

# N,O-羧甲基壳聚糖羧化度计算式的修正

刘长霞<sup>1,2</sup> 陈国华<sup>1\*</sup> 晋治涛<sup>1</sup> 孙明昆<sup>1</sup> 高从<sup>3</sup>

(1. 中国海洋大学化学化工学院, 青岛 266003; 2. 沧州师范专科学校化学系, 沧州 061000

3. 国家海洋局杭州水处理技术研究开发中心, 杭州 310012)

**摘要:** 通过 N,O-羧甲基壳聚糖电位滴定曲线与模型化合物氨基葡萄糖、羧甲基纤维素钠、N-羧甲基壳聚糖以及标准盐酸溶液电位滴定曲线的比较, 重新确定了 N,O-羧甲基壳聚糖电位滴定曲线突跃的意义并推断出样品羧甲基存在形式和壳聚糖的结构组成。依据壳聚糖结构单元组成及羧甲基的存在形式, 提出新的羧化度计算式。

**关键词:** N,O-羧甲基壳聚糖; 羧化度; 电位滴定

**中图分类号:** TQ463.25

## 引言

羧甲基壳聚糖羧化度直接影响其溶解性、乳化性、与金属的螯合性、吸湿和保湿性等<sup>[1-2]</sup>, 是羧甲基壳聚糖产品质量的一个重要指标。由于壳聚糖是由 N-乙酰氨基-D-葡萄糖 (GlcNHAc) 和氨基葡萄糖 (GlcNH<sub>2</sub>) 两种结构单元组成的无规共聚物, 在碱性条件下, 其 C<sub>3</sub>, C<sub>6</sub> 位羟基和 C<sub>2</sub> 位伯氨基都可进行羧化反应<sup>[3]</sup>, 羧化后得到各种羧甲基壳聚糖的混合物 (如 ROCH<sub>2</sub>COONa (H), RNHCH<sub>2</sub>COONa (H), (H)NaOOCH<sub>2</sub>CHNROCH<sub>2</sub>COONa (H)) 统称为 N,O-羧甲基壳聚糖 (简称 N,O-CMC)。N,O-CMC 羧化度测定方法有电位滴定法、电导滴定法、灰分分析法和离子选择电极法<sup>[4-9]</sup>等。在计算 N,O-CMC 羧化度时, 未见文献全面考虑壳聚糖两种结构单元的比例和羧基的存在形式, 而用一种结构单元 (GlcNHAc 或 GlcNH<sub>2</sub>) 相对分子质量代替壳聚糖的相对分子质量或认为羧甲基只以 —CH<sub>2</sub>COONa 或 —CH<sub>2</sub>COOH 一种形式存在, 因此计算过程会产生不可忽略的误差。鉴于 N,O-CMC 结构单元的复杂性, 本文将 N,O-羧甲基壳聚糖电位滴定曲线与模型化合物氨基葡萄糖、羧甲基纤维素钠、N-羧甲基壳聚糖和标准盐酸溶液电位滴定曲线进行比较, 重新

确定了 N,O-羧甲基壳聚糖电位滴定曲线突跃的意义并推断出羧基的存在形式和壳聚糖的结构组成, 提出 N,O-CMC 羧化度新计算式, 使计算更准确、适用范围广。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

pHS-2 型酸度计及其配套电极 (上海第二分析仪器厂); 氨基葡萄糖盐酸盐 (生化试剂, 上海试剂二厂); 氢氧化钠 (分析纯, 淄博化学试剂厂); 盐酸 (分析纯, 淄博化学试剂厂); 羧甲基纤维素钠 (分析纯, 中国亨达精细化学品有限公司); N,O-羧甲基壳聚糖 (自制)。

### 1.2 实验方法

**1.2.1 N,O-羧甲基壳聚糖的制备** 参照文献<sup>[4, 10]</sup>制备 N,O-CMC。壳聚糖在碱性介质中进行羧甲基化反应, 反应结束后用两种方式处理产品: 首先用醋酸或盐酸将溶液调节至中性, 然后用醇将样品洗涤至无 Cl<sup>-</sup><sup>[4]</sup>得到样品 1; 不用酸中和, 直接用醇将样品洗涤至无 Cl<sup>-</sup><sup>[10]</sup>得到样品 2。

