

**ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА
И СТЕПЕНИ ЭТЕРИФИКАЦИИ МОЛЕКУЛ ПЕКТИНА****И. М. Бодякина, В. А. Багрянцев, В. В. Котов, А. Л. Лукин***Воронежский государственный аграрный университет им. императора Петра I*

Поступила в редакцию 21.01.12 г.

Аннотация. Разработаны две методики потенциометрического анализа пектина, одна из которых включает два алкалиметрических титрования — свободных карбоксильных групп и образованных после щелочного гидролиза и нейтрализации, а вторая — алкалиметрическое титрование свободных карбоксильных групп и ацидиметрическое титрование гидролизата с установлением конца титрования с помощью функции Грана. Выявлены большая точность и правильность предложенных методик по сравнению с традиционным методом кондуктометрического анализа пектина.

Ключевые слова: потенциометрия, кондуктометрия, пектин, степень этерификации.

Abstract. It has defined two methods potentiometric analysis of pectin. The first method included two alkalimetric titration free carboxyl groups and carboxyl groups formed after alkaline hydrolysis and reaction of neutralization. The second method included alkalimetric titration free carboxyl groups and acidimetric titration hydrolyzate. We used function of Gran when the process titration finished. It has discovered high precision and accuracy these two methods in comparison with traditional conductometry analysis of pectin.

Keywords: potentiometry, conductometry, pectin, degree etherification.

ВВЕДЕНИЕ

Пектины — вещества растительного происхождения, основой строения молекул которых являются цепи полигалактуроновой кислоты. Часть карбоксильных групп пектина метоксилирована, а некоторое, сравнительно небольшое количество гидроксогрупп ацетилировано. Отношение содержания метоксилированных карбоксильных групп к их общему количеству определяет степень этерификации, в зависимости от которой пектины имеют различное практическое применение. Так высокоэтерифицированные пектины (степень этерификации более 50 %) используются в пищевой промышленности как структурообразователи при получении йогуртов, желе, мармелада и других продуктов, а низкоэтерифицированные, благодаря способности образовывать комплексы с ионами d-металлов, способствуют детоксикации организма человека от ионов тяжелых металлов и радионуклидов [1].

Для определения содержания свободных и этерифицированных карбоксильных групп в молекулах пектина используются методы кислотно-основного титрования с фиксированием точек эквивалентности либо по смешанным индикаторам [1], либо кондуктометрически [2]. Первый метод

достаточно прост, но требует использования дефицитных в настоящее время индикаторов. В кондуктометрии же используются дополнительные реагенты — ионообменные смолы, что наряду с недостаточной точностью определения точек эквивалентности является существенным недостатком этого метода. Так обработка анализируемых растворов пектина анионитом вследствие его сорбции вносит большую систематическую ошибку в определение содержания метоксилированных групп и степени этерификации.

Нами для определения состава и степени этерификации молекул пектина предложены методики потенциометрического титрования, позволяющие достаточно достоверно устанавливать точки эквивалентности и исключающие использование дополнительных реагентов и дефицитных индикаторов. Ранее [3] метод потенциометрического титрования использовался в качестве контрольного только при определении свободных карбоксильных групп пектина кондуктометрическим методом. Целью данной работы было сравнение предлагаемых методов анализа пектина с методом кондуктометрического титрования.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Объектом исследования был яблочный пектин с молекулярной массой 30.3 кДа. Кондуктометри-

ческое определение проводили на приборе марки «5721» по методике, приведенной в работе [2]. Суть методики состоит в том, что растворенная в воде навеска пектина сначала титруется раствором гидроксида натрия, и по точке пересечения двух линейных участков зависимости $1/R - V$, где R — сопротивление, V — объем титранта, определяется объем титранта V_1 , пошедший на титрование свободных карбоксильных групп. Далее после добавления к раствору избытка щелочи проводится гидролиз сложноэфирных связей, объем доводится до определенной величины, отбирается 1/4 часть объема, обрабатывается последовательно катионитом КУ-2 и анионитом АВ-17 и титруется щелочью с определением точки эквивалентности V_2 , соответствующей суммарному содержанию свободных карбоксильных групп и сложноэфирных связей. Нами проанализирован вариант этой методики также с использованием только катионита КУ-2. Формулы для расчета содержания функциональных групп и степени этерификации приведены в табл. 1.

