

УДК 634.0.813.11:661.718.1

В.В. Леонов, А.И. Галочкин

Высокочастотный химический анализ продуктов сульфатирования лигноуглеводных материалов

Проблема надежного соотношения количества прореагировавших в процессе химического модифицирования лигноуглеводных материалов функциональных групп с данными элементного анализа имеет большое практическое значение. Ее важность определяется не только отсутствием надежных методов функционального анализа, но и возможным образованием в процессе реакции побочных продуктов.

В процессе модифицирования лигноуглеводных материалов серным ангидридом или его комплексами наряду с основными реакциями – сульфирования и сульфатирования, протекают реакции окислительной деструкции, конденсации и т.д., которые приводят к образованию новых функциональных групп, в том числе кислых. Отсюда возникает необходимость определения в продуктах модификации не только содержания серы, но и сульфогрупп и других кислых групп.

Для определения степени замещения водорастворимых препаратов карбоксиметилцеллюлозы (Н-КМЦ) используется кондуктометрическое или потенциометрическое титрование [1, с. 108].

Степень замещения водорастворимой натрийсульфоцеллюлозы (NaСЦ) определялась также с использованием кондуктометрического метода [2, с. 170].

Для определения и характеристики кислых групп лигнина большое распространение получил метод высокочастотной кондуктометрии [3]. Л.Н. Можейко, В.Н. Сергеева и В.Р. Яунзамс [4, с. 135]. Используя метод ВЧ-кондуктометрии впервые определили суммарное содержание кислых групп, в препаратах лигнина и его модельных соединениях. При дальнейших исследованиях оказалось, что этот метод позволяет проводить раздельное определение в лигнине фенольных и карбоксильных групп [5, с. 32].

Титрование в высокочастотном поле удобно ввиду отсутствия электрического контакта с исследуемым раствором, метод отличается повышенной чувствительностью.

Ниже приводится методика определения –SO₃H-групп в сульфированной древесине (СУД). Было интересно посмотреть возможность количественного определения содержания –SO₃H-групп и степени замещения в СУД методом ВЧ –

кондуктометрического титрования водным раствором ацетата бария. Для титрования использовался прибор типа ТВ-6Л, представляющий собой устройство, работающее по принципу четырехплечевого моста. Титрование велось из бюретки (V = 25 мл) при непрерывном перемешивании на магнитной мешалке. Температура раствора в ячейке для титрования поддерживалась постоянной. Для титрования использовался 0,05376 н раствор ацетата бария.

Навеску 0,1–0,3 г СУД брали на аналитических весах типа ВЛР-200 г (2 класс), переносили в стакан для титрования, добавляли 88 мл дистиллированной воды и при энергичном перемешивании оттитровывали ацетатом бария.

При добавлении первых капель Ba(CH₃COO)₂ к стандартизируемому раствору наблюдалось выпадение осадка. Изменение ВЧ-электропроводности (n) показано на рисунке 1, из которого можно увидеть, что изменение n по ходу титрования соответствует двум прямым линиям, точка пересечения (b) которых соответствует точке стехеометричности. Прямая с соответствует избытку титранта; прямая a показывает изменение n до точки эквивалентности.

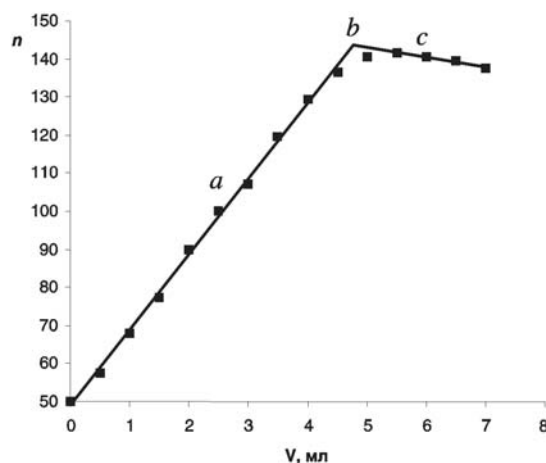


Рис. 1. Кривая ВЧ-титрования СУД ацетатом бария в воде

В таблице 1 приведены результаты титрования СУД в водном растворе. Как видно из таблицы, все опыты дают приблизительно одинаковые результаты, средняя ошибка которых составляет около 0,1%.

