

Методология

УДК 636.2:636.087.7:541

DOI: <https://doi.org/10.31857/S2500-26272019658-60>**ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ВОДОРАСТВОРИМОГО ПОЛИМЕРА, ИСПОЛЬЗУЕМОГО ПРИ РАЗРАБОТКЕ КОРМОВОЙ ДОБАВКИ НОВОГО ТИПА****В.В. Быданова**, кандидат химических наук,
Н.В. Грудина, доктор биологических наук*Всероссийский научно-исследовательский институт радиологии и агроэкологии,
249032, Калужская область, Обнинск, Киевское ш., 109
E-mail: n.grudina2014@yandex.ru*

Высокомолекулярные водорастворимые наноразмерные полимеры (ВВП) имеют разное функциональное назначение и различные области применения. В животноводстве нами впервые был применен ВВП в кормлении жвачных животных с целью повышения их молочной и мясной продуктивности. При разработке инновационной кормовой добавки на основе наноразмерных анионных полимеров необходимо изучать их свойства, определяя присутствие этих полимеров в водных растворах. В настоящее время существует несколько основных методов определения концентрации ВВП в воде. Однако они имеют существенные недостатки, в том числе сложность выполнения, длительность процесса, применение агрессивных реагентов, использование дорогостоящего оборудования. Разработанный нами экспресс-метод количественного определения анионного ВВП является простым, точным и недорогим. Он основан на флокулирующих свойствах полимеров. Метод предусматривает приготовление основных и вспомогательных растворов пигмента охры золотистой и насыщенного раствора смеси солей хлорида натрия и калия, определение времени оседания пигмента охры золотистой в «холостом» опыте и в анализируемых растворах. Приведены формулы расчета скорости оседания охры и концентрации полимера. Метод может быть использован в диапазоне концентраций анионных полимеров 0,0001÷0,5 мг/мл. Экспресс-метод предназначен для специалистов химических лабораторий промышленных и сельскохозяйственных предприятий, научных и медицинских учреждений.

DETERMINATION OF THE CONCENTRATION OF HIGH-MOLECULAR WATER-SOLUBLE POLYMER USED IN THE DEVELOPMENT OF A NEW TYPE OF FEED ADDITIVE**Bydanova V.V., Grudina N.V.***All-Russian Research Institute of Radiology and Agroecology,
249032 Kaluzhskaya oblast, Obninsk, Kievskoe sh., 109
E-mail: n.grudina2014@yandex.ru*

High molecular weight water soluble nanoscale polymers (HWP) have different functional functions and different applications. For the first time in livestock, we applied GDP in feeding ruminants to increase their dairy and meat productivity. When developing an innovative feed additive based on nanosized anionic polymers, it is necessary to study their properties, for this purpose it is necessary to determine the presence of these polymers in aqueous solutions. Currently, there are several basic methods for determining the concentration of HWP in water. However, they have significant disadvantages, including complexity of execution, duration of the process, use of aggressive reagents, necessity to use expensive equipment. Our rapid method of quantifying anionic HWP is simple, accurate and inexpensive. The method is based on the flocculating properties of polymers. The method envisages preparation of basic and auxiliary solutions of golden ochre pigment and saturated solution of mixture of sodium and potassium chloride salts, determination of time of gold ochre pigment settling in «idle» test and in analysed solutions. Formulas for calculation of ochre sedimentation rate and polymer concentration are given. The method can be used in the concentration range of anionic polymers 0.0001 ÷ 0.5 mg/ml. The express method is intended for specialists of chemical laboratories of industrial and agricultural enterprises, scientific and medical institutions.

Ключевые слова: высокомолекулярный водорастворимый анионный полимер, пигмент охры, скорость оседания, время оседания, концентрация, флокуляция

Key words: high-molecular water-soluble polymer, ochre pigment, settling rate, settling time, concentration, flocculation

Высокомолекулярные водорастворимые наноразмерные полимеры (ВВП) в зависимости от состава и строения имеют разное функциональное назначение и различные области применения: в оборонной промышленности, при производстве бумаги, в добыче полезных ископаемых, в сельском хозяйстве, медицине и в других отраслях [1-3]. В животноводстве нами впервые был применен ВВП в кормлении жвачных животных с целью повышения их молочной и мясной продуктивности [4-7]. Основное свойство этих полимеров – способность образовывать белок-полимерные комплексы – может быть использовано для снижения распада кормовых протеинов в рубце жвачных; способность взаимодействовать с плазматической мембраной – для уси-

ления всасывания питательных веществ; способность связываться с ферментами – для повышения пищеварительной активности желудочно-кишечного тракта. Все вышеупомянутое способствует увеличению продуктивности животных.

