

ISSN 1561-8331 (Print)

ISSN 2524-2342 (Online)

УДК 543.24.087, 678.745.842, 678.546.11

<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2018-54-2-245-249>

Поступила в редакцию 27.12.2016

Received 27.12.2016

И. А. Топчий, О. Н. Лабкович, В. В. Шевчук

*Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси,
Минск, Беларусь*

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ Na-КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ПОЛИАКРИЛАМИДА В ИХ СОВМЕСТНОМ РАСТВОРЕ

Аннотация. Предложен метод определения индивидуальных концентраций Na-КМЦ и ПАА в их совместном растворе. Показано, что разработанный видоизмененный метод Кьельдаля позволяет определить концентрацию ПАА. Установлено, что показатель преломления совместного раствора хорошо коррелирует с концентрацией Na-КМЦ и может использоваться для ее количественного анализа. Проверена применимость весового метода для определения суммарной концентрации веществ.

Ключевые слова: Na-карбоксиметилцеллюлоза, полиакриламид, концентрация, показатель преломления, титрование

Для цитирования. Топчий, И. А. Определение содержания Na-карбоксиметилцеллюлозы и полиакриламида в их совместном растворе / И. А. Топчий, О. Н. Лабкович, В. В. Шевчук // Вест. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2018. – Т. 54, № 1. – С. 245–249. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2018-54-2-245-249>

I. A. Topchyi, O. N. Labkovich, V. V. Shevchuk

Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

METHOD OF DETERMINING Na-CARBOXYMETHYLCELLULOSE AND POLYACRYLAMIDE CONCENTRATIONS IN THEIR JOINT SOLUTION

Abstract. Methods of determining the individual concentrations of Na-CMC and PAA in their joint solution are studied. Modified Kjeldahl method to determine the concentration of PAA is proposed. Strong correlation of the refractive index and the concentration of Na-CMC is found. Weight method to determine common concentration is examined experimentally.

Keywords: Na-carboxymethylcellulose, polyacrylamide, concentration, refractive index, titration

For citation. Topchyi I. A., Labkovich O. N., Shevtsuk V. V. Method of determining Na-carboxymethylcellulose and polyacrylamide concentrations in their joint solution. *Vesti Natsyonal'noi akademii nauk Belarusi. Seriya khimichnykh nauk=Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2018, vol. 54, no. 1, pp. 245–249 (In Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2018-54-2-245-249>

Введение. Совместные растворы водорастворимых полимеров типа Na-карбоксиметилцеллюлозы (Na-КМЦ) и полиакриламида (ПАА) – гидролизованного полиакрилонитрила – широко используются в различных отраслях промышленности при получении гидрогелей для очистки сточных вод в целлюлозно-бумажной, нефтяной отраслях [1, 2], для концентрирования белков [3], в качестве модификаторов при получении калийных удобрений и других нужд. В настоящее время проводятся исследования по модификации Na-КМЦ полиакриламидом, вносимым на стадии синтеза [4], тем не менее основным способом комплексного применения этих полимеров остается приготовление их совместного раствора из индивидуальных веществ. Важным фактором, обуславливающим эффективность использования таких смесей в технологическом процессе, являются концентрации веществ, что приводит к необходимости контроля этого параметра. ПАА и Na-КМЦ являются достаточно близкими по свойствам веществами – водорастворимыми полимерами с гидрофильными функциональными группами.

Использование известных методов количественного анализа ПАА – гравиметрического и спектрофотометрического – не представляется возможным из-за значительного избытка Na-КМЦ. Одним из вариантов элиминации мешающего влияния избытка Na-КМЦ может стать метод, учитывающий химические отличия ПАА от Na-КМЦ, – наличие амидных групп в ПАА. Амидные группы в органических соединениях гидролизуются в сильноокислой и щелочной средах [5]. Для ПАА гидролиз протекает с образованием полиакриловой кислоты и хлорида аммония в первом

случае и полиакрилатов и аммиака во втором. На первой реакции основан распространенный метод количественного анализа веществ, содержащих амидные группы – метод Кьельдаля, подробно описанный в [6].

Цель исследования – разработка метода, позволяющего определить индивидуальные концентрации Na-КМЦ до 7 % и ПАА до 0,5 % в их совместном растворе, и экспериментальное доказательство его применимости.

