

УДК 66.01:579.6.08

## **USING ELECTROCHEMICAL METHODS FOR DETERMINING THE DEGREE OF DEACETYLATION OF CHITOSAN**

SLIS A.A., REDKA K.V., SOLODOVNIK T.V.  
*Cherkassy State Technological University*

The degree of deacetylation of chitosan by conductometric titration was analyzed. The values were compared with the results of spectroscopic analysis and technical characteristics specified by the manufacturer. It was found that this method is simpler and faster to determine the amino groups in chitosan, so it is more appropriate than other methods.

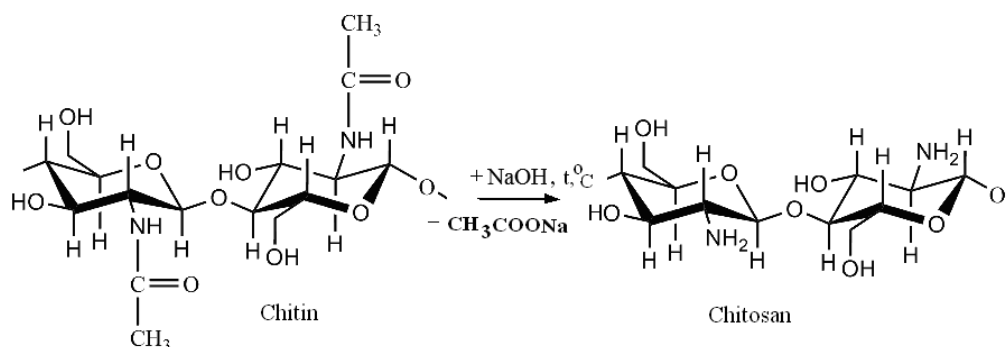
## **ВИКОРИСТАННЯ ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ МЕТОДІВ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ СУПЕНЯ ДЕАЦЕТИЛЮВАННЯ ХІТОЗАНУ**

СЛІСЬ А.А., РЕДЬКА К.В., СОЛОДОВНИК Т.В.  
*Черкаський державний технологічний університет*

Було проаналізовано ступінь деацетилювання хітозану методом кондуктометричного титрування. Отримані значення були порівняні з результатами спектрофотометричного аналізу та технічних характеристик, зазначених виробниками. Було встановлено, що даний метод простіший і швидший для визначення аміногруп в хітозані, тому є більш доцільним ніж інші методи.

Останнім часом широкого застосування у багатьох галузях та виробництвах набув природний амінополісахарид – хітозан, який виявляє унікальні сорбційні властивості до іонів важких металів, барвників, нафтопродуктів, а також є нетоксичним і легко піддається біодеградації. Отримують хітозан з хітину за допомагаю реакції деацетилювання (Рис.1).

В залежності від ефективності реакції деацетилювання одержують хітозани з різним значенням ступеню деацетилювання (СД). Ступінь деацетилювання є важливим параметром для хітозану, який характеризує концентрацію аміногруп та визначає його фізико-хімічні властивості.



**Рис. 1.** Реакція деацетилювання

Відомо декілька методів визначення ступеня деацетилювання, а саме: потенціометричний метод, кондуктометричний, спектрофотометричний, метод ІЧ-спектроскопії [1,2]. В нашій роботі для визначення СД різних зразків хітозану було використано кондуктометричний метод, оскільки він є найбільш доступним та простим для використання в звичайних хімічних лабораторіях. Метою роботи було визначення СД різних зразків хітозану та порівняння отриманих даних з результатами, одержаними відповідно інших методик.

### Методологія досліджень

Для дослідження СД хітозану в роботі використовувались наступні зразки:

- хітозан ЗАО «Біопрогрес»-1;
- хітозан ЗАО «Біопрогрес»-2;
- хітозан фірми Aldrich.

Визначення ступеня деацетилювання в природних амінополісахаридах методом кондуктометричного титрування ґрунтується на аналізі солянокислих розчинів хітозану. Для вимірювання опору розчинів використовували спеціальні датчики у вигляді скляної посудини (2) з двома електродами (4) рівної площі. Електроди були виготовлені з інертного матеріалу (платина). Датчик увімкнено в лабораторний кондуктометр КФ-1 (1), який був сконструйований студентами кафедри хімії та хімічної технології неорганічних речовин Черкаського державного технологічного університету в рамках науково-дослідної роботи студентів, схему якого подано на рис. 2.

