

УДК 543.552.054.1; 547-326

DOI 10.17223/24135542/12/6

В.В. Шелковников, А.Ю. Шибает, К.Ю. Новолоков

*Национальный исследовательский Томский государственный университет
(г. Томск, Россия)*

Инверсионный вольтамперометрический метод определения степени замещения в карбоксиметилцеллюлозе

Предложена методика определения степени замещения карбоксиметилцеллюлозы методом инверсионной вольтамперометрии. Определение основано на образовании неэлектроактивного комплекса карбоксиметилцеллюлозы с ионами меди и определении свободных ионов меди методом инверсионной вольтамперометрии на электроде, модифицированном твердым полимерным электролитом на основе сополимеров метилметакрилата и метакриловой кислоты с инкапсулированной ртутью. Стадии подготовки пробы и анализ совмещены в одной ячейке.

Ключевые слова: карбоксиметилцеллюлоза; степень замещения; инверсионная вольтамперометрия; модифицированный электрод.

Введение

Главными показателями качества, определяющими практическую ценность соли карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ) и область ее использования, являются степень замещения по карбоксиметильным группам и степень полимеризации. Степень замещения определяется количеством метилкарбоксильных групп в ста звеньях макромолекулы КМЦ, где водород замещается на группу $-\text{CH}_2\text{COONa}$. Степень замещения по карбоксиметильным группам влияет на такое важное свойство соли КМЦ, как растворимость ее в воде, поэтому необходимы надежные и экспрессные методы контроля степени замещения.

В отечественной и зарубежной литературе имеются немногочисленные методики определения степени замещения. В технических условиях на натрий-карбоксиметилцеллюлозу техническую [1] для определения степени замещения приводится методика, в основу которой положен патент 1921 г. [2]. Метод основан на осаждении Na-КМЦ в виде медной соли карбоксиметилцеллюлозы сульфатом меди и йодометрическом определении меди в ней (для расчета степени замещения) и не вступившего в реакцию избытка сульфата меди (для расчета массовой доли основного вещества). Данный метод определения используется в настоящее время в качестве общепринятого. Главным его недостатком является длительная процедура анализа.

В других методиках для определения степени замещения используют свойство карбоксильной группы принимать участие в кислотно-основных

взаимодействиях [3–6]. Методы основаны на обратном титровании избытка щелочи, не вступившей в реакцию нейтрализации карбоксильных групп КМЦ. На образовании малорастворимых комплексов КМЦ с кальцием и ураном основаны методы определения степени замещения [7]. В работах [8, 9] определение ведут по количеству натрия, входящего в состав КМЦ. Методики заключаются в озолении образцов КМЦ и последующем определении в зольном остатке натрия в виде NaCl или Na₂SO₄ гравиметрическим методом или методом атомно-эмиссионной спектроскопии. Степень замещения возможно определять также калориметрически или нефелометрически [3, 10]. Все перечисленные методы определения, за исключением арбитражного, имеют один существенный недостаток: анализируемые образцы не должны содержать никаких примесей. Поэтому анализу предшествует длительная стадия пробоподготовки, заключающаяся в отмывании образцов от примесей спиртовыми растворами, из-за чего возможна частичная потеря основного вещества.

В работе [11], предложено определять степень замещения по ИК-спектру. В процессе карбоксиметилирования наблюдаются изменение формы контура полосы частотных колебаний ОН-группы и смещение максимума этой полосы от 3 400 см⁻¹ (исходная целлюлоза) до 3 500 см⁻¹ (Na-КМЦ с $\gamma = 2,0$). Зависимость частоты поглощения ОН-групп и симметрия этой полосы положены в основу определения степени замещения. В работе [12] в качестве метода определения степени замещения предложено использовать УФ-спектроскопию. Линейная зависимость оптической плотности при 200 нм наблюдается в диапазоне 0,001–0,05 г/дм³ коллаген пептида. Метод сканирующей микроскопии для определения степени замещения описан в [13]. Данный метод авторы позиционируют как безреагентный «зеленый» метод исследования.