Объектами исследования служили совместные растворы Na-КМЦ и ПАА в дистиллированной воде. В качестве эталонов использовали две серии растворов: с постоянной концентрацией ПАА 0,2 % и массовыми долями Na-КМЦ 0–7 % с шагом 0,5 %; а также с постоянной концентрацией Na-КМЦ 4 % и массовыми долями ПАА 0–0,5 % с шагом 0,05 %.

Определение массовой доли ПАА видоизмененным методом Кьельдаля. Для определения содержания ПАА был предложен видоизмененный метод Кьельдаля, заключающийся в щелочном гидролизе ПАА, поглощении выделяющегося аммиака борной кислотой и дальнейшем титровании получившегося раствора соляной кислотой. Схема установки приведена на рис. 1.

Исследуемый совместный раствор Na-КМЦ и ПАА массой 50 г помещали в трехгорлую колбу, верхнее горло использовалось для делительной воронки, одно боковое – для термодатчика, второе боковое – через аллонж для вакуумной дистилляции, третий выход которого закрывали пробкой для присоединения газоотводной трубки к поглотительной склянке с 1 %-ным раствором H_3BO_3 . Раствор нагревали до 50 °С и при постоянном перемешивании (со скоростью 200 об/мин) из делительной воронки по каплям прибавляли 30 мл 30 %-ного раствора гидроксида натрия. Затем раствор доводили до кипения и кипятили в течение 5 мин, после чего доставали пробку из аллонжа. В случае чрезмерного бурного выделения газа снижали скорость вращения мешалки или скорость нагрева. При падении давления производили обратные действия при риске засасывания раствора из поглотительной склянки в колбу открывали аллонж. После окончания кипячения раствор из поглотительной склянки переносили в мерную колбу на 50 см³, доводили до метки раствором борной кислоты, перемешивали и оставляли на 2 ч. Из полученного раствора пипеткой Мора отбирали аликвоту 25 см³ и титровали 0,02 М раствором соляной кислоты HCl , используя вместо индикатора постоянный контроль на рН-метре серии Mettler Toledo Seven Excellence до третьего знака после запятой. Все измерения проводились в интервале температур 18–20 °С.

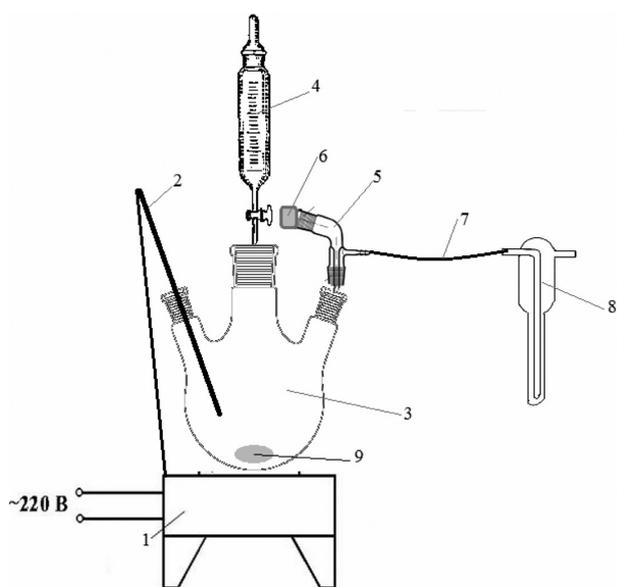


Рис. 1. Схема установки для щелочного гидролиза ПАА: 1 – плитка, 2 – термодатчик, 3 – трехгорлая колба, 4 – делительная воронка, 5 – аллонж для вакуумной дистилляции, 6 – пробка, 7 – газоотводная трубка, 8 – поглотительная склянка, 9 – магнитная мешалка

Fig. 1. Apparatus for alkaline hydrolysis of PAA: 1 – tile, 2 – temperature sensor, 3 – three-neck flask, 4 – separatory funnel, 5 – allonge for vacuum distillation, 6 – plug, 7 – vapor tube, 8 – absorption flask, 9 – magnetic stirrer

Кривые титрования растворов, полученные при анализе серии с различным содержанием ПАА и постоянным количеством КМЦ (из поглотительной склянки), представлены на рис. 2.

Кривые титрования раствора кислотой имеют ярко выраженную точку эквивалентности в интервале рН 4–5. Этот интервал соответствует переходу индикатора бромкрезолового зеленого, который может быть рекомендован для титрования получаемых растворов наряду с прямым измерением рН. Результаты измерений, представленные на рис. 2, наглядно демонстрируют наличие зависимостей между

концентрацией ПАА в исследуемом растворе и рН поглощающего раствора, в том числе при титровании его кислотой.