Для приготування розчинів хітозану використовували 0,1 М розчин НСІ. Титрування проводили 0,33 М розчином NaOH. Точну наважку сухого матеріалу (0,2 г) розчинили у відповідному розчиннику впродовж 2 годин при перемішуванні. Титрування

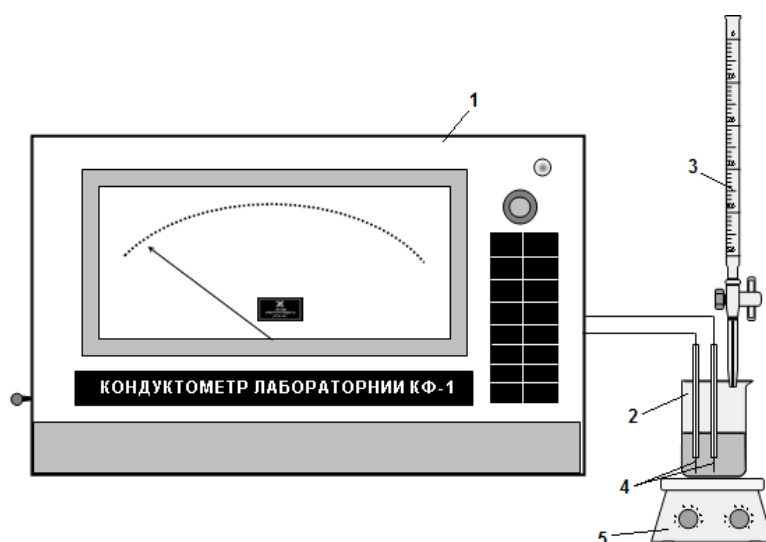
проводили поступовим додаванням розчину NaOH (по 0,5 см<sup>3</sup>). Після кожного додавання титранту очікували 1 хвилину а потім фіксували покази кондуктометру [3]. Розрахунки проводили за відповідними формулами [4,5].

$$N_{ам} = \frac{V(NaOH) \cdot C(NaOH) \cdot 1,4}{m}, \%,$$

де V(NaOH) – об'єм лугу, який пішов на титрування аміногруп, см<sup>3</sup>; C(NaOH) – нормальна концентрація лугу, моль/дм<sup>3</sup>; m – наважка сухого матеріалу, г; 1,4 – коефіцієнт перерахунку на азот.

$$\varphi_{NH_2} = \frac{N_{ам} \cdot 203}{14 \cdot 100 + 42 \cdot N_{ам}}.$$

$$CD = \varphi_{NH_2} \cdot 100\%.$$

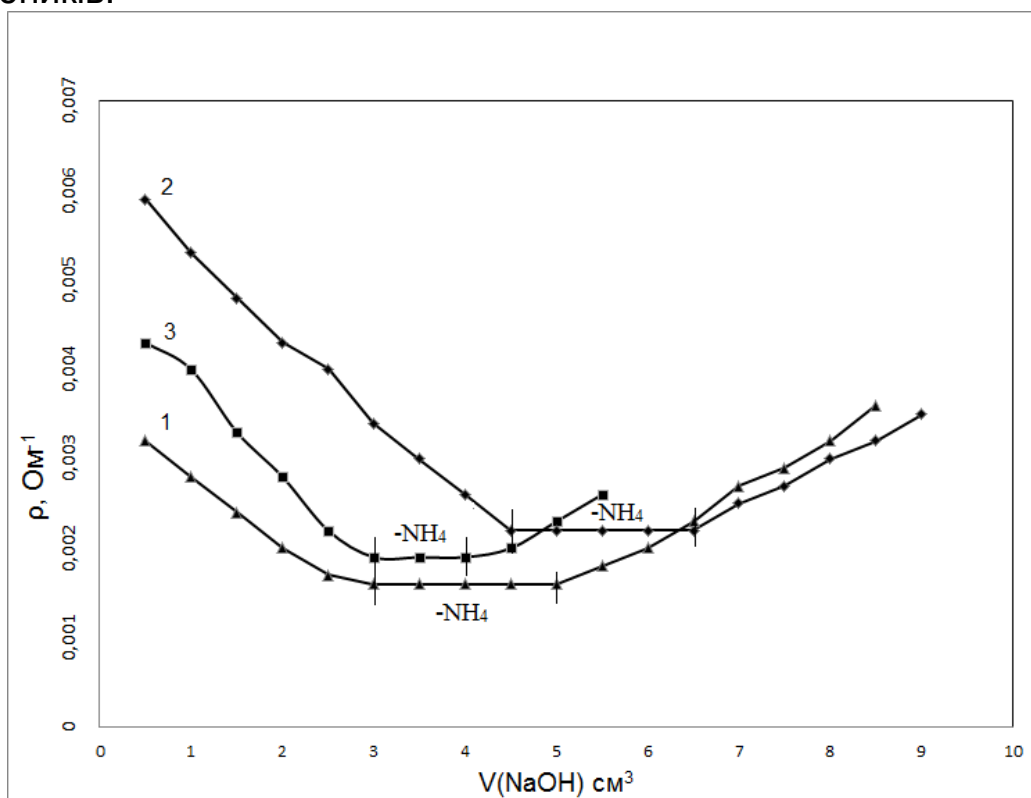


**Рис. 2.** Схема кондуктометра КФ-1: 1 – кондуктометр лабораторний; 2 – кондуктометрична комірка; 3 – бюретка з розчином титранту; 4 – електроди платинові; 5 – магнітна мішалка