Методы ИК-, УФ-спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии не нашли широкого применения, поскольку требуют использования дорогостоящего оборудования и при этом являются полуколичественными, так как нет стандартных образцов, относительно которых можно проводить определение степени замещения.

В работе [14] нами был предложен метод определения степени замещения кондуктометрическим титрованием. Результаты, полученные данным методом, имеют высокую сходимость с арбитражным методом. Однако есть и недостаток – погрешность на результаты измерений оказывает гликолевая кислота, которая титруется вместе с исследуемым образцом Na-КМЦ. Во избежание этого образец Na-КМЦ необходимо отмывать метанолом, а затем высушивать до постоянной массы, что значительно замедляет процедуру анализа.

Исходя из вышеизложенного следует, что наряду с разработкой новых технологий производства КМЦ необходимы и новые надежные и экспрессные методы определения степени замещения. В этом отношении перспективным методом может быть инверсионная вольтамперометрия (ИВА), благодаря высокой чувствительности и простоте аппаратного оформления.

Экспериментальная часть

Подготовка образцов к анализу. Точную навеску КМЦ, предварительно высушенную в сушильном шкафу при температуре 105°C в течение 60 мин, смачивали этанолом и растворяли в бидистиллированной воде. Аликвотную часть раствора КМЦ переносили в кварцевый стакан, прибавляли 10 см³ бидистиллированной воды, 1 М раствором хлороводородной кислоты доводили pH до 2. В полученный раствор вносили точно измеренный объем стандартного раствора меди (II) и по каплям прибавляли 1 М раствор NaOH, повышая pH до 4–4,2. Полученную пробу оставляли при постоянном перемешивании на 30 мин и затем приступали к вольтамперометрическому анализу. Концентрацию меди оценивали методом стандартной добавки.

Аппаратура и материалы. В работе использовали бидистиллированную воду, хлороводородную кислоту (ос.ч.), гидроксид натрия (х.ч.), этанол (60 об. %); стандартный раствор меди получали путем разбавления ГСО 7836–2000 МСО 0295:2002 (1 г/дм³). pH раствора контролировали с помощью pH-метра / иономера «ИТАН» с комбинированным стеклянным электродом. Концентрацию меди определяли на вольтамперометрическом анализаторе TA-Lab, в двухэлектродной ячейке, в постоянноточковом режиме. В качестве индикаторного электрода использовали углеродсодержащий электрод, модифицированный инкапсулированной в полимерной пленке ртутью, приготовленный по методике [15], электродом сравнения служил хлоридсеребряный электрод в 1 М KCl.

Результаты и их обсуждение

Карбоксиметилцеллюлоза не способна давать предельный ток окисления–восстановления в рабочей области потенциалов метода вольтамперометрии. Для определения степени замещения мы предлагаем косвенный метод, основанный на определении электроактивного вещества – меди, не вступившей в реакцию взаимодействия с карбоксильными группами КМЦ.

При внесении в водный раствор КМЦ солей меди (II) образуется мало-диссоциирующий комплекс (рис. 1).

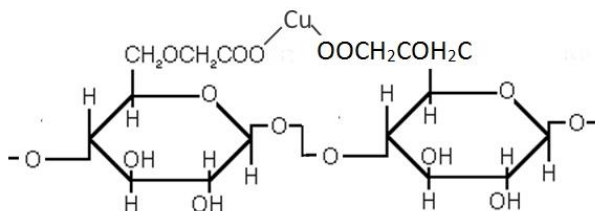


Рис. 1. Структурная формула комплекса меди с КМЦ

Для предотвращения гидролиза перед введением меди раствор КМЦ необходимо подкислить до pH 2, а затем медленно повысить pH до 4–4,2 для связывания меди в комплекс [1].