Проведена статистическая обработка данных титрования, концентрацию ПАА можно вычислить по формуле:

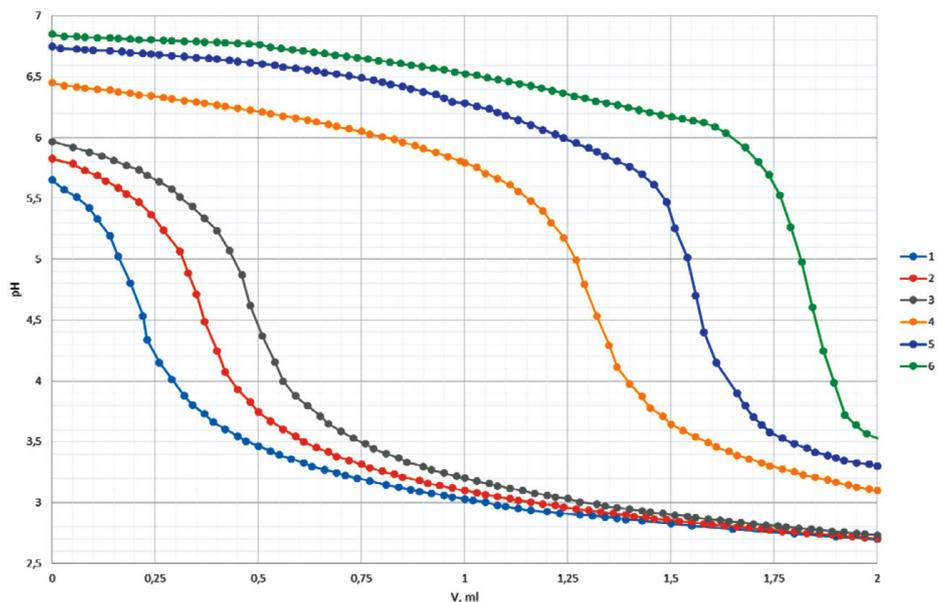


Рис. 2. Кривые титрования 0,02 М соляной кислотой растворов при различной концентрации ПАА и постоянным количеством КМЦ в исследуемом растворе, %: 1 – 0, 2 – 0,1, 3 – 0,2, 4 – 0,3, 5 – 0,4, 6 – 0,5

Fig. 2. Titration curves of 0.02M hydrochloric acid solutions at different concentrations of PAA and the constant amount of CMC in the investigated solution, %: 1 – 0, 2 – 0,1, 3 – 0,2, 4 – 0,3, 5 – 0,4, 6 – 0,5

$$C_{\text{ПАА}} = (0,300 \pm 0,042) \cdot V_{\text{ЭКВ}}$$

где $C_{\text{ПАА}}$ – концентрация ПАА, %; $V_{\text{ЭКВ}}$ – эквивалентный объем соляной кислоты; 0,300 – коэффициент корреляции; 0,042 – доверительный интервал.

Относительная погрешность метода при доверительной вероятности 0,95 составила 14 %, что сравнимо с другими известными методами количественного анализа ПАА. Наряду с относительно точным определением концентраций, основанном на титровании поглощающих растворов, может быть применен визуальный экспресс-метод. Он основан на наблюдении за пеной, образующейся от кипения раствора при щелочном гидролизе. Так, в растворах с малым содержанием ПАА (вернее полиакрилата натрия) образуется мало пены и она крайне неустойчива. При использовании растворов с исходным содержанием ПАА 0,2–0,3 % образовывалась обильная стабильная пена, а пена от растворов с исходной долей ПАА 0,4–0,5 % заполняла всю колбу.

Определение концентрации Na-КМЦ измерением показателя преломления совместного раствора. Для растворов обеих эталонных серий были измерены показатели преломления (n_D). Измерения проводились при 20 °С на рефрактометре марки Atago RX-5000CX-Plus с точностью до пяти знаков после запятой. В табл. 1 и 2 представлены результаты измерения показателя преломления в двух сериях исследуемых растворов.