Следует сказать, что при втором титровании нейтрализуется и уксусная кислота, образовавшаяся вследствие протонирования ацетат-ионов, содержащихся в растворе после гидролитического диацетилирования пектина. Однако известно [3, 4], что содержание ацетильных групп в пектине на два порядка ниже, чем метоксилированных карбоксильных групп, и поэтому с точностью, необходимой для практических целей можно принять, что второе титрование соответствует содержанию метоксилированных групп.

Потенциометрическое титрование проводилось по двум вариантам.

I вариант. За основу взята методика, приведенная в работе [1], включающая два алкалометрических титрования. Навеска пектина массой 0.2 г взвешивалась на аналитических весах, заливалась 20 мл дистиллированной воды, и через 24 часа полученный раствор титровался 0.1 М раствором NaOH на иономере ЭВ-74 со стеклянным электродом до скачка значения pH в области 7—9 (1-е титрование). Затем к полученному раствору добавляли 10 мл 0.1 М раствора NaOH и в течение двух часов при комнатной температуре проводили гидролиз сложноэфирных связей. Далее к гидролизату добавлялись 10 мл 0.1 М раствора HCl, и образовавшийся раствор снова титровали щелочью до скачка pH (2-е титрование). По полученным данным строились интегральные кривые титрования, а точки эквивалентности определялись по второй производной $d^2pH/d^2V - V$, где V — объем титранта. Объем V_1 , пошедший на первое титрование, соответствовал нейтрализации свободных карбоксильных групп. Согласно [1] объем раствора титранта, израсходованный на второе титрование (V_2), определяет содержание сложноэфирных связей. Однако в отличие от методики [1], где точка эквивалентности определяется по изменению окраски смешанного индикатора, в нашем случае для ее установления раствор перетитровывался на величину ΔV . Поэтому часть раствора HCl затрачивалось на нейтрализацию этого объема, а, следовательно, объем щелочи, израсходованной на гидролиз сложноэфирных связей, составил бы $V_2 + \Delta V$.

II вариант. Вариант включает комбинацию алкало- и ацидиметрического титрований раствора пектина. Подготовка раствора пектина и первое

Таблица 1

Формулы для расчета содержания свободных (C_k , моль/г) и этерифицированных ($C_{ЭТ}$, моль/г) функциональных групп и степени этерификации ($E_{МЕТ}$) пектина.

Методика	Формулы для расчета:		
	свободных карбоксильных групп	этерифицированных карбоксильных групп	степени этерификации
Кондуктометрия	$C_k = \frac{N_{щ} \cdot V_1}{m}$	$C_{ЭТ} = \frac{N_{щ}(V_2 - V_1)}{m}$	$E_{МЕТ} = 1 - \frac{V_1}{4 \cdot V_2}$
Потенциометрия: I вариант	$C_k = \frac{N_{щ} \cdot V_1}{m}$	$C_{ЭТ} = \frac{N_{щ}(V_2 + \Delta V)}{m}$	$E_{МЕТ} = \frac{V_2 + \Delta V}{V_1 + V_2 + \Delta V}$
II вариант	$C_k = \frac{N_{щ} \cdot V_1}{m}$	$C_{ЭТ} = \frac{N_{щ}(V_3 - V_2) - N_{щ} \cdot V_1}{m}$	$E_{МЕТ} = 1 - \frac{V_1}{V_3 - V_2}$

где $N_{щ}$ — концентрация раствора NaOH (М), m — масса навески пектина, взятой для анализа (г).

