецензент д-р техн. наук, проф. Одес. нац. политехн. ун-та Кожухарь В.Я.

Поступила в редакцию 7 октября 2013 г.