В качестве рабочего электрода для определения меди методом ИВА мы предлагаем использовать углеродсодержащий электрод, модифицированный пленкой сополимера метилметакрилата и метакриловой кислоты (1:6), содержащей трифторацетат ртути. Данный электрод не пассивируется в присутствии КМЦ. Варьируя толщину полимерной пленки, можно регулировать чувствительность электрода. Поскольку необходимо контролировать достаточно высокие концентрации меди в растворе, оптимальная пленка формируется при нанесении на поверхность углеродсодержащего электрода 50 мкл раствора модификатора. При коагуляции полимерной композиции в водном растворе и катодной поляризации электрода в полимерной пленке образуются ртутные центры, на которых и происходит восстановление ионов меди [16].

На рис. 1 представлена кинетическая кривая образования комплекса при pH 4,2. Скорость образования комплекса контролировали методом ИВА по уменьшению концентрации меди в растворе. В процессе контакта реагентов содержание меди снижается до постоянного предельного значения, поэтому перед началом регистрации вольтамперных кривых необходимо установить на стадии подготовки в программе анализатора TA-Lab режим вибрации электрода для перемешивания раствора в течение 20 мин для образования комплекса.

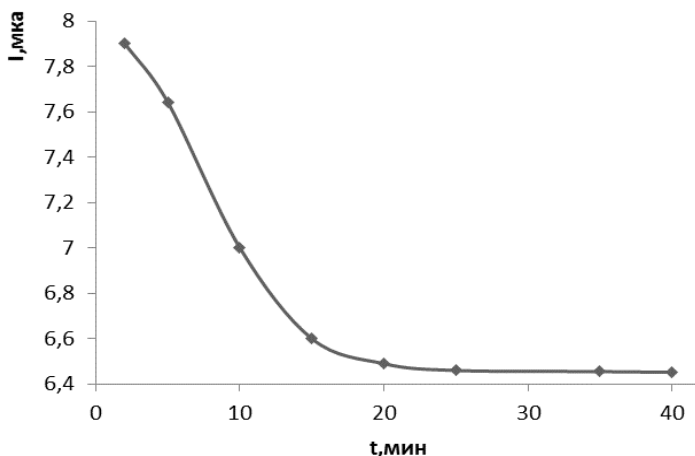


Рис. 2. Кинетическая кривая образования комплекса меди с КМЦ

Для выбора оптимальных условий регистрации вольтамперных кривых изучено влияние потенциала электролиза на величину анодного пика меди. На рис. 3 представлена зависимость анодного пика меди от потенциала накопления при pH 4,2. В присутствии КМЦ наблюдается два участка предельного тока: первый ($-0,7 \div -1,2$ В) соответствует восстановлению на электроде несвязанной в комплекс меди, второй – отрицательнее $-1,4$ В, очевидно, обусловлен восстановлением комплекса меди с КМЦ. При отсутствии в анализируемом растворе КМЦ второго предельного участка не наблюдается. Поэтому в качестве оптимально потенциала электролиза

нами выбран потенциал $-0,8$ В, при котором комплекс меди с КМЦ не-электроактивен.

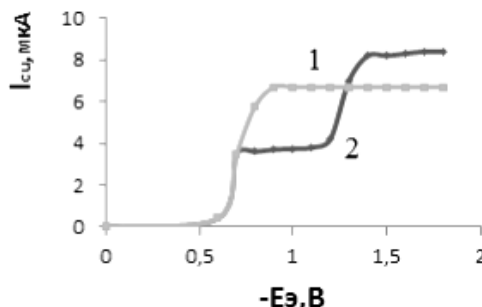


Рис. 3. Зависимость величины анодного пика меди от потенциала электролиза. Фоновый электролит – HCl ($\text{pH } 4,2$). 1 – $\text{C}(\text{Cu}^{2+}) = 20 \text{ мг/дм}^3$, 2 – $\text{C}(\text{Cu}^{2+}) = 40 \text{ мг/дм}^3 + 8,57 \text{ мг/дм}^3 \text{ NaКМЦ}$ ($\gamma = 70\%$), время электролиза 30 с

Анодный пик меди линейно зависит от времени накопления в диапазоне от 10 до 180 с. Оптимальная скорость развертки потенциала 50 мВ/с. Зависимость тока пика меди линейна в диапазоне концентраций $1\text{--}45 \text{ мг/дм}^3$ и подчиняется уравнению $I = 0,62 \cdot C$ ($R = 0,9986$).