титрование проводятся так же, как и в I варианте, в результате чего определяется объем V_1 . Далее тем же способом проводится гидролиз сложноэфирных связей, после чего образовавшийся щелочной гидролизат титруется 0.1 М раствором HCl до скачка в области pH 9—7, а затем титрование продолжается до pH около 2. Если скачок pH в слабощелочной среде выражен достаточно явно, то окончание процесса нейтрализации пектат-ионов не выявляется вследствие высокой константы автопротолиза пектина. Определенное нами из данных первого титрования по уравнению Гендерсона — Хассельбаха [5] значение pK составило 4.06 ± 0.11 . Для выявления конца титрования пектат-ионов нами использовалась функция Грана

$$f = (V_0 + V) \cdot 10^{-\text{pH}},$$

где V_0 — исходный объем раствора, V — добавленный объем титранта при данном значении pH [6], с помощью которой можно установить объем раствора HCl, пошедший на их протонирование. Разница объемов титранта, определенного по функции Грана V_3 и израсходованного на нейтрализацию избытка щелочи, установленному по скачку pH, V_2 , соответствует общему объему, пошедшему на протонирование полианионов пектина. Результаты анализа по всем вариантам рассчитаны по формулам, представленным в табл. 1.

Все анализы проводили в 6-кратной повторности. Растворы титрантов готовились из фиксированных.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 показаны результаты кондуктометрического титрования. Кривая титрования свободных карбоксильных групп (кривая 1) позволяет достаточно точно определять точку эквивалентности. Однако в случае использования для нейтрализации избытка щелочи, содержащейся в гидролизате, и конверсии пектата в пектин только катионита (кривая 2) проявляется начальный участок с понижением электропроводности раствора, что отличает зависимость от таковой при первом титровании. Такой ход кривой может быть связан с тем, что при добавлении в гидролизат избытка катионита в H^+ -форме содержащиеся в пектине примеси неорганических солей вступают в реакцию ионного обмена, приводящую к образованию в растворе минеральной кислоты. Поэтому расчет содержания пектина в растворе по точке пересечения ветвей полученной зависимости (V_2) содержит систематическую ошибку и показывает завышение его содержания, а следовательно, и степени этерификации.

Подобного явления не наблюдается на кривой второго титрования в случае использования в анализе последовательной обработки гидролизата катионитом и анионитом (рис. 1, кривая 3), что указывает на исключение негативного влияния минеральной кислоты вследствие ионного обмена на анионите и нейтрализацию ее вытесненными из анионита гидроксил-ионами. Однако обращает на себя внимание довольно малый объем титранта в точке эквивалентности (V_2'), что связано с известными данными по сорбции пектина на анионите АВ-17 и его значительными потерями [3]. Этот факт при расчетах вызывает заниженное значение степени этерификации.

На рис. 2 показаны результаты потенциометрического титрования по первому варианту, а на рис.

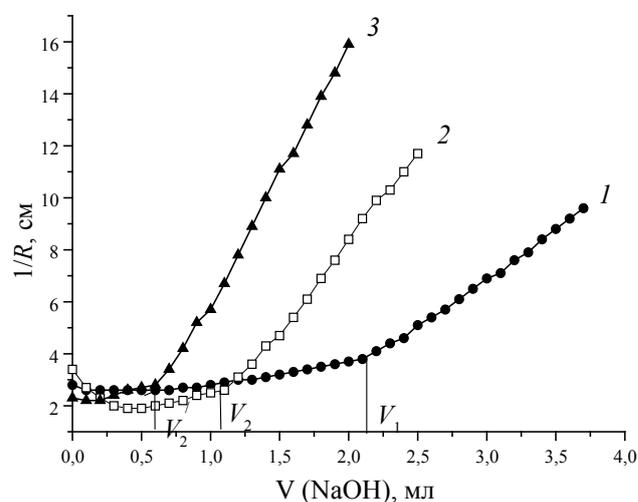


Рис. 1. Кривые кондуктометрического титрования раствора пектина: 1 — свободных карбоксильных групп; 2 — гидролизата после обработки катионитом; 3 — гидролизата после обработки катионитом и анионитом