При разработке инновационной кормовой добавки на основе наноразмерных полимеров необходимо изучение их свойств, прежде всего, определение присутствия этих полимеров в водных растворах. В настоящее время существует несколько основных методов определения концентрации ВВП в воде: адсорбционно-фотометрический, седиментационный, фильтрационный и гидролиза полимера кислотой или щелочью [8-12]. Однако эти методы имеют существенные недостатки:

во-первых, сложность из-за использования большого числа операций; во-вторых, длительность процесса, особенно на стадиях колоночной сорбции или фильтрации; в-третьих, применение в работе агрессивных реагентов (концентрированной серной кислоты, щелочи и других); и в четвертых, наличие дорогостоящего спектротрического оборудования. Таким образом, возникает задача разработки более доступного метода определения содержания ВВП, не требующего сложного оборудования и специальной подготовки сотрудников, применимого в условиях лабораторий и предприятий сельского хозяйства.

Целью исследований была разработка простого, точного и недорогого экспресс-метода количественного определения ВВП в водных растворах. Разработанный метод устанавливает принцип количественного определения в воде содержания анионных ВВП при концентрации полимера от 0,0001 ÷ 0,5 мг/мл. Новизна исследований заключается в том, что впервые при количественном определении анионных высокомолекулярных полимеров в растворах используются только их уникальные флокулирующие свойства [13-15].

Методика. В качестве ВВП использовали высокомолекулярный водорастворимый анионный полимер, имеющий линейную структуру молекулы и молекулярную массу $10^5 \div 10^6$ дальтон; в качестве сорбента полимера – пигмент «охра сухая золотистая», а также применяли насыщенный раствор солей NaCl и KCl. Для определения концентрации ВВП было использовано флокулирующее свойство полимера – способность образовывать крупные агрегаты (флокулы), которые под действием силы тяжести быстро оседают.

Флокуляция происходит вследствие адсорбции макромолекул полимера в результате их физического или химического связывания с поверхностью частиц сорбента – охры – по механизму мостикообразования или нейтрализации зарядов. Если в анализируемом растворе присутствует высокомолекулярный полимер, то порошок охры укрупнится и будет быстро отстаиваться. Кинетика седиментации охры оценивалась по движению во времени границы раздела между осветленной и неосветленной частями суспензии. Добиться четкой границы раздела фаз возможно только при высоких концентрациях дисперсной фазы и когда седиментация происходит в режиме стесненного оседания. Поэтому для испытаний с целью определения скорости оседания взвешенных твердых частиц требуется довольно ограниченный объем. Обоснованность использования такой методики определения массовой концентрации анионных ВВП в воде по его флокулирующей способности приведена в научных работах [16,17].

Результаты и обсуждение. Для исполнения экспресс-метода по определению концентрации ВВП следует провести подготовительные работы, перечисленные ниже.

а). Подготовить необходимые приборы и реактивы: мерный цилиндр с пробкой объемом 250 мл; мерную колбу объемом 1,0 л; колбу коническую объемом 250 мл; химический стакан объемом 100 мл; натрий хлористый химически чистый; калий хлористый химически чистый; пигмент «охра золотистая», марка 02 – ТУ 301-10-019-90; вода дистиллированная; секундомер, класс 3, цена деления секундной шкалы 0,2 с.

б). Подготовить охру.

Пигмент «охра золотистая» просушить в шкафу при $t = 100^\circ\text{C}$ в течение 2-х часов. В коническую колбу засыпать 10 г охры, добавить 100 мл дистиллированной воды и кипятить на водяной бане 10 мин, полученную суспензию охры охладить до комнатной температуры.

в). Приготовить насыщенный раствор NaCl + KCl. Засыпать 258 г NaCl и 120 г KCl в мерную колбу на 1 л, добавить 800 мл дистиллированной воды и кипятить на водяной бане до тех пор, пока на дне останется небольшое количество соли (осадок полностью не растворится, так как раствор насыщенный). Раствор охладить, затем довести его объем дистиллированной водой до отметки 1 л.

После проведения подготовительных работ следует перейти к выполнению самого экспресс-метода по определению концентрации ВВП, четыре этапа которого описаны ниже.

1) Определить скорость осаждения охры в «холостом» опыте.

