

羧甲基纤维素钠取代度的测定方法研究

王香*, 翟羽, 詹薇

(汤臣倍健股份有限公司, 珠海 519040)

摘要: **目的** 比较灰化法和酸度计法两种检测方法的结果, 确定羧甲基纤维素钠取代度的最佳检测方法。**方法** 分别采用灰化法、酸度计法检测同一样品的取代度, 分析比较结果。**结果** 灰化法结果其取代度相对标准偏差(RSD%)为 0.7%, 表明该方法具有良好的精密度; 酸度计法结果随放置时间的增加, 其取代度呈明显上升的趋势, 未能发现明显的突跃点, 无法判断其结果, 此外, 该方法对于不同称样量所测定出的结果不稳定。**结论** 酸度计法虽操作简便, 但是存在放置时间、溶解程度等干扰因素, 结果不稳定; 灰化法虽然操作费时, 但结果准确, 数据稳定, 是测量羧甲基纤维素钠取代度的最佳方法。**关键词:** 羧甲基纤维素钠; 取代度; 灰化法; 酸度计法

Determination of the degree of substitution of carboxymethyl cellulose sodium

WANG Xiang*, ZHAI Yu, ZHAN Wei

(By-Health Co., Ltd., Zhuhai 519040, China)

ABSTRACT: Objective To determine the best test method of substitution degree of carboxymethyl cellulose sodium by comparison of the results of ashing method and acidity meter method. **Methods** The substitution degree of the same samples were detected by ashing method and acidity meter method respectively, and comparing results were analyzed. **Results** The results determined by ashing method showed the relative standard deviation (RSD %) of substitution degree was 0.7%, and the method had a good precision. The results determined by acidity meter method showed that with the increase of mixing time, the degree of substitution rose obviously, and significant abrupt point was failed to find, so that the result couldn't be judged. In addition, the method was unstable for the determination of samples with different weight. **Conclusion** Acidity meter method is easy to operate, but there are interference factors such as time, degree of dissolution, leading to unstable results. Ashing method was time-consuming operation, but the results are accurate, stable, so it is the best way to measure the substitution degree of carboxymethyl cellulose sodium.

KEY WORDS: carboxymethylcellulose sodium; degree of substitution; ashing method; acidity meter method

1 引言

羧甲基纤维素(carboxymethyl cellulose, CMC)是一种阴离子、直链、水溶性纤维素醚, 可使大多数常用水溶液制剂的黏度发生较大变化。在食品工业中具

有实用价值的是它的钠盐, 因此通常 CMC 就是指羧甲基纤维素钠^[1,2]。

目前, 不同纯度、不同级别和规格的 CMC 产品在全世界已有 300 种之多, 国外主要生产国有美国、德国、日本、芬兰、意大利、法国和英国等。因 CMC

*通讯作者: 王香, 检验分析员, 主要从事保健品领域的常规理化检测。E-mail: 786863462@qq.com

*Corresponding author: WANG Xiang, By-Health Co., Ltd., Zhuhai 519040, China. E-mail: 786863462@qq.com

具有优良的增稠、分散、粘合、成膜、保护胶体、保护水分、抗酶解以及代谢惰性等功能, 目前已被广泛应用于食品、医药、牙膏、洗涤剂、卷烟、造纸、建材、陶瓷、日化、纺织印染、石油钻井与选矿等的各个工业门类, 有工业“味精”之称^[3-5]。

正是因为 CMC 的广泛应用, 使得其质量评价尤为重要。衡量 CMC 质量的主要指标是取代度(degree of substitution, DS)和聚合度(degree of polymerization, DP)。DS 是指连接在每个纤维素单元上的羧甲基钠基团的平均数量。DS 的最大值是 3, 但是在工业上用途最大的是 DS 为 0.5~1.2 的 CMC。一般来说, DS 不同, CMC 的性质也不同: DS 越大, 溶液的透明度和稳定性越好; 当 DS>0.3, 则可溶于碱性水溶液; DS=0.7, 则可溶于热甘油中; 当 DS>0.8 时, 则耐酸性和耐盐性均好, 且不产生沉淀。DP 指纤维素链的长度, 决定着其黏度的大小^[6,7]。