Данные табл. 1, 2 показывают, что показатель преломления совместного раствора зависит от концентрации обоих веществ. Зависимость между концентрацией Na-КМЦ и показателем преломления раствора близка к линейной, что позволяет использовать этот параметр для ее количественного определения. Анализ полученных данных позволил выразить массовую долю Na-КМЦ через показатель преломления совместного раствора и концентрацию ПАА в нем:

$$C_{\text{Na-КМЦ}} = ((n_D - 1,3) \cdot 10^5 - C_{\text{ПАА}} \cdot (339,6 \pm 35,5) - (3349 \pm 8)) / (160,0 \pm 1,9),$$

где $C_{\text{ПАА}}$ – концентрация ПАА, %; 339,6; 3349; 160,1 – коэффициенты корреляции; 35,5; 8; 1,9 – доверительные интервалы.

Погрешность метода сильно зависит от концентрации ПАА и погрешности ее определения, при доверительной вероятности 0,95 она составляет 0,1–0,3 % в абсолютном измерении. Таким образом, метод может быть рекомендован лишь для растворов с соотношением Na-КМЦ:ПАА > 10. К преимуществам метода можно отнести простоту и быстроту измерения и обработку результатов.

Таблица 1. Зависимость показателя преломления от концентрации Na-КМЦ (при постоянной концентрации ПАА 0,2 %)

Table 1. The dependence of the refractive index on Na-CMC concentration (at constant concentration of 0.2 % PAA)

$C_{\text{Na-КМЦ}}, \%$	n_{D1}	n_{D2}	n_{D3}	$\langle n_D \rangle$
0,0	1,33331	1,33333	1,33332	1,33332
0,5	1,33421	1,33419	1,33420	1,33420
1,0	1,33529	1,33528	1,33521	1,33526
1,5	1,33596	1,33597	1,33596	1,33596
2,0	1,33677	1,33678	1,33670	1,33675
2,5	1,33755	1,33757	1,33755	1,33756
3,0	1,33829	1,33823	1,33826	1,33826
3,5	1,33922	1,33912	1,33913	1,33916
4,0	1,33965	1,33972	1,33970	1,33969
4,5	1,34084	1,34082	1,34081	1,34082
5,0	1,34140	1,34139	1,34145	1,34141
5,5	1,34223	1,34222	1,34227	1,34224
6,0	1,34317	1,34305	1,34314	1,34312
6,5	1,34410	1,34417	1,34415	1,34414
7,0	1,34448	1,34446	1,34446	1,34447

Таблица 2. Зависимость показателя преломления от концентрации ПАА (при постоянной концентрации Na-КМЦ 4 %)

Table 2. The dependence of the refractive index on the PAA concentration (at constant concentration of Na-CMC 4 %)

$C_{\text{ПАА}}, \%$	n_{D1}	n_{D2}	n_{D3}	$\langle n_D \rangle$
0,00	1,33905	1,33907	1,33907	1,33906
0,05	1,33916	1,33909	1,33912	1,33912
0,10	1,33958	1,33962	1,33961	1,33960
0,15	1,33992	1,33981	1,33983	1,33985
0,20	1,33965	1,33972	1,33970	1,33969
0,25	1,34016	1,34013	1,34014	1,34014
0,30	1,34044	1,34044	1,34045	1,34044
0,35	1,34041	1,34018	1,34038	1,34032
0,40	1,34045	1,34043	1,34047	1,34045
0,45	1,34053	1,34080	1,34060	1,34064
0,50	1,34070	1,34075	1,34076	1,34074

Весовой метод определения общей концентрации. Простым и распространенным методом определения общей массы сухого вещества в растворе является сушка навески раствора с последующим взвешиванием сухого остатка. Была проведена проверка применимости весового метода для определения суммарной концентрации веществ в растворах. Для этого навески растворов обеих эталонных серий были подвергнуты сушке до постоянной массы (3–5 ч) при температурах 100, 110, 120 и 130 °С. В табл. 3 представлены результаты определения совместной концентрации веществ весовым методом при разных температурах сушки.

Таблица 3. Кажущаяся концентрация эталонных растворов на основе Na-КМЦ и ПАА, полученная весовым методом

Table 3. The total concentration of standard Na-CMC and PAA solutions obtained gravimetrically

$t_{\text{сушки}}, \text{ }^\circ\text{C}$	Концентрации Na-КМЦ и ПАА, %				
	4+0,5	4+0,3	4+0,1	3+0,3	2+0,3
	Экспериментальная концентрация сухого вещества, %				
100	4,66	4,50	4,29	3,49	2,43
110	4,64	4,48	4,25	3,46	2,41
120	4,64	4,45	4,23	3,44	2,39
130	4,60	4,41	4,20	3,41	2,38

Полученные данные позволяют заключить, что весовой метод дает систематическую ошибку при определении совместной концентрации и нуждается в корректировке. Увеличение температуры сушки выше 130 °С невозможно из-за разложения ПАА.

