

УДК 634.0.861.16

М. А. Зильберглейт, В. М. Резников, Н. В. Черная

Белорусский технологический институт им. С. М. Кирова

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИСЛОТОРАСТВОРИМОГО ЛИГНИНА В ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ ПОЛУФАБРИКАТАХ, ПОЛУЧЕННЫХ ПОСЛЕ ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ ВАРОК ДРЕВЕСИНЫ С НАДУКСУСНОЙ КИСЛОТОЙ

Многочисленными исследованиями [1—7] показано, что при определении в древесных полуфабрикатах остаточного лигнина наряду с лигнином Класона анализу подлежит и лигнин, перешедший в раствор кислоты, так называемый кислоторастворимый лигнин (КРЛ). Под КРЛ обычно понимают низкомолекулярный гидрофильный лигнин, растворимый в 3—5%-ной H_2SO_4 . Очевидно, что в случае делигнификации древесины надкислотами также можно ожидать появления значительных количеств КРЛ в древесных полуфабрикатах.

Из литературы [1—7] известны методики определения КРЛ, основанные на использовании УФ-спектрофотометрии. Определение обычно сводится к измерению оптической плотности фильтрата, полученного после обработки исследуемого образца 72%-ной H_2SO_4 , с последующим расчетом концентрации КРЛ по закону Ламберта—Бугера—Бэра. При этом обычно, изучая динамику делигнификации, используют постоянное значение коэффициента удельного поглощения. Между тем Норстрем показал [8] на примере бисульфитной и сульфатной варок, что коэффициент удельного поглощения остаточного лигнина зависит от вида варки и является функцией от степени делигнификации. Так, при бисульфитной варке канадской ели наблюдается снижение коэффициента удельного поглощения остаточного лигнина от 21 до $13 \text{ л} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

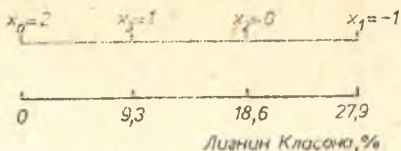
В настоящей работе предлагается методика, позволяющая установить зависимость между коэффициентом удельного поглощения КРЛ и содержанием лигнина в твердом остатке при определении лигнина по Класону. Объектом исследования служили древесные остатки, полученные при делигнификации еловой древесины надуксусной кислотой.

Для решения поставленной задачи необходимо провести делигнификацию древесины на различную глубину, определить в полученных остатках содержание лигнина Класона, из этих же остатков выделить препараты лигнина, в них весовым методом определить лигнин Класона и кислоторастворимую часть, а в фильтрате спектрофотометрически коэффициент удельного поглощения КРЛ. При определении КРЛ в остатках следует ввести поправку на поглощение в ультрафиолетовой части спектра продуктов деструкции углеводов.

Решение поставленной задачи осложняется тем, что с увеличением степени делигнификации растет так называемая функция трудности измерений (падает эффективность измерений) [9, 10], которая при содержании лигнина Класона в древесном остатке равно нулю стремится к бесконечности.

Для того чтобы обойти эти затруднения, мы воспользовались тематическим аппаратом планирования эксперимента на основе ме-

Рис. 1. План размещения опорных точек в натуральных и кодированных переменных.



тогда максимального правдоподобия. Этот метод позволяет обеспечить минимальную дисперсию в точке, где лигнин Класона уже не определяется, а также установить при заданной трудоемкости измерений оптимальное число необходимых опытов.

Спектр плана, обеспечивающего, эффективность проведения эксперимента для полинома второго порядка, имеет вид [11]

$$\varepsilon = \begin{cases} x_0 = 2; \\ x_1 = -1; x_2 = 0; x_3 = 1; \\ p_1 = 0,14; p_2 = 0,43; p_3 = 0,43, \end{cases}$$

где x_0 — точка экстраполяции;

x_1, x_2, x_3 — точки постановки эксперимента;

p_1, p_2, p_3 — распределение затрат в точках наблюдений.

На рис. 1 представлен план экстраполяции в натуральных и кодированных координатах, согласно которому при содержании в исходной еловой древесине 27,9% лигнина Класона ($x_1 = -1$) точкам x_2 и x_3 должны соответствовать образцы древесных остатков с содержанием лигнина Класона 18,6 и 9,3% соответственно.