**1.2.2 电位滴定** N,O-CMC 中带电基团较多 (ROCH<sub>2</sub>COO<sup>-</sup>, RNH<sub>3</sub><sup>+</sup> 以及 R<sup>+</sup>NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COO<sup>-</sup>), 使滴定曲线复杂化<sup>[6]</sup>。因此本文首先选择相应的单官能团羧甲基纤维素钠 (ROCH<sub>2</sub>COO<sup>-</sup>), 盐酸氨基葡萄糖 (RNH<sub>3</sub><sup>+</sup>) 和仅氨基完全取代的 N-羧甲基壳聚糖 (R<sup>+</sup>NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COO<sup>-</sup>) 作为模型化合物, 研究其电位滴定曲线, 然后与 N,O-CMC 滴定曲线比较, 用二次微商法确定 N,O-CMC 各官能团的滴定终点。

准确称取一定量的 N,O-CMC 样品和模型化合

收稿日期: 2003-07-01

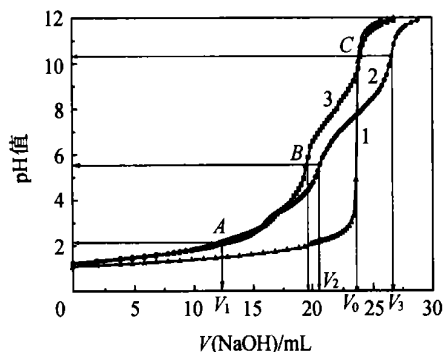
基金项目: 国家“973”计划资助项目 (2003CB615700)

第一作者: 女, 1974 年生, 硕士, 沧州师范专科学校教师

\*通讯联系人

E-mail: ghchen@mail.ouqd.edu.cn

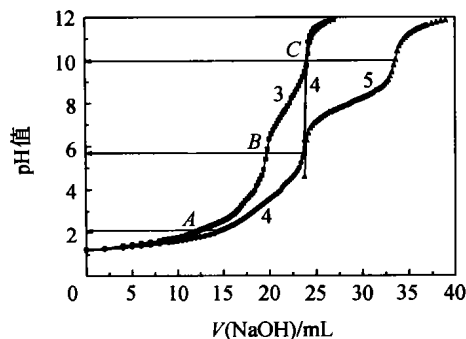
物,用 20.00 mL 0.1 mol/L 左右的标准盐酸溶解,用 0.1 mol/L 左右的标准 NaOH 溶液滴定,以玻璃电极指示,甘汞电极参比,记录标准 NaOH 溶液体积  $V(\text{NaOH})$  与 pH 值对应关系可得到电位滴定曲线, N, O-CMC 滴定曲线上的突跃用二次微商法求得。同时量取相同体积的标准盐酸 (20.00 mL) 进行空白滴定,结果如图 1, 2, 3 所示。



1. 标准盐酸; 2. N, O-CMC 样品 1; 3. N, O-CMC 样品 2

图 1 N, O-CMC 和标准盐酸溶液电位滴定曲线

Fig. 1 Potentiometric titration curves of N, O-CMC samples and standard HCl solution



3. N, O-CMC 样品 2; 4. 羧甲基纤维素钠; 5. 盐酸氨基葡萄糖

图 2 N, O-CMC、羧甲基纤维素钠和氨基葡萄糖电位滴定曲线

Fig. 2 Potentiometric titration curves of N, O-CMC,  $\text{GcNH}_2 \cdot \text{HCl}$  and sodium carboxymethyl-cellulose

## 2 结果与讨论

### 2.1 滴定曲线分析

(1) 样品滴定过程中, 过剩盐酸的酸性最强, 首先被滴定。由图 1, 2 可知, N, O-CMC 电位滴定曲线第一拐点 A 为过剩盐酸的滴定终点, pH 值约为 2.0 ~ 2.2, 与文献[2, 4, 6]结果一致。