测定 CMC 的 DS 有很多方法, 如酸度计法、灰化法、电导率法等^[8]。国标采用的是最传统且耗时最长的灰化法。本实验以羧甲基纤维素钠为研究对象, 比较灰化法和酸度计法这两种检测方法的结果, 确定羧甲基纤维素钠取代度的最佳检测方法。

2 材料与方法

2.1 实验材料与仪器

羧甲基纤维素钠(FH)(上海申光食用化工有限公司; 批号: 150301); 硫酸标准滴定溶液(0.05055 mol/L, 广州化学试剂厂); 氢氧化钠标准滴定溶液(0.09976 mol/L, 广州化学试剂厂); 氢氧化钠溶液(0.1 mol/L, 广州化学试剂厂); 盐酸溶液(0.1 mol/L, 广州化学试剂厂); 乙醇溶液(≥95%, V:V), 广州化学试剂厂); 无水乙醇(≥99.7%, 广州化学试剂厂)。

电子天平(XA204, Mettler Toledo); 马弗炉(SX2-4-10, 上海锦屏仪器仪表有限公司); pH 计(PHS-3C, 上海仪电科学仪器有限公司); 电导率仪(DDS-307A, 上海仪电科学仪器有限公司)。

2.2 测定方法

2.2.1 灰化法

称取约 1.5 g 样品, 精确至 0.0002 g, 置于玻璃砂坩埚中, 用预先加热至 50 °C ~ 70 °C 的乙醇溶液洗涤多次(每次加满玻璃砂坩埚), 直到加 1 滴铬酸钾溶液和 1 滴硝酸银溶液的滤液呈砖红色, 为洗涤完成, 反

之应继续洗涤, 一般洗涤 5 次。最后一次用无水乙醇洗涤, 将洗涤后的试样移入扁形称量瓶, 与 120 °C±2 °C 干燥 2 h(1 h 左右时, 将称量瓶内试样轻轻敲松)。加盖移入干燥器内, 冷却至室温。

称取约 1 g 试样, 精确至 0.0002 g, 置于蒸发皿中, 在电炉上炭化至不冒烟, 放入 300 °C 高温炉, 升温至 700 °C±25 °C, 保温 15 min, 关闭电源, 冷却至 200 °C 以下, 移入 250 mL 烧杯内, 加 100 mL 水和 50 mL±0.05 mL 硫酸标准滴定溶液, 将烧杯置于电炉上加热, 缓缓沸腾 10 min, 加 2~3 滴甲基红指示液, 冷却, 用氢氧化钠标准滴定溶液滴定至红色恰褪^[9]。

$$B = \frac{V_1c_1 - V_2c_2}{m}$$

$$DS = \frac{0.162B}{1 - 0.080B}$$

式中: B : 每克样品所含羧甲基毫摩尔数, mmol/g。 V_1 : 硫酸标准滴定溶液的体积值, mL。 c_1 : 硫酸标准滴定溶液的浓度, 0.05055 mol/L。 V_2 : 氢氧化钠标准滴定溶液的体积值, mL。 c_2 : 氢氧化钠标准滴定溶液的浓度, 0.09976 mol/L。 m : 纯化试样的质量, g。

2.2.2 酸度计法

称取样品(按 2.1.2 中方法纯化后干燥至恒重)适量(准确至 0.0001 g), 溶于 80 mL 水中, 电磁搅拌 10 min, 调节溶液的 pH 值为 8.0。用硫酸标准滴定溶液滴定样液, 直到 pH 值为 3.74, 滴定过程中始终用磁力搅拌器进行搅拌。记录所用硫酸标准滴定溶液的毫升数, 精确至 0.05 mL^[10]。

$$B = \frac{2c_1V_1}{m}$$

$$DS = \frac{0.162B}{1 - 0.08B}$$

式中: B : 每克样品所含羧甲基毫摩尔数, mmol/g。 V_1 : 硫酸标准滴定溶液的体积值, mL。 c_1 : 硫酸标准滴定溶液的浓度, 0.05055 mol/L。 m : 纯化试样的质量, g。