Согласно плану необходимо было выделить остаточный лигнин из древесных остатков в указанных выше точках. Для этого экспериментально (методом последовательных приближений) было определено время обработки древесины надуксусной кислотой, необходимое для получения древесных остатков с соответствующим содержанием лигнина Класона. Остаточный лигнин выделяли водным диоксаном (1:9), содержащим 0,5% HCl, при кипячении на водяной бане в течение 1 ч. Углеводы в выделенных лигнинах определяли по [12]. Выход препаратов диоксанлигнина, полученных из делигнифицированной древесины, составил в среднем 20% от лигнина Класона. Это значение близко к выходу диоксанлигнина, полученному из неделигнифицированной древесины (25%). Поэтому мы считаем, что полученные препараты обладают одинаковой представительностью.

В препаратах диоксанлигнина весовым методом находили кислотонерастворимую часть по методике Комарова, а в фильтрате определяли удельный коэффициент поглощения кислоторастворимой части лигнина. Спектрофотометрические измерения проводили на спектрофотометрах СФ-4А и «Specord UV VIS».

Для учета поглощения продуктов деструкции сахаров была приготовлена модельная смесь, примерно отвечающая составу полисахаридов исходного древесного

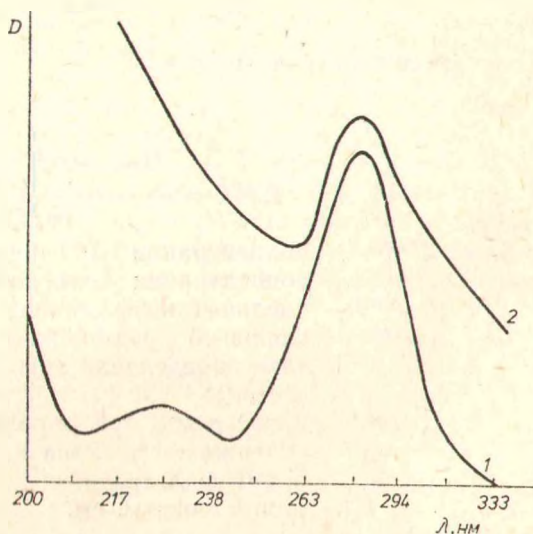


Рис. 2. УФ-спектры поглощения продуктов деструкции углеводов (1) и лигнина (2) в фильтрате при определении лигнина Класона.

РЕЗУЛЬТАТЫ АНАЛИЗА СОДЕРЖАНИЯ ЛИГНИНА
В ДРЕВЕСНЫХ ОСТАТКАХ, ПОЛУЧЕННЫХ ПОСЛЕ ВАРКИ
ДРЕВЕСИНЫ ЕЛИ С 12%-НОЙ НАДУКСУСНОЙ КИСЛОТОЙ

Продолжи- тельность варки, мин	Темпера- тура, °С	Содержание лигнина, %		
		Класона	КРЛ	Всего
60	80	2,6	3,7	6,3
60	40	25,4	0,2	25,6
20	80	8,2	3,6	11,8
40	60	22,5	0,3	22,8

удельного поглощения КРЛ древесины ели с повышением степени делигнификации уменьшается вдвое по сравнению с тем же коэффициентом для исходной древесины. В табл. 1 приведены данные по определению лигнина Класона и КРЛ в целлюлозных полуфабрикатах, полученных после делигнификации еловой древесины надуксусной кислотой. Очевидно, что с уменьшением содержания лигнина Класона в древесных остатках наблюдается увеличение доли КРЛ.

Методика анализа лигнина в целлюлозных полуфабрикатах. Навеску около 1 г (взвешенную с точностью до 0,0002 г) измельченного препарата обрабатывают 15 мл (точно) 72%-ной H_2SO_4 («о.с.ч.» или «х.ч.») в течение 2,5 ч при температуре 22—24°С. Затем разбавляют смесь 200 мл воды и кипятят в течение 1 ч в колбе с обратным холодильником. На следующий день лигнин фильтруют (самотеком, без применения вакуума!) через стеклянный пористый фильтр № 3 или 2. Промывные воды собирают в мерную колбу объемом 0,5; 1 или 2 л и измеряют их оптическую плотность при 280 нм. Расчет содержания КРЛ проводят по указанной выше формуле. Воспроизводимость анализа более 5 отн. %.

Приведенная методика с учетом специфики исследуемого объекта может быть использована для определения КРЛ в древесных остатках любой степени делигнификации при различных способах варки.