Таблица 1

Воспроизводимость титрования СУД

№ опыта	Содержание S, % (по результ. титрован.)	Отклонение от среднего	Среднеквадратичное отклонение	Доверительный интервал
1	8,02	0,12	0,07	(8,21±0,09)%
2	8,19	0,02		
3	8,23	-0,02		
4	8,27	-0,06		
5	8,27	-0,06		
Среднее	8,21			

Таблица 2

Титрование СУД в различных средах

№ опыта	Среда	ε	Кол-во СУД, г	Содержание		Степень превращения
				S, %	-SO ₃ H, %	
1	Вода	78,4	0,1	8,21	20,78	0,23
2	Этанол	24,6	0,1	7,58	19,19	0,21
3	Ацетон	20,9	0,1	5,17	13,09	0,13

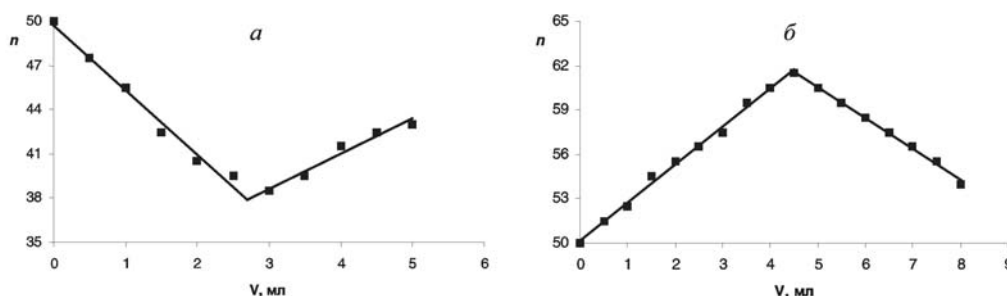


Рис. 2. Кривые ВЧ – титрования СУД: а – в ацетоне; б – в этаноле

Количество серы в навеске СУД определяли исходя из формулы:

$$\omega_s, \% = \frac{V_T \cdot C_H^T}{10m_H} Ar(S);$$

где V_T – объем титранта, (мл); C_H^T – нормальность титранта, (моль/л); m_H – масса навески, (г); $Ar(S)$ – атомный вес серы, (а.е.м.).

Для сравнения было проведено титрование СУД в неводных средах диметилкетона и этилового спирта, результаты приведены в таблице 2.

В зависимости от способа сульфирования древесины полученный продукт может содержать неорганические примеси, такие как Na_2SO_4 и H_2SO_4 , что затрудняет определение серы и соответственно $-SO_3H$ -групп. Применение ВЧ-титрования позволяет количественно определить содержание $-SO_3H$ -групп в присутствии

неорганических примесей. Для этого нами были приготовлены модельные смеси $Na_2SO_4 + СУД$, которые были оттитрованы ВЧ-кондуктометрически. Вследствие различия подвижности SO_4^{2-} в СУД и сульфате натрия они прекрасно раститровываются (см. рис. 3).

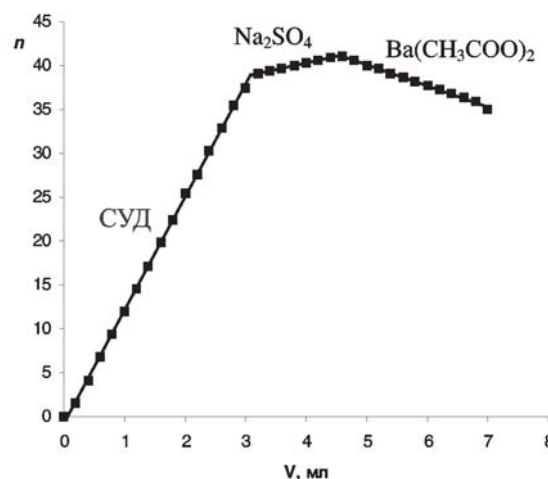


Рис. 3. Кривая ВЧ-титрования смеси $Na_2SO_4 + СУД$

Таким образом, показана возможность количественного определения $-SO_3H$ -групп в сульфатах древесины.

Таблица 3
Результаты титрования модельных смесей $Na_2SO_4 + СУД$

№ опыта	Добавлено Na_2SO_4 , мг	Определено по результатам титрования	Доверительный интервал
1	16,0	15,9	(16,0±0,2) мг
2	16,0	15,9	
3	16,0	16,2	

Литература

1. Петропавловский Г.А. Гидрофильные частично замещенные эфиры целлюлозы и их модификация путем химического сшивания. Л., 1988.
2. Петропавловский Г.А., Крунчак М.М. Кондуктометрическое титрование полианионов сульфата целлюлозы в присутствии посторонних электролитов // ЖПХ. 1966. Т. 34.
3. Заринский В.А., Ермаков В.И. Высокочастотный химический анализ. М., 1970.
4. Можейко Л.Н., Сергеева В.Н., Яунзамс В.Р. / Труды Института лесхозпроблем АН Латв. ССРС. 1980. Т. 19.
5. Полищук Н.П., Галочкин А.И. К вопросу о дифференциации кислых групп в лигнинах методом высокочастотной кондуктометрии // Современные методы исследования в химии лигнина: Сб. докл. конф. Архангельск, 1968.