3 结果与分析

3.1 灰化法结果与分析

灰化法结果见表 1, 测定了 3 个平行样, 其取代度相对标准偏差(RSD%)为 0.7%, 表明该方法有良好的精密度。

3.2 酸度计法结果与分析

酸度计法结果见表 2 和表 3。表 2 测定了加水溶

解后的样品分别放置不同时间后所测定的结果。放置时间与取代度的变化趋势图见图 1。图 1 显示, 该曲线无明显突变点, 取代度随时间变化呈逐渐上升的趋势, 无法得出有效数据。表 3 为不同称样量下所测定的取代度。由表 3 可见, 不同称样量下其取代度结果不稳定, 无法判断结果。

表 1 羧甲基纤维素钠灰化法的测定结果

Table 1 CMC determination results of ashing method

m(g)	V ₁ (mL)	V ₂ (mL)	DS(%)
1.0567	50	10.3	0.9251
1.0699	50	9.60	0.9320
1.0580	50	9.80	0.9424

表 2 羧甲基纤维素钠酸度计法的测定结果

Table 2 CMC determination results of acidity meter method

放置时间(min)	m(g)	V ₁ (mL)	DS(%)
0	0.0513	1.68	0.729
10	0.0514	1.72	0.751
20	0.0519	1.80	0.789
30	0.0512	1.78	0.792
40	0.0519	1.80	0.789
50	0.0511	1.82	0.819
60	0.0536	1.91	0.819
90	0.0552	2.00	0.839
120	0.0529	1.97	0.872
150	0.0522	2.10	0.976
180	0.0521	2.10	0.976
210	0.0582	2.40	1.013
240	0.0552	2.35	1.063
300	0.0575	2.50	1.098
600	0.0511	3.25	2.145

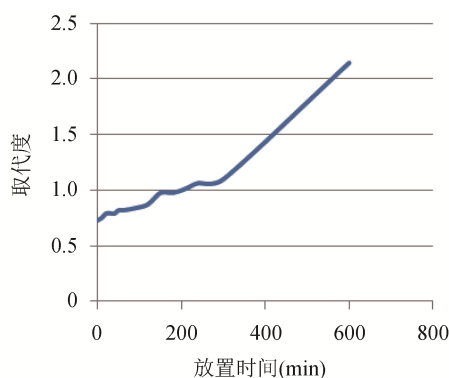


图 1 放置时间与取代度变化趋势图

Fig. 1 The change trend chart of the time and substitution degree

表 3 羧甲基纤维素钠酸度计法的测定结果

Table 3 CMC determination results of acidity meter method

m(g)	V ₁ (mL)	DS(%)
0.2011	5.00	0.509
0.2032	4.98	0.500
0.1039	0.56	0.564
0.1096	0.53	0.539
0.0534	1.80	0.750
0.0542	1.80	0.740

4 讨论与结论

灰化法数据准确且稳定, 因为羧甲基纤维素钠经灰化处理后, 纤维素链断裂, 使粘度大大降低, 能更好更快的充分溶于水中, 反应更快更完全。

酸度计法虽然操作简便, 但数据不稳定。考虑到未灰化的羧甲基纤维素钠粘度大, 在水中难以完全溶解, 所以针对酸度计滴定法, 调整称样量和溶解时间进行试验。数据显示, 减少称样量, 增加溶解时间, 都利于羧甲基纤维素钠的充分溶解。但随着搅拌溶解时间的增加, 取代度也随之升高, 已超合理范围, 无法判断其结果的准确性。因此, 样品溶液的放置时间、溶解程度、称样量大小都会对酸度计法的测定造成影响。