Для определения КРЛ требуется знать его коэффициенты удельного поглощения. Ниже мы приводим еще одну методику определения КРЛ, которая не требует предварительного определения коэффициентов удельного поглощения.

В процессе выделения лигнина (диоксанлигнина) из древесных остатков, полученных после варок древесины с надкислотами (HCO_3H , CH_3CO_3H), было обнаружено, что при содержании лигнина Класона в древесном остатке 4% и меньше УФ-спектр лигнинов в интервале длин волн 260—280 нм имеет характер близкий к линейному (рис. 4).

В количественном спектрофотометрическом анализе известен метод обращения кривизны [13, с. 127], который позволяет определить концентрацию одного из двух компонентов смеси при условии, что поглощение второго компонента линейно в изучаемом интервале длин волн. В основе метода лежит исследование кривизны дифференциального

Таблица 2

РЕЗУЛЬТАТЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЛИГНИНА В ЦЕЛЛЮЛОЗАХ,
ПОЛУЧЕННЫХ ПОСЛЕ ДЕЛИГНИФИКАЦИИ НАДКИСЛОТАМИ

Окислитель	Содержание лигнина, %		
	Класона	КРЛ	Всего
Надуксусная к-та	4,0	3,2	7,2
Надуксусная к-та	2,1	2,9	5,0
Надмуравьиная к-та	3,5	3,2	6,7
Надмуравьиная к-та	2,6	3,0	5,6

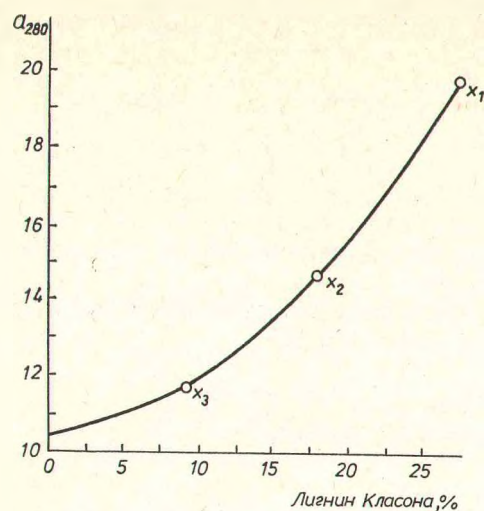


Рис. 3. Функциональная зависимость между удельным коэффициентом поглощения и содержанием лигнина Класона в древесных остатках.

Однако кривая поглощения лигнина (рис. 2, кривая 2) в интервале длин волн 220—280 нм круто спадает, а максимум при 208 нм лежит в области спектра, отвечающей границе технических возможностей прибора. Это создает предпосылки для экспериментальных ошибок при анализе. Поэтому для аналитических целей нами была избрана длина волны 280 нм, при которой удельный коэффициент поглощения модельной смеси углеводов $a_{280}^{угл} = 0,62 \text{ л} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Приводим вывод расчетной формулы:

$$D_{280} = a_{280}^{КРЛ} C^{КРЛ} l + a_{280}^{угл} C^{угл} l.$$

Поскольку

$$C^{КРЛ} + C^{угл} = \frac{d - \frac{bd}{100}}{V},$$

расчетная формула имеет вид

$$C^{КРЛ} = \frac{D_{280} - 0,62 \left(\frac{d - \frac{bd}{100}}{V} \right) l}{a_{280}^{КРЛ} - 0,62}$$

- Здесь $C^{КРЛ}$ — концентрация КРЛ в фильтрате, г/л;
 $C^{угл}$ — концентрация углеводов в фильтрате, г/л;
 $a_{280}^{КРЛ}$ — удельный коэффициент поглощения КРЛ, $\text{л} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$;
 $a_{280}^{угл}$ — удельный коэффициент поглощения углеводов в условиях определения лигнина Класона ($a_{280}^{угл} = 0,62 \text{ л} \cdot \text{г}^{-1} \times \text{см}^{-1}$);
 d — навеска абс. сух. образца, г;
 b — содержание лигнина Класона в образце, %;
 V — объем фильтрата, л;
 l — длина кюветы, см.