(2) 由图 2 羧甲基纤维素钠、氨基葡萄糖盐酸盐滴定曲线和图 3 N-CMC 滴定曲线比较可知, 羧甲基

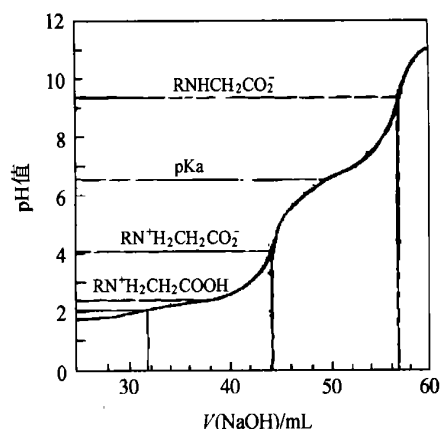


图 3 N-CMC 电位滴定曲线<sup>[2]</sup>

Fig. 3 Potentiometric titration curve of N-CMC

( $\text{ROCH}_2\text{COOH}$ ) 和氨基 ( $\text{RNH}_3^+$ ,  $\text{RN}^+\text{H}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$ ) 被分级滴定。N, O-CMC 滴定曲线突跃 B 为羧基的滴定终点, 突跃 B 与第一拐点 A 之间为滴定总羧基所消耗的 NaOH 溶液的体积, 与文献[2, 4, 6, 7]结果一致。

(3) 由图 2 盐酸氨基葡萄糖 ( $\text{RNH}_3^+$ ) 滴定曲线和图 3 的 N-CMC ( $\text{RN}^+\text{H}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$ ) 氨基滴定曲线比较可知,  $\text{RNH}_3^+$  和  $\text{RN}^+\text{H}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$  两种氨基不能分级滴定。因此 N, O-CMC 曲线突跃 B 与突跃 C 间应该为两种氨基 ( $\text{RNH}_3^+$ ,  $\text{RN}^+\text{H}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$ ) 的总滴定, 由此可以知道壳聚糖脱掉乙酰基的量。突跃 B 与突跃 C 间仅仅为伯氨基 ( $\text{RNH}_3^+$ ) 的滴定<sup>[4, 7]</sup>是不合理的。

(4) 如图 1 所示, 相同体积标准 HCl 溶液空白滴定所需 NaOH 溶液的体积 ( $V_0$ ) 与样品 N, O-CMC 完全滴定所需 NaOH 溶液的体积 ( $V_3$ ) 之差可用以确定样品中羧基的存在形式。若  $V_3 = V_0$ , 样品羧基完全以  $-\text{COONa}$  形式存在; 若  $V_3 > V_0$ , 则样品羧基以  $-\text{COONa}$  和  $-\text{COOH}$  两种形式共存; 设  $V_1$  为滴定过剩盐酸所消耗的 NaOH 溶液的体积,  $V_2$  为滴定羧甲基所消耗的 NaOH 溶液的体积, 若  $V_2 - V_1 = V_3 - V_0$ , 则样品羧基完全以  $-\text{COOH}$  形式存在。

经上述分析, 重新确定 N, O-CMC 滴定曲线上突跃的意义并推断出样品羧基的存在形式和壳聚糖两种结构单元的比例, 得出了新的羧化度计算式。

### 2.2 羧化度计算式

2.2.1 文献中羧化度计算式 电位滴定法羧化度计算式<sup>[4, 6, 11]</sup>分别为

$$x_1 = \frac{0.203(V_2 - V_1)c(\text{NaOH})/w}{1 - 0.058(V_2 - V_1)c(\text{NaOH})/w}$$

式中,  $w$  为样品的质量, 203 是 N-乙酰基-D-葡萄糖胺残基(GlcNHAc)的相对分子质量,  $c(\text{NaOH})$  为标准 NaOH 溶液的浓度。

$$x_2 = \frac{161V(\text{NaOH})c(\text{NaOH})/m(\text{CMC})}{1 - 58V(\text{NaOH})c(\text{NaOH})/m(\text{CMC})}$$