На рис. 4 представлены вольтамперные кривые, полученные для оценки степени замещения КМЦ.

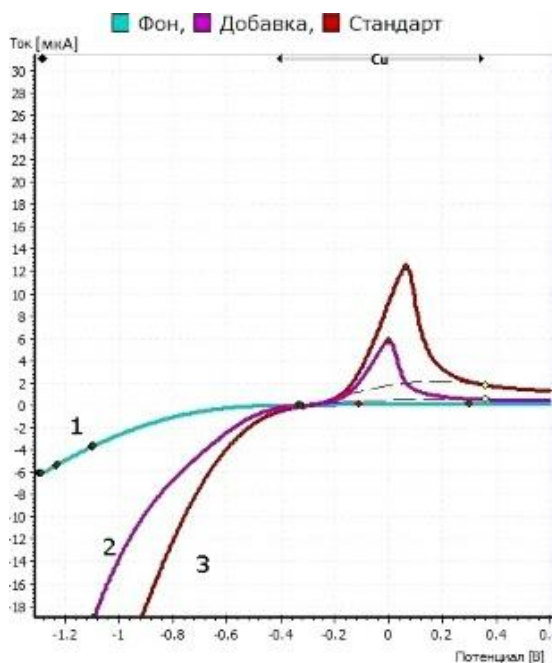


Рис. 4. Вольтамперные кривые по оценке степени замещения КМЦ. 1 – фоновая кривая ($\text{pH } 4,2$); 2 – комплекс $\text{Cu}\text{--}\text{КМЦ}$; 3 – стандартная добавка Cu^{2+} (мг/дм^3)

Степень замещения карбоксиметильных групп в КМЦ рассчитывали по формуле:

$$\gamma = \frac{162\omega}{31,77 - 0,888\omega},$$

где 162 – молярная масса элементарного звена макромолекулы целлюлозы, г; 0,888 – увеличение молярной массы этого звена при введении в него одной группы $(-\text{CH}_2\text{COO})_2\text{Cu}$; 31,77 – молярная масса эквивалента меди в реакции с КМЦ; ω – массовая доля меди в медной соли КМЦ, %, которую вычисляют по формуле:

$$\omega = \frac{m - m_1}{m + m - m_1} \cdot 100\%,$$

где m – масса меди, введенная в ячейку; m_1 – масса несвязанной в комплекс меди; m_2 – масса КМЦ из расчета на сухое вещество, внесенная в электрохимическую ячейку.

Результаты определения степени замещения КМЦ

№ образца	Метод определения степени замещения		$t_{\text{эксп}} (n = 3)$ ($t_{0,05; 2} = 4,3$)
	ИВА	Йодометрическое титрование [1]	
CMS-24	$69,2 \pm 1,4$	$67,2 \pm 2,6$	2,52
CMS-46	$121,4 \pm 5,6$	$125,3 \pm 6,8$	3,46
CMS-32	$56,2 \pm 2,4$	$53,1 \pm 1,9$	3,22
CMS-74	$81,1 \pm 1,9$	$78,0 \pm 2,2$	1,68
CMS-96	$130,2 \pm 4,2$	$128,8 \pm 3,4$	2,29

Оценку правильности результатов анализа по разработанной методике проводили сравнением с результатами, полученными по методике [1] (таблица). Значимых различий между результатами, полученными по разным методикам, нет. Доверительные интервалы перекрываются, результаты не содержат систематической ошибки.