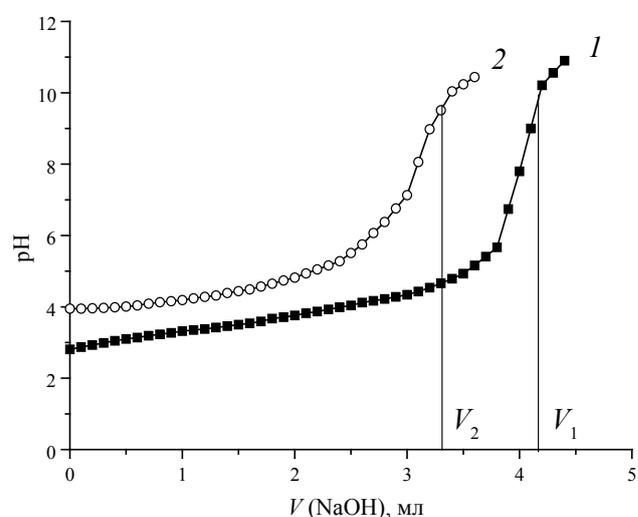


Рис. 2. Кривые потенциометрического титрования по I варианту: 1 — первое титрование; 2 — второе титрование

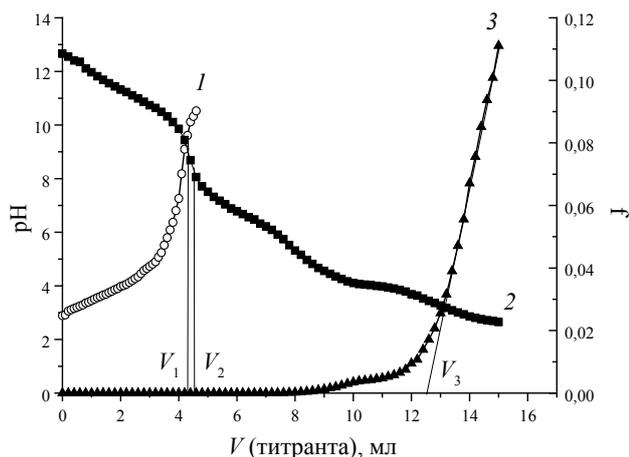


Рис. 3. Результаты потенциметрического титрования по II варианту: 1 — алкалиметрическое титрование; 2 — ацидиметрическое титрование; 3 — пример определения точки эквивалентности при установлении конца протонизации пектат-ионов по функции Грана

3 по второму. Во всех случаях на кривых титрования свободных карбоксильных групп (V_1) (1-е титрование) имеются четко выраженные скачки, позволяющие достоверно определить точки эквивалентности. В то же время наблюдается хорошо выраженный скачок на кривой ацидиметрического титрования щелочного гидролизата по второму варианту анализа (V_2) (рис. 3, кривая 2). Это связано с тем, что рН гидролиза пектата, рассчитанный в соответствии с теорией кислотно-основного титрования [7], составляет около 8, когда избыток щелочи уже оттитрован.

По полученным данным был проведен расчет степени этерификации пектина и оценена точность и правильность ее определения (табл. 2). Данные таблицы 2 показывают, что определение степени этерификации пектина методом кондуктометриче-

ского титрования содержит значительные систематические ошибки, связанные с сорбционными процессами, протекающими в системе пектинообменник. Этого недостатка лишены предлагаемые методики потенциметрического титрования.