Выводы. Разработан метод, позволяющий определить массовые доли Na-карбоксиметилцеллюлозы и полиакриламида в их совместном растворе с соотношением концентраций веществ 10 и более. Относительная погрешность метода составляет до 5 % для Na-КМЦ и 14 % для ПАА. Из-за колебаний в составе воды и технических веществ для определения концентраций в промышленных условиях рекомендуется периодически и при переходе на другую партию заново готовить эталонные растворы, проводить измерения и вычислять коэффициенты уравнений расчета концентраций.

Список использованных источников

1. Preparation and flocculation properties of carboxymethylcellulose-graft-polyacrylamide / T. Cai [et al.] // Nanjing Daxue Xuebao. – 2013. – Vol. 49, N. 4. – P. 500–505.
2. Composite polymer flocculant containing polyacrylamide and sodium carboxymethylcellulose for wastewater treatment, sludge concentration, paper pulp recovery and petroleum recovery: pat. CN 101633527, China / C.Wang; publ. date: 27.01.2010.
3. Polyacrylamide-grafted carboxymethylcellulose: Smart pH-sensitive hydrogel for protein concentration / M. S. Eldin [et al.] // Journal of Applied Polymer Science. – 2011. – Vol. 122, N 1. – P. 469–479.
4. Получение и свойства КМЦ, модифицированной полиакриламидом / В. Н. Кряжев [и др.] // Газ. Нефть. Новации. – 2016. – № 9. – С. 29–32.
5. Химическая энциклопедия: в 5 т. / И. Л. Кнунянц (гл. ред) [и др.]. – М.: Сов. энцикл., 1988. – Т. 1. – С. 625.
6. ГОСТ 23327–98. Молоко и молочные продукты. Метод измерения массовой доли общего азота по Кьельдалю и определение массовой доли белка. – Взамен ГОСТ 23327–78; введ. РБ 01.03.00. – Минск: Белрус. гос. ин-т стандартизации и сертификации, 1999. – 12 с.

References

1. Cai T., Yang Z., Lind H., Yang H., Li A., Cheng R. Preparation and flocculation properties of carboxymethylcellulose-graft-polyacrylamide. Nanjing Daxue Xuebao = *Journal of Nanjing University (Natural Sciences)*, 2013, vol. 49, no. 4, pp. 500–505.
2. Wang C. *Composite polymer flocculant containing polyacrylamide and sodium carboxymethylcellulose for wastewater treatment, sludge concentration, paper pulp recovery and petroleum recovery*. Patent CN, no. 101633527, 2010.
3. Eldin M. S., El-Sherif H. M., Soliman E. A., Elzatahry A. A., Omer A. M. Polyacrylamide-grafted carboxymethylcellulose: Smart pH-sensitive hydrogel for protein concentration. *Journal of Applied Polymer Science*, 2011, vol. 122, no. 1, pp. 469–479. Doi: 10.1002/app.33283
4. Kryazhev V. N., Smirnov S. I., Furazov M. N. The Production Method and Properties of Polyacrylamide-Modified CMC. *Neft. Gaz. Novatsii = Oil. Gas. Innovations*, 2016, no. 9, pp. 29–32 (in Russian).
5. Knunyanc I. L. (ed.). *Chemical encyclopedia. Vol. 1*. Minsk, Sovetskaya enciklopediya Publ., 1988, p. 625 (in Russian).
6. *State Standard 23327–98. Milk and dairy products. The method of measuring the mass fraction of total Kjeldahl nitrogen and determination of the mass fraction of protein*. Moscow, Standartinform Publ., 1999. 12 p. (in Russian).

Информация об авторах

Топчий Иван Александрович – мл. науч. сотрудник, Институт общей и неорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: itopchyi@gmail.com

Лабкович Ольга Николаевна – мл. науч. сотрудник, Институт общей и неорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: lab117@tut.by

Шевчук Вячеслав Владимирович – член-корреспондент, д-р хим. наук, зав. отделом минеральных удобрений, Институт общей и неорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: shevchuk-slava@rambler.ru

Information about the authors

Ivan A. Topchyi – Junior researcher, Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: itopchyi@gmail.com

Olga N. Labkovich – Junior researcher, Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: lab117@tut.by

Viacheslav V. Shauchuk – Corresponding Member, D. Sc. (Chemistry), Head of the Department, Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: shevchukslava@rambler.ru