Заключение

Показана возможность использования метода инверсионной вольтамперометрии для определения степени замещения в карбоксиметилцеллюлозе. Методика определения отличается простотой и экспрессностью. В качестве рабочего электрода для определения несвязанной в комплекс меди предложено использовать полимерный композиционный электрод, модифицированный трифторацетатом ртути, позволяющий за счет толщины полимерной пленки значительно расширить диапазон определяемых концентраций меди. По метрологическим характеристикам предложенная методика не уступает методике определения степени замещения йодометрическим методом, используемой в настоящее время в качестве арбитражной.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках работ по соглашению № 14.578.21.0119 о предоставлении субсидии (уникальный идентификатор

соглашения: RFMEFI57815X0119) в целях реализации федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы».

Литература

1. ТУ 2231-002-50277563–2000. Натрий карбоксиметил-целлюлоза техническая. Технические условия.
2. Janson J. Патент (Германия) № 323303. 1921 г.
3. Петропавловский Г.А. Гидрофильные частично замещенные эфиры целлюлозы и их модификация путем химического сшивания / Ин-т высокомолекулярных соединений. Л. : Наука, 1988. 288 с.
4. Varshney V.K., Bisht S.S., Rana V., Gupta P.K. Synthesis and characterization of carboxymethyl cellulose from office waste paper: A greener approach towards waste management. // Waste Management. 2015. Vol. 38. P. 33–40.
5. Haleema N., Arshada M., Shahidb M., Tahir M.A. Synthesis of carboxymethyl cellulose from waste of cotton ginning industry // Carbohydrate Polymers. 2014. Vol. 113. P. 249–255.
6. Sagar A.D., Pulle J.S., Reddy S.M., Yadav M.V. Microwave assisted synthesis of carboxymethyl starch // Int. J. Chem. Sci. 2012. Vol. 10 (1). P. 36–42.
7. Philipp B., Dautzenberg H., Linow K.-J., Kötzt J., Dawydoff W. Polyelectrolyte complexes – recent developments and open problems // Progr. Polym. Sci. 1989. Vol. 14. P. 91–172.
8. Wassmer K.H., Schroeder U., Horn D. Characterization and detection of polyanions by direct polyelectrolyte titration // Makromol. Chem. 1991. Vol. 192. P. 553.
9. Capitani D., Porro F. & Segre A.L. High field NMR analysis of the degree of substitution in carboxymethyl cellulose sodium salt // Carbohydr. Polym. 2000. Vol. 42. P. 283–286.
10. Heinze T. Carboxymethyl ethers of cellulose and starch // Химия растительного сырья. 2005. № 3. С. 13–29.
11. Фаттахов И.Б. Технология производства натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы низкомолекулярным способом для нефтедобывающей промышленности : дис. ... канд. техн. наук. Казань, 2000. 168 с.
12. Lihong Fana, Min Penga, Xiaoyu Zhoua, Huan Wua, Jin Hua, Weiguo Xie b, Shuhua Liub. Modification of carboxymethyl cellulose grafted with collagen peptide and its antioxidant activity // Carbohydrate Polymers. 2014. Vol. 112. P. 32–38.
13. Singh R.K., Khatri O.P. A scanning electron microscope based new method for determining degree of substitution of sodium carboxymethyl cellulose // Journal of Microscopy. 2012. Vol. 246, pt. 1. P. 43–52.
14. Шелковников В.В., Шибает А.Ю., Алтыев А.М. Определение степени замещения в натриевых солях карбоксиметилцеллюлозы и карбоксиметилкрахамала методом кондуктометрического титрования // Наука сегодня: факты, тенденции, прогнозы : материалы междунар. науч.-практ. конф., г. Вологда, 28 июня 2017 г. Вологда, 2017. № 1.
15. Shelkovnikov V.V., Anishchenko M.V., Anishchenko Yu.V., Minaev K.M. Metal-Polymer Sensors for Voltammetric Analysis // Key Engineering Materials. 2015. Vol. 670. P. 264–269.
16. Минаев К.М., Шелковников В.В. Определение Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} в природных объектах методом инверсионной вольтамперометрии на графитовом электроде, модифицированном ртутьсодержащим акриловым полиэлектролитом // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2010. Т. 76, № 9. С. 12–15.