本文通过使用两种方法测量高粘度羧甲基纤维素钠的取代度, 由检测结果数据可知, 酸度计法操作简单, 同时间内操作数据稳定, 但受搅拌溶解时间影响, 数据无定性。灰化法虽操作费时, 但结果准确, 数据稳定, 适合实验室检测需求, 所以国标至今采用灰化法检测。

参考文献

- [1] 谢丽源, 甘炳成. 羧甲基纤维素钠在食品工业中的应用研究[J]. 农产品加工, 2007, 1(88): 51-54.
Xie LY. Gan BC. Application of sodium carboxymethyl cellulose in food industry [J]. Proc Agric Prod, 2007, 1(88): 51-54.
- [2] 李毅. 羧甲基淀粉钠取代度的测定方法[J]. 山西化工, 2003, 23(2): 15-17
Li Y. Determination of sodium carboxymethyl starch degree of substitution [J]. Shanxi Chem, 2003, 23(2): 15-17.
- [3] 王悦秀. CMC 在面食类和冷饮、饮料中的应用[J]. 山西食品工业, 1999, (2): 36-37.

- Wang YX. CMC used in pasta and cold drinks, beverages [J]. Shanxi Food Ind, 1999, (2): 36-37.
- [4] 孙婷, 吕荣文, 张红兵. 光度滴定法测定羧甲基菊粉的取代度[J]. 精细化工, 2007, 4(1): 83-85.
- Sun T, Lv RW, Zhang HB. Photometric titration Determination of the degree of substitution of carboxymethyl inulin [J]. Fine Chem, 2007, 4(1): 83-85.
- [5] 张镜吾, 赵桂英, 时雨荃, 等. 羧甲基淀粉酶取代度的测定方法[J]. 天津化工, 1989, (4): 53-55.
- Zhang JW, Zhao GY, Shi YQ, *et al.* Determination of Carboxymethyl amylase degree of substitution [J]. Tianjin Chem, 1989, (4): 53-55.
- [6] 黄正伟, 丁长银. 高取代高纤维性羧甲基纤维素钠的合成及表征[J]. 纤维素醚工业, 2002, 10(2): 18-20.
- Huang ZW, Ding CY. Synthesis and Characterization of High replace high sodium carboxymethyl cellulose fiber of the [J]. Cellulose Ether Ind, 2002, 10(2): 18-20.
- [7] 叶君, 张燕兴, 熊隼. 高取代度 CMC 取代度的紫外光谱法快速测定[J]. 华南理工大学学报, 2011, 39(1): 58-61.
- Ye J, Zhang YX, Xiong J. High degree of substitution degree of substitution of CMC rapid determination of UV spectroscopy [J]. South China Univ Technol, 2011, 39(1): 58-61.
- [8] 曾晖扬, 李率美. 羧甲基纤维素钠取代度测定的新方法[J]. 纤维素科学与技术, 1996, 4: 38-41.
- Zen HY, Li LM. A new method of sodium carboxymethyl cellulose degree of substitution determined [J]. Cellulose Sci Technol, 1996, 4: 38-41.
- [9] GB 1904-2005 食品添加剂 羧甲基纤维素钠[S].
GB 1904-2005 Food additives carboxymethylcellulose sodium [S].
- [10] 樊泽霞, 夏检英. 测定羧甲基纤维素钠取代度的新方法—酸度计滴定法[J]. 钻井液与完井液, 1997, 14(5): 35-36.
- Fan ZX, Xia JY. The new method for the determination of sodium carboxymethyl cellulose substitution degree - pH meter titration [J]. Drilling Completion Fluids, 1997, 14(5): 35-36.

(责任编辑: 白洪健)

作者简介



王 香, 检验分析员, 主要从事保健品领域的常规理化检测。
E-mail: 786863462@qq.com