其中,  $V(\text{NaOH})$  为滴定终点时消耗的氢氧化钠的体积, 161 是氨基葡萄糖残基(GlcNH<sub>2</sub>)的相对分子质量, 58 是 —CHCOOH 相对分子质量,  $m(\text{CMC})$  是 CMC 的质量。

$$x_3 = \frac{0.203(c(\text{NaOH})V(\text{NaOH}) - c_2V_4)}{G - 0.058(c(\text{NaOH})V(\text{NaOH}) - c_2V_4)}$$

其中  $G$  为样品的质量,  $c_2$  和  $V_4$  为过量碱终点时 HCl 标准溶液浓度和体积。

2.2.2 本文提出的新羧化度计算式 通过对 N,O-CMC 电位滴定曲线的分析, 确定了 N,O-CMC 滴定曲线上突跃所对应的官能团滴定终点, 提出的新羧化度计算式为

$$x = \frac{0.203(V_2 - V_1) \times c(\text{NaOH})}{m - m_1 + m_2}$$

式中  $m_1 = (V_2 - V_1) \times c(\text{NaOH}) \times 0.080 - (V_3 - V_0) \times c(\text{NaOH}) \times 0.022$ ;  $m_2 = (V_3 - V_2) \times c(\text{NaOH}) \times 0.042$ ,  $m$  为 N,O-CMC 样品的质量(扣除水分);  $V_2 - V_1$  为滴定总羧基所消耗 NaOH 溶液的体积;  $V_3 - V_2$  为滴定总氨基(RNH<sub>3</sub><sup>+</sup>, R<sup>+</sup>NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COO<sup>-</sup>)所消耗 NaOH 溶液的体积;  $V_3 - V_0$  为样品中游离羧甲基(—CH<sub>2</sub>COOH)所消耗 NaOH 溶液的体积; 80 为羧甲基钠(CHCOONa)的相对分子质量, 58 为羧甲基(CHCOOH)的相对分子质量,  $22 = 80 - 58$ ;  $m_1$  为样品中总羧甲基(—CH<sub>2</sub>COOH, —CH<sub>2</sub>COONa)的质量; 42 为乙酰基(COCH<sub>3</sub>)的相对分子质量,  $m_2$  为样品脱掉的乙酰基质量; 203 为 GlcNHAc 结构单元相对分子质量。

2.2.3 本文羧化度计算式与文献计算式的比较

由于 N,O-CMC 在碱性条件下制备, 反应结束后处理方式不同, 由 N,O-CMC 电位滴定曲线可知, 羧基可能以多种形式存在。电位滴定法测定羧化度, 计算时认为羧基完全以 —COOH 或 —COONa 一种形式存在<sup>[4-7]</sup>, 因此会产生计算误差; 本文考虑了羧甲基的存在形式, 样品中总羧甲基的质量  $m_1 = (V_2 -$

$V_1) \times c(\text{NaOH}) \times 0.080 - (V_3 - V_0) \times c(\text{NaOH}) \times 0.022$ 。壳聚糖是由两种结构单元组成的共聚物, 用其中一种结构单元相对分子质量代替壳聚糖的相对分子质量<sup>[4-6, 8, 11]</sup>, 这显然不合理, 本文计算羧化度时考虑了壳聚糖两种结构单元的比例, 分母中增加了壳聚糖脱掉乙酰基质量  $m_2$  项。灰分分析法、离子选择电极法是通过测定碱金属的含量来确定羧化度的, 如果样品不进行预处理使羧甲基上的 H 完全中和转化为钠盐, 会产生不可忽略的负误差<sup>[8]</sup>。

由上面分析可知, 无论是电位滴定法, 电导滴定法, 灰分分析法还是离子选择电极法首先确定羧基的存在形式和壳聚糖两种结构单元的比例是非常重要的。本文计算式全面考虑了壳聚糖两种结构单元的比例和羧化后羧基的存在形式, 使计算更准确, 计算式适用范围广。