Приготовить 4%-ую суспензию порошка охры золотистой следующим образом. В цилиндр объемом 250 мл количественно перенести подготовленную по п. б) суспензию охры и довести объем до 150 мл. На стенке цилиндра сделать отметки на расстоянии 10 см (между делениями 230 – 130 мл). К суспензии в цилиндре добавить 100 мл насыщенного раствора солей NaCl и KCl, приготовленного по п. в). Перемешать суспензию в цилиндре путем 3-х кратного его переворачивания. Определить время ($T_{\text{хол}}$) отстаивания суспензии охры по перемещению границы осветленного слоя между метками (10 см). Скорость осаждения охры ($w_{\text{хол}}$) в «холостом» опыте (без полимера) рассчитать по формуле 1:

$$w_{\text{хол}} = \frac{0,1 \cdot 3600}{T_{\text{хол}}} \text{ м/ч} \quad (1)$$

2) Определить скорость осаждения охры с добавлением анализируемого раствора (раствор №1 с неизвестной концентрацией полимера).

Добавить в цилиндр с суспензией охры небольшое количество раствора №1 (1 ÷ 5 мл), перемешать суспензию путем 3-х кратного переворачивания цилиндра и определить время перемещения осветленного слоя между метками ($T_{\text{анал.1}}$). Скорость осаждения охры в присутствии раствора №1 ($w_{\text{анал.1}}$) рассчитать по формуле 2:

$$w_{\text{анал.1}} = \frac{0,1 \cdot 3600}{T_{\text{анал.1}}} \text{ м/ч} \quad (2)$$

Если скорость осаждения охры при добавлении анализируемого раствора №1 ($w_{\text{анал.1}}$) в сравнении с «холостым» опытом будет близка скорости осаждения охры в «холостом» опыте ($w_{\text{хол}}$), то это значит, что в анализируемом растворе №1 полимер отсутствует, и его концентрация ($C_{\text{пол.1}}$) равна 0. Если же скорость осаждения охры ($w_{\text{анал.1}}$) значительно выше при добавлении раствора №1 в сравнении с «холостым» опытом, то в растворе присутствует полимер. Частицы охры при этом значительно укрупняются, и осадок быстро оседает. В этом случае необходимо приготовить раствор полимера известной концентрации (раствор №2) и выполнять исследования по пункту в).

3) Определить скорость осаждения охры с добавлением раствора полимера известной концентрации.

Приготовить раствор полимера известной концентрации $C_{\text{пол.2}}$ (раствор №2). Добавить в цилиндр с суспензией охры небольшое количество раствора №2 (1,0 ÷ 5,0 мл), перемешать суспензию путем 3-х кратного переворачивания цилиндра и определить время пе-

ремещения осветленного слоя между метками ($T_{\text{анал.2}}$). Скорость осаждения охры в присутствии раствора №2 ($w_{\text{анал.2}}$) рассчитать по формуле 2.

4). Провести расчет неизвестной концентрации полимера. Чтобы определить неизвестную концентрацию полимера ($C_{\text{пол.1}}$) в растворе №1 (в случае большого расхождения скоростей осаждения охры в «холостом» опыте и анализируемом растворе), нужно найти соотношение скоростей перемещения осветленного слоя между метками на цилиндре в присутствии неизвестного и известного растворов. Полученный результат умножить на известную концентрацию ($C_{\text{пол.2}}$) раствора №2 по формуле 3:

$$C_{\text{пол.1}} = \frac{w_{\text{анал.1}}}{w_{\text{анал.2}}} \times C_{\text{пол.2}} \quad (3)$$

Пример определения неизвестной концентрации высокомолекулярного водорастворимого анионного полимера в водном растворе.

Обозначим раствор с неизвестной концентрацией полимера как раствор №1, а с известной концентрацией – раствор №2. Известно, что раствор №2 имеет концентрацию полимера 0,03% или 300 мг/л. В цилиндр с суспензией охры вносим 1,5 мл раствора №2. Время оседания охры ($T_{\text{анал.2}}$) равно 20 с или 0,0055 ч.