Информация об авторах:

Шелковников Владимир Витальевич – канд. хим. наук, доцент, доцент кафедры аналитической химии Томского государственного университета (г. Томск, Россия). E-mail: shvv@chem.tsu.ru

Шibaев Алексей Юрьевич – аспирант кафедры аналитической химии Томского государственного университета (г. Томск, Россия). E-mail: alex941g@gmail.com

Новолоков Кирилл Юрьевич – студент химического факультета Томского государственного университета (г. Томск, Россия). E-mail: novolokov.kirill@gmail.com

Tomsk State University Journal of Chemistry, 2018, 12, 57–65. DOI: 10.17223/24135542/12/6

V.V. Shelkovnikov, A.Yu. Shibaev, K.Yu. Novolokov

National Research Tomsk State University (Tomsk, Russia)

Stripping voltammetric method for determining the degree of substitution in carboxymethylcellulose

The main indicators of quality that determine the practical value of the salt of carboxymethylcellulose (CMC) and the area of its use are the degree of substitution by carboxymethyl groups and the degree of polymerization. The degree of substitution is determined by the number of methyl carboxyl groups in one hundred units of the CMC macromolecule, where hydrogen is replaced by the $-CH_2COONa$ group. The degree of substitution by carboxymethyl groups affects such an important property of the CMC salt as its solubility in water, therefore reliable and rapid methods are needed to control the degree of substitution. The currently used methods for determining the degree of substitution in carboxymethylcellulose (CMC) have a number of significant drawbacks: long analysis time, high labor intensity, the need for preliminary sample preparation, affecting the quality of the results. The article presents a method for determining the degree of substitution of carboxymethylcellulose by stripping voltammetry. The proposed method is based on the formation of a non-electroactive complex of carboxymethyl cellulose with copper ions and the determination of free copper ions by stripping voltammetry. The conditions for the formation of a complex of copper with carboxymethylcellulose (pH 4.0 - 4.2) and the determination of copper unbound in the complex by stripping voltammetry have been optimized. It is proposed to use a graphite electrode modified with a solid polymer electrolyte based on copolymers of methyl methacrylate and methacrylic acid with encapsulated mercury as an indicator electrode for the determination of copper. The fixing of the polymer film on the surface of the electrode occurs due to physical adsorption. The modified electrode retains its performance for 50 cycles. By varying the thickness of the polymer film deposited on the electrode, it is possible to significantly expand the range of detectable concentrations of unbound copper. The optimum potential for electroconcentration of copper is -0.8 V; when accumulating in a more negative potential region, the copper complex with the CMC is destroyed. It is established that sodium glycolate, which is usually present in technical CMC, does not interfere with the determination. The stages of sample preparation and analysis are combined in one cell. The method allows to determine the degree of substitution in CMC in the range from 10 to 270%, which completely covers the range of products. Carrying out a complete analysis to determine the degree of substitution of CMC does not exceed 40 minutes. Comparison of the results obtained by the proposed method with TU 2231-002-50277563-2000 showed no significant discrepancies. The expressiveness, simplicity and high reproducibility of the results allow the analysis of the degree of substitution of CMC in a streaming mode, which makes it possible to implement this method of analysis in production laboratories.