### Результати та їх обговорення

За даними кондуктометричного титрування для всіх зразків були побудовані криві титрування, які наведені на рис.3. Аналіз отриманих кривих показує, що на початку титрування покази пристрою зменшувались, і на нашу думку, це відбувалось в наслідок зменшення провідності при нейтралізації кислоти, потім зменшення проходило повільніше (оскільки в зразках були присутні карбоксильні групи), після чого спостерігалася ділянка сталих показів (титрування аміногруп), далі відбувалось збільшення провідності за рахунок

надлишку лугу. За допомогою кривих титрування був визначений об'єм NaOH, який пішов на титрування аміногруп і проведені відповідні розрахунки, результати яких наведені в таблиці. Для порівняння різних методів, в таблиці також представлені значення СД для тих само зразків хітозану, отримані спектрофотометричним методом в попередніх дослідженнях. З таблиці видно, що середнє значення трьох паралельних кондуктометричних дослідів для кожного зі зразків хітозану добре узгоджується з результатами спектрофотометричного аналізу та даними технічної документації виробників.



**Рис.3.** Графічна залежність питомого опору розчинів хітозану від об'єму доданого титранту NaOH: 1 - хітозан ЗАО «Біопродрес»-1; 2 - хітозан ЗАО «Біопродрес»-2; 3 - хітозан фірми Aldrich

Встановлено, що розбіжність у результатах для різних методів знаходиться у межах 1-10,6%. Результати ступеня деацетилювання, отримані спектрофотометричним і кондуктометричним методами є доволі достовірними, добре узгоджуються з технічною документацією на хітозан, але, на нашу думку, кондуктометричний метод є більш простий у використанні, легко відтворюваний і не потребує роботи у спеціалізованих хімічних лабораторіях.

Таблиця. Результати визначення СД методами спектрофотометрії та кондуктометрії

Назва зразка	СД за ТУ виробника, %	Спектрофотометрія, %				Кондуктометрія, %			
		1	2	3	сер	1	2	3	сер
Хітозан ЗАО «Біопрогрес»-1	82	66,7	73,8	70,1	70,2	71,5	70,9	71,8	71,4
Хітозан ЗАО «Біопрогрес»-2	-	57,9	64,2	60,9	61	58,4	59,4	58,6	58,8
Хітозан фірми Aldrich	45	47,3	43,8	44,5	45,2	35,9	52,4	49,7	46

### Висновки

Проведено визначення СД різних зразків хітозану методом кондуктометричного титрування, отримані дані порівняно з результатами спектрофотометричного методу. Встановлено, що кондуктометричний метод є простим, швидким та досить точним для визначення аміногруп в хітозані, а також не потребує приготування калібрувальних графіків, на відміну від спектрофотометрії та ІЧ-спектроскопії. В зв'язку з цим, даний метод можна рекомендувати для дослідження хітозану та хітозанвмісних з метою визначення основної їх характеристики – ступеня деацетилювання.

### Перелік посилань

- [1] J. Brugnerottoa, J. Lizardib, F.M. Goycooleab, W. Arguñelles-Monalc, J. Desbrièresa, M. Rinaudoa An infrared investigation in relation with chitin and chitosan characterization// Polymer 42 (2001) 3569-3580.
- [2] Ю.А. Кучина, Н.В. Долгопятова, В.Ю. Новиков, В.А. Сагайдачный, Н.Н. Морозов Инструментальные методы определения степени деацетилирования хитина //Вестник ГТУ, том 15, №1, 2012. стр.107-113
- [3] Солодовнік Т.В. Кондуктометричний метод визначення ступеню деацетилювання хітинвмісних сполук // Праці та повідомлення третього міжнародного симпозиуму „Методи хімічного аналізу” – Севастополь – 2008. С.45.
- [4] Zotkin M.A., Vihoreva GA., Smotrina T.V., Derbenev M.A. Thermal modification and study of the structure of chitosan films. Fibre Chem. – 2004, 36(1), pp.16-20.
- [5] Arzamastsev O.S., Artemenko S.E., Abdullin V.F., Arzamastsev S.V. (2008). Features extraction process when removing the biopolymer chitin crustaceans. Fibre Chem., - 2008, pp. 21-24.