Зная расстояние перемещения охры (оно всегда постоянно и равно 10 см или 0,1 м) и время прохождения этого расстояния слоем охры, определяем скорость перемещения осветленного слоя между метками в присутствии известного раствора (формула 2).

$$w_{\text{анал.1}} = \frac{0,1 \text{ м}}{0,0055 \text{ ч}} = 18,2 \text{ м/ч}$$

В результате получили значение скорости осаждения охры в присутствии раствора полимера №2, имеющего концентрацию 0,03% (300 мг/л), равную 18,2 м/ч. Подобным образом определяем скорость осаждения охры неизвестного раствора. Допустим, время оседания охры с раствором №1 ($T_{\text{анал.1}}$) равно 415 с (0,1153 ч), тогда скорость перемещения осветленного слоя между метками в присутствии раствора неизвестной концентрации будет равна 0,867 м/ч (см. формулу 2). Применяя формулу 3, получаем, что скорость ($w_{\text{анал.1}}$) в присутствии раствора неизвестной концентрации (раствор №1) в 0,0476 раз меньше, чем ($w_{\text{анал.2}}$) (раствор №2), поэтому и концентрация анализируемого раствора будет во столько же раз меньше, чем у раствора №2, то есть $0,0476 \times 300 \text{ мг/л} = 14,3 \text{ мг/л}$.

Таким образом, предлагаемый экспресс-метод количественного определения высокомолекулярного водорастворимого полимера на основе флокуляции прост в исполнении, не требует больших затрат времени, позволяет работать в достаточно широком диапазоне концентраций анионных ВВП в водных растворах (0,0001÷0,5мг/мл) без использования дорогостоящего

оборудования и реактивов. Экспресс-метод может быть использован специалистами химических лабораторий промышленных и сельскохозяйственных предприятий, научных и медицинских учреждений.

Литература.

1. Николаев А.Ф., Охрименко Г.И. Водорастворимые полимеры. – Л.: Химия, 1979. – 144 с.
2. Кабанов В.А., Петров Р.В., Хаитов Р.М. Искусственные антигены и вакцины на основе неприводных электролитов // В кн.: Итоги науки и техники: Иммунология. – М.: ВИНТИ, 1984. – Т.13. – С.6-53.
3. Драгинский В.Л., Алексеева Л.П. Повышение эффективности реагентной обработки воды на водопроводных станциях // Водоснабжение и санитарная техника. – 2000. – №5. – С.11-14.
4. Быданова В.В. Изучение диффузионных и комплексобразующих свойств высокомолекулярных водорастворимых полимеров как возможной основы кормовых добавок нового типа // Проблемы биологии продуктивных животных. – 2013. – № 4. – С.105-113.
5. Бектуров Е.А., Бимендина Л.А. Интерполимерные комплексы. – Алма-Ата: Наука, 1977. – 264 с.
6. Грудина Н.В., Быданова В.В. Оценка сорбционных и диффузионных свойств высокомолекулярных водорастворимых полимеров, используемых в составе новой кормовой добавки // Проблемы биологии продуктивных животных. – 2011. – №1. – С.111-116.
7. Грудина Н.В., Грудин Н.С., Быданова В.В. Новый тип кормовых добавок на основе полимеров // Доклады РАСХН. – 2015. – №6. – С.47-49.
8. Вейцер Ю.И., Миңц Д.М. Высокомолекулярные флокулянты в процессах очистки природных и сточных вод. – М.: Стройиздат, 1984. – 200 с.
9. Petzold G., Geissler U., Smolka N., Schwarz S. Influence of humic acid on the flocculation of clay // Colloid Polym. Sci. – 2004. – V.282. – P.670-676.
10. Unno Hajime. Kagaku kogē // Chem.Ind. – 1984. – V.35. – No.2. – P.171-179.
11. Myagchenkov V.A., Kurenkov V.F. Polym.-Plast. // Technol. Eng. – 1991. – V.30. – No.2-3. – P.109-135.
12. Габриелова Л.И. Синтетические высокомолекулярные флокулянты как осветлители суспензий и ускорители фильтрации. М.: ЦИИИЦветмет, 1962. – 39 с.
13. Vostrcil J., Juracka F. Commercial organic flocculants. Park (N.Y.). Noyes data corp. 1976. – V.7. – 173 p.
14. Куренков В.Ф., Снигирев С.В. Флокулирующие свойства полимеров. – Казань: Казанский государственный технологический университет, 2000. – 32 с.
15. Герасимов Г.Н. Процессы коагуляции-флокуляции при обработке поверхностных вод // Водоснабжение и санитарная техника. – 2001. – №3. – С.24-30.
16. Проскуряков В.А., Шмидт Л.И. Очистка сточных вод в химической промышленности. – Л.: Химия, 1977. – 464 с.
17. Яковлев С.В., Карелин Л.А. Очистка производственных сточных вод. – М.: Стройиздат, 1985. – 335 с.

Поступила в редакцию 25.04.19
После доработки 10.06.19
Принята к публикации 07.07.19