Следует отметить, что точность анализов на всех этапах, характеризуемая величиной стандартного отклонения, также выше в потенциметрических методиках. Пересчет данных на величины относительного стандартного отклонения показал, что они составляют от 0.5 до 4.0 % при потенциметрии и от 1.4 до 29.1 % при кондуктометрии. Особенно низкая точность имеет место при кондуктометрическом определении объема титранта, соответствующего содержанию сложноэфирных связей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Донченко Л. В. Технология пектина и пектинопродуктов / Л. В. Донченко, М.: ДеЛи, 2000. — 256 с.
2. Шелухина Н. П. Научные основы технологии пектина / Н. П. Шелухина, Фрунзе: Илим, 1988. — 168 с.
3. Исследование пектиновых веществ методами кондукто- и потенциметрии / С.В. Славгородский [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы. — 2003. — Т. 3. Вып. 3. — С. 335—341.
4. Гребенкин А. Д. Физико-химические свойства пектиновых веществ различного происхождения / А. Д. Гребенкин // Науковий потенціал світу: матеріали міжнарод. 1 науч.-практ. конф. (1—15 октября 2004 г.). — Днепропетровск, 2004. — С. 36—39.
5. Гельферих Ф. Иониты: Основы ионного обмена / Ф. Гельферих, М.: Изд-во Иностран. лит., 1962. — 490 с.
6. Мидгли Д. Потенциметрический анализ воды / Д. Мидгли, К. Торренс, М.: Мир, 1980. — 512 с.
7. Основы аналитической химии / Под ред. Ю. А. Золотова, М.: Высшая школа, 2000, Т. 2. — 493 с.

Таблица 2

Объемы титрантов и содержание карбоксильных групп при определении степени этерификации яблочного пектина методами кондуктометрии и поменциометрии.

Методика	Объем титранта, мл				Содержание карбоксильных групп, ммоль/г		$E_{мет}$, %
	V_1	V_2	ΔV	V_3	C_k	$C_{эт}$	
Кондуктометрия: а) с катионитом б) с катионитом и анионитом	2.16 ± 0.03	1.11 ± 0.06	—	—	2.16 ± 0.03	1.11 ± 0.12	51.4 ± 2.6
	2.13 ± 0.06	0.67 ± 0.05	—	—	2.19 ± 0.06	0.67 ± 0.05	20.5 ± 0.4
Потенциметрия: I вариант II вариант	4.30 ± 0.04	3.34 ± 0.03	0.10 ± 0.04	—	2.15 ± 0.02	1.67 ± 0.02	44.4 ± 0.5
	4.30 ± 0.02	4.77 ± 0.19	—	12.59 ± 0.08	2.15 ± 0.02	2.38 ± 0.10	45.0 ± 1.3

Бодякина Ирина Михайловна — аспирант кафедры химии Воронежского государственного аграрного университета; тел. (473) 253-76-78, e-mail: irina.bodyakina@inbox.ru

Багрянцев Василий Анатольевич — аспирант кафедры микробиологии и биохимии Воронежского государственного аграрного университета; тел. (473) 253-77-88, e-mail: vasil.bagryanceff@mail.ru

Котов Владимир Васильевич — д.х.н., профессор кафедры химии Воронежского государственного аграрного университета; тел. (473) 253-76-78, e-mail: chem@agrochem.vsau.ru

Лукин Алексей Леонидович — д.с/х.н., профессор кафедры микробиологии и биохимии Воронежского государственного аграрного университета; тел. (473) 253-77-88, e-mail: a.l.loukine@vsau.ru

Bodyakina I. M. — postgraduate student of chemistry department, Voronezh State Agricultural University; tel. (473) 253-76-78, e-mail: irina.bodyakina@inbox.ru

Bagryantsev V. A. — postgraduate student of microbiology and biochemistry department, Voronezh State Agricultural University; tel. 253-77-88, e-mail: vasil.bagryanceff@mail.ru

Kotov V. V. — Dr. Sci. (Chem.), professor of chemistry department Voronezh State Agricultural University; tel. (473) 253-77-78, e-mail: chem@agrochem.vsau.ru

Lukin A. L. — Dr. Sci. (Agr.), professor of microbiology and biochemistry department, Voronezh State Agricultural University; тел. тел. (4732) 53-77-88, e-mail: a.l.loukine@vsau.ru