Key words: *carboxymethylcellulose; degree of substitution; stripping voltammetry; modified electrode.*

References

1. TU 2231-002-50277563-2000. Natrij karboksimetil-cellyuloza tekhnicheskaya. Tekhnicheskies usloviya.
2. Janson J/ (Germaniya) Patent № 323303, 1921 g.
3. G.A. Petropavlovskij. Hidrofil'nye chastichno zameshchennye ehfiry cellyulozy i ih modifikaciya putem himicheskogo sshivaniya. /In-t vysokomolekulyarnyh soedinenij. L.: Nauka, 1988. 288 s.
4. V.K. Varshney, Surendra S. Bisht, Vikas Rana, P.K. Gupta. Synthesis and characterization of carboxymethyl cellulose from office waste paper: A greener approach towards waste management. // Waste Management 38 (2015) 33–40.
5. Noor Haleema, Muhammad Arshada, Muhammad Shahidb, Muhammad Ashraf Tahir. Synthesis of carboxymethyl cellulose from waste of cotton ginning industry. // Carbohydrate Polymers 113 (2014) 249–255.
6. Ashok D. Sagar, Jitendra S. Pulle, Sanjeev M. Reddy and Manjusha V. Yadav. Microwave assisted synthesis of carboxymethyl starch. // Int. J. Chem. Sci.: 10(1), 2012, 36-42.
7. Philipp, B., Dautzenberg H., Linow K.-J., Kötzt J., Dawydoff W. Polyelectrolyte complexes – recent developments and open problems // Progr. Polym. Sci. 1989. 14: 91.
8. Wassmer, K.H., Schroeder U., Horn D. Characterization and detection of polyanions by direct polyelectrolyte titration // Makromol. Chem. 1991. 192: 553.
9. Capitani, D., Porro, F. & Segre, A.L. High field NMR analysis of the degree of substitution in carboxymethyl cellulose sodium salt. Carbohydr. Polym. 42 (2000), 283–286.
10. Thomas Heinze. Carboxymethyl ethers of cellulose and starch. // Himiya rastitel'nogo syr'ya. 2005. №3. S. 13–29.
11. Fattahov I.B. Tekhnologiya proizvodstva natrievoy soli karboksimetilcellulozy nizkomodul'nym sposobom dlya nefte dobyvayushchej promyshlennosti. /Dis. kand. tekhn. nauk. Kazan' 2000. 168 s.
12. Lihong Fana, Min Penga, Xiaoyu Zhoua, Huan Wua, Jin Hua, Weiguo Xie b, Shuhua Liub. Modification of carboxymethyl cellulose grafted with collagen peptide and its antioxidant activity. // Carbohydrate Polymers 112 (2014) 32–38.
13. R.K. Singh, O.P. Khatri. A scanning electron microscope based new method for determining degree of substitution of sodium carboxymethyl cellulose. //Journal of Microscopy, Vol. 246, Pt 1 2012, pp. 43–52.
14. Shelkovnikov VV, Shibaev A.Yu., Altyev A.M. Determination of the degree of substitution in sodium salts of carboxymethylcellulose and carboxymethylkrachamala by conductometric titration // Science today: facts, trends, forecasts materials of the international scientific-practical conference, Vologda, 28 June 2017, 2017. №1.
15. Shelkovnikov V. V., Anishchenko M. V., Anishchenko Yu. V., Minaev K. M. Metal-Polymer Sensors For Voltammetric Analysis //Key Engineering Materials. 2015. Vol. 670. P. 264-269.
16. Minaev K.M., Shelkovnikov V.V. Opredelenie Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} v prirodnykh ob'ektakh metodom inversionnoy vol'tamperometrii na grafitovom ehlektrode, modifizirovannom rtut'soderzhashchim akrilovym poliehlektrolitom. //Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov. 2010. T. 76, № 9. S. 12-15.

Information about the authors:

Shelkovnikov Vladimir V., PhD, assistant professor, Analytical Chemistry Department, Chemistry Faculty, National Research Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: shvv@chem.tsu.ru

Shibaev Alexey Yu., postgraduate student, Analytical Chemistry Department, Chemistry Faculty, National Research Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: alex941g@gmail.com

Novolokov Kirill Yu., student, Organic Chemistry Department, Chemistry Faculty, National Research Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: novolokov.kirill@gmail.com