На рис. 3 представлена кривая, характеризующая зависимость коэффициента удельного поглощения КРЛ от содержания лигнина Класона в древесных остатках. Как следует из графика, коэффициент

сырья: глюкоза — 86,5%, ксилоза — 7,5%, D-глюкуроновая кислота — 6,0%. Последнюю обрабатывали 72%-ной H_2SO_4 по режиму, отвечающему условиям определения лигнина Класона в модификации Комарова. После кипячения был получен прозрачный раствор, спектр поглощения которого приведен на рис. 2. Из рисунка хорошо видно, что на спектральной кривой 1 имеются два максимума при 224 и 280 нм и два минимума при 208 и 244 нм. Интенсивность поглощения в максимуме примерно в 10 раз выше, чем в минимумах. Отсюда следует, что при длинах волн 208 и 244 нм поглощение продуктов деструкции сахаров практически не мешает определению содержания лигнина.

спектра исследуемого раствора. При этом обращение знака кривизны происходит тогда, когда концентрация искомого вещества равна его концентрации в кювете сравнения.

Считается, что метод обращения кривизны весьма трудоемок даже при использовании самопишущих приборов. Однако трудоемкость метода можно значительно уменьшить, если воспользоваться итерационной процедурой, известной в вычислительной математике как «метод нахождения корня уравнения путем деления отрезка пополам» [14, с. 50].

Для того чтобы убедиться в возможности применения этого метода, следует рассмотреть вторую производную дифференциального спектра смеси в точке обращения кривизны:

$$\frac{\partial^2 D}{\partial \lambda^2} = (C_1^{\text{угл}} - C_0^{\text{угл}}) \frac{\partial^2 a^{\text{угл}}}{\partial \lambda^2} l + C_{\text{КРЛ}} \frac{\partial^2 a^{\text{КРЛ}}}{\partial \lambda^2} l.$$

Так как это выражение в точке обращения кривизны равно нулю, то решением нашей задачи будет являться корень уравнения

$$(C_1^{\text{угл}} - C_0^{\text{угл}}) \frac{\partial^2 a^{\text{угл}}}{\partial \lambda^2} l = 0.$$

где $C_1^{\text{угл}}$ — концентрация углеводов в исследуемом растворе;
 $C_0^{\text{угл}}$ — концентрация углеводов в кювете сравнения;
 $a^{\text{угл}}$ — удельный коэффициент поглощения продуктов деструкции углеводов.

Практически итерационная процедура будет выглядеть следующим образом. В кювету сравнения последовательно помещают кислые растворы с разной концентрацией углеводов и выбирают две любые концентрации C_1 , C_2 , при которых получаются соответственно спектры с отрицательной и положительной кривизной. Расчетным путем находят новую концентрацию раствора C_3 , которая является средним арифметическим двух прежних концентраций. Снимают дифференциальный спектр относительно раствора концентрацией C_3 . Если спектр имеет положительную кривизну, то концентрацию C_4 получают как среднее C_3 и C_1 , а если отрицательную, то как среднее C_3 и C_2 . Процедуру пов-

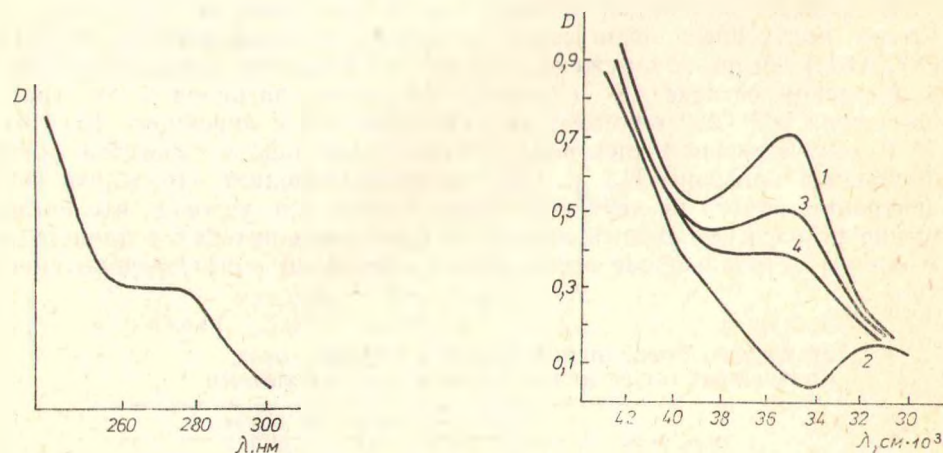


Рис. 4. УФ-спектры поглощения диоксанлигнина, выделенного из древесного остатка с содержанием лигнина Класона $\leq 4\%$.