## 参 考 文 献

- [1] 俞继华, 冯才旺, 唐有根. 甲壳素和壳聚糖的化学改性及其应用[J]. 广西化工, 1997, 26(3): 28 - 32
- [2] Riccardo A, Muzzarelli A, Fabio Tanfani, Monica emanuelli and sabina mariotti. N-(carboxymethylidene) chitosans and N-(carboxymethyl)-chitosans: novel chelating polyampholytes obtained from chitosan glyoxylate[J]. Carbohydrate Research, 1982, 107: 199 - 214
- [3] 蒋挺大. 壳聚糖[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001, 127
- [4] 陈凌云, 杜予民, 肖玲, 等. 羧甲基壳聚糖的取代度及保湿性[J]. 应用化学, 2001, 18(1): 5 - 8
- [5] 韩笑, 谭天伟. 羧甲基壳聚糖制备新工艺的研究[J]. 北京化工大学学报, 2000, 27(23): 1 - 4
- [6] 许时婴, 沈欣, 蒋雄图. 羧甲基壳聚糖结构与性质研究[J]. 无锡轻工业学院学报, 1993, 12(2): 92 - 100
- [7] 贺君, 司枚, 韩宝芹, 等. 羧甲基壳聚糖化学结构表征[J]. 中国海洋药物, 2002(2): 26 - 27
- [8] 陈利根, 缪裘缙, 张秋华. 离子选择电极法测定羧甲基壳素的取代度[J]. 理化检测-化学分册, 1994(6): 357 - 358
- [9] 王志铭, 叶心宇. 灰分分析法测定羧甲基壳聚糖羧甲基取代度[J]. 分析化学, 1994, 22(11): 1121 - 1124
- [10] 纪新强, 于兹东. 水溶性羧甲基壳聚糖的制备研究[J]. 青岛大学学报, 2001, 16(1): 20 - 22
- [11] 陈洁, 夏文水, 杨方琪, 等. 6-O-羧甲基壳聚糖的乳化性能与结构的关系[J]. 日用化学工业, 1999(6): 1 - 4

## Modification of the formula for calculation of substitution degree of N,O-carboxymethylchitosan

Liu Chang-xia<sup>1,2</sup> Chen Guo-hua<sup>1</sup> Jin Zhi-tao<sup>1</sup> Sun Ming-kun<sup>1</sup> Gao Cong-jie<sup>3</sup>

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266003, China;

2. Department of Chemistry, Cangzhou Normal College, Cangzhou 061000, China;

3. Development Center of Water Treatment Technology SOA Hangzhou, Hangzhou 310012, China)

**Abstract:** The potentiometric titration curve of N,O-carboxymethylchitosan was compared with that of the model compounds and standard HCl. The meaning of abrupt change in the potentiometric titration curve of N,O-carboxymethylchitosan was reaffirmed, and the existing species of carboxyl group and the structural constitution of chitosan were inferred. A new formula for calculation of substitution degree of N,O-carboxymethylchitosan was given on the basis of existing species of carboxyl group and the structural constitution of chitosan.

**Key words:** N,O-carboxymethylchitosan; degree of substitution; potentiometric titration

(责任编辑 云志学)

(上接第 13 页)

[9] 朱自强. 超临界流体萃取中的相平衡进展[J]. 高校化学工程学报, 1994, 8(1): 1

[10] Chrastil J. Solubility of solid and liquid in supercritical

gases[J]. J Phys Chem, 1982, 86: 3016

[11] Helena Sovova. Solubility of ferulic acid in supercritical carbon dioxide with ethanol as cosolvent [J]. J Chem Eng Data, 2001, 46: 1255

## Solubility of salicylic acid in supercritical carbon dioxide with cosolvents

Yao Xiao-min Li Qun-sheng Zhang Ze-ting Yu En-ping

(College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** The solubility of salicylic acid in supercritical carbon dioxide with and without ethanol, acetone and cyclohexane as cosolvents at temperatures of 308 K and 328 K, and pressures from 10.0 to 25.0 MPa was measured, using a continuous flow-type equilibrium cell. A continuous flow apparatus was applied in this work. The solubility data were correlated by a mathematical model presented by Sovova with fairly good accuracy. It shows that the solubility enhancement with these cosolvents is considerable and the cosolvent effect increases in the order of cyclohexane, ethanol and acetone. The effect of temperature and pressure on solubility of salicylic acid was investigated.

**Key words:** supercritical carbon dioxide; salicylic acid; solubility; cosolvent

(责任编辑 云志学)