Рис. 5. Дифференциальные спектры поглощения фильтрата при определении лигнина Класона. 1, 2, 3, 4 — последовательные приближения при нахождении концентрации углеводов, при которой происходит обращение кривизны.

торяют до тех пор, пока спектр не будет иметь нулевую кривизну, т. е. иметь вид кривой в области 260—280 нм, как на рис. 4. На рис. 5 изображена итерационная процедура нахождения концентрации углеводов в фильтрате при определении лигнина Класона в целлюлозе, полученной при варке древесины с надмуравьиной кислотой.

В кювету сравнения помещали раствор с известной концентрацией углеводов. Этот раствор был получен путем обработки искусственной смеси, состоящей из 86,5% глюкозы, 7,5% ксилозы и 6,0% D-глюкуроновой кислоты, по методике определения лигнина Класона в модификации Комарова.

Формула для нахождения концентрации КРЛ имеет вид

$$C_{\text{КРЛ}} = \frac{d - \frac{bd}{100}}{V} - C_{\text{угл}},$$

где d — навеска абс. сух. образца, г;
 b — содержание в исследуемом образце лигнина Класона, %;
 $C_{\text{угл}}$ — концентрация углеводов в образце, найденная методом обращения кривизны, г/л;
 V — объем фильтрата после разбавления, л.

Воспроизводимость метода для $p=0,95$ и $n=3$ не превышает 10 отн. %.

Методика проведения гидролиза аналогична описанной выше.

К преимуществам последней методики определения КРЛ следует отнести то, что не происходит накопления ошибок, связанных с несоблюдением закона Бугера и неправильной калибровкой прибора, не требуется предварительной оценки коэффициентов удельного поглощения КРЛ. Недостатком же метода является то, что концентрация КРЛ определяется в результате косвенных измерений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Marraccini L. M., Kleinert T. Ultraviolet absorption of acid hydrolyzates of unbleached pulps. — *Holzforchung*, 1959, Bd. 13, N 2, S. 43—48.
- Loras V., Loschbrandt F. Determination of lignin in sulphite pulps. — *Norsk skogind.*, 1961, å. 15, N 7, s. 301—309.
- Щербакова А. Д., Иванов М. А. Влияние температуры и pH при термохимической обработке древесины ели, березы, осины на результаты определения лигнина Класона и количество кислоторастворимой фракции. — Сб. трудов ВНИИБ, 1975, вып. 65, с. 59—70.
- Plonka A. Problemy wspolezesmy analityki ligniny. — *Zesz. probl. postepow nauk roln.*, 1976, N 185, s. 56—61.
- Hexайчук А. Д. Спектрофотометрическое определение кислоторастворимого лигнина. — Реф. информ. «Целлюлоза, бумага и картон», 1973, № 18, с. 9—19.
- Richtenhain H., Dryselins E. Zur Frage der Existenz von saurelöslichen Lignin. — *Svensk papperstidn.*, 1953, å. 56, N 9, s. 324—327.
- Schadenbock W., Prey V. Eine neue quantitative Ligninbestimmung mit Hilfe der UV-Spektrophotometric. — *Papier*, Jg. 26, N. 3, S. 116—118.
- Norrsiröm B. H. Spectra of lignins from pulp and spent liquor. — *Svensk papperstidn.*, 1970, å. 19, N 15, s. 619—630.
- Клепиков Н. П., Соколов С. Н. Анализ и планирование эксперимента методом максимума правдоподобия. М., 1964. 184 с.
- Федоров В. В. Теория оптимального эксперимента. М., 1971. 312 с.
- Круг Г. К., Сосулин Ю. А., Фатуев В. А. Планирование эксперимента в задачах идентификации и экстраполяции. М., 1977. 208 с.
- Грушенко М. М., Аникеев Т. С., Резников В. М. Совместное использование фенолсернохлоридного и толуидинового способов определения сахаров как метод изучения углеводного состава лигноуглеводного комплекса. — В кн.: Лигноуглеводные комплексы древесины. Рига, 1978, с. 32—35.
- Берштейн И. Я., Каминский Ю. Л. Спектрофотометрический анализ в органической химии. Л., 1975. 230 с.
- Грунд Ф. Программирование на языке ФОРТРАН-IV / Пер. с нем. М., 1976. 184 с.

Поступило 4 III 1980