

УДК 630*861:547.992.3

О.Ф. Горбунова, С.А. Вербицкая

О ВЗАИМОСВЯЗИ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ СУЛЬФАТНОГО ЛИГНИНА И ПРИВЕДЕННОГО ТОКА ПРИ ПОЛЯРОГРАФИРОВАНИИ

Установлена зависимость между величиной молекулярной массы и силой приведенного полярографического тока для сульфатных лигнинов хвойной и лиственной древесины.

лигнины, полярография, молекулярная масса.

При исследовании лигнинов из сточных вод сульфатного производства нами была установлена взаимосвязь между величиной среднemasсовой молекулярной массы \bar{M}_w (СММ) и силой полярографического тока I при потенциале $-1,3 \dots -1,4$ В, что отразилось на высоте волны [5]. Было показано, что препараты лигнина с более высокой \bar{M}_w дают меньшие по высоте полярографические волны при потенциале $-1,3$ В (рис. 1).

Предпринята попытка установить зависимость между молекулярной массой и силой приведенного тока при полярографировании щелочных сульфатных лигнинов из хвойной древесины в однокапельном переменноточковом режиме в среде 0,05 М гидроксида-хлорида лития (1 : 1) [2]. При расчете приведенного тока [3] по формуле $I = I_p / (m\tau)^{2/3} CV^{1/2}$ за τ принимали полное время жизни капли. Сила тока при потенциале $-1,3 \dots -1,4$ В для сульфатных лигнинов из хвойной древесины находилась в соответствии с уравнением диффузионного тока [3, 4].

Рис. 1. Полярограммы лигнина и лигнинных веществ из сточных вод и черного щелока СЦБК: 1 – фон; 2 – лигнин из стока после отбели ($\bar{M}_w = 6400$); 3 – 6 – лигнинные (эфирорастворимые) вещества до (3 – 5500, 4 – 4500, 5 – 1700) и после (6 – 920) биологической очистки; 7 – лигнин из черного щелока (6800); 8 – лигнинные (эфирорастворимые) вещества из черного щелока (1600)

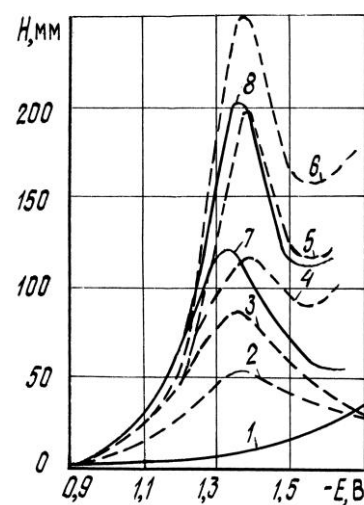


Таблица 1

**Характеристика лигнина, выделенного из ПЧЩ лиственного потока,
и его фракций**

Образец, фракция лигнина, (выход, %)	Функциональные группы				Среднемас- совая молеку- лярная масса	Степень полидис- перности
	ОСН ₃ , %	СО	СООН	ОН _ф		
Исходный лиственный сульфатный лигнин (100,00)	15,93	1,53	1,38	2,39	2800	2,65
Ф1, БНР (38,80)	14,67	1,18	0,91	2,17	4800	2,94
Ф2, БРЭНР (9,92)	17,44	1,13	1,12	2,81	1510	1,54
Ф2 ¹ , БРЭНР (16,52)	19,15	1,27	0,95	3,18	1890	1,51
Ф(2+3), БРЭР (11,57)	19,50	1,52	1,07	3,34	830	1,22
Ф3, ЭР (9,53)	18,64	1,47	0,78	3,34	1120	1,37
Ф3 ¹ , ЭР (12,30)	19,02	1,86	0,61	3,27	720	1,23

Примечание. Здесь и далее, в табл. 2, 3, имеем: Б – бутанол, Э – эфиры-, Р – растворимая фракция (Ф), НР – нерастворимая Ф.

При исследовании лигнинов из щелоков сульфатно- и натронно-антрахиноновых варок также отмечено влияние величины M_w на силу приведенного тока, однако добавки антрахинона снижали силу тока при потенциале $-1,3$ В [5].

Для уточнения зависимости между силой тока при $-1,3$ В и молекулярной массой были исследованы препараты лигнина, выделенного из полуупаренного черного щелока (ПЧЩ), полученного при варках лиственной древесины на АЦБК. В табл. 1 представлены характеристики исходного образца и полученных фракций лигнина. Полярографические исследования были выполнены при времени жизни капли $\tau = 33$ с и времени задержки $\tau_3 = 11,0; 1,1$ с ($E = -1,3$ В). Если за τ принимали полное время жизни ртутной капли, то при расчете силы приведенного тока получали заметно отличающиеся значения $I_{прив}$, что объясняется значительной разницей поверхности электрода (ртутной капли) в момент образования пика. Это различие составляло 33,0...46,0 % (табл. 2). Поэтому в дальнейшем (чтобы исключить

Таблица 2

**Влияние времени задержки на силу приведенного тока
при полярографировании образцов сульфатного лигнина**

Образец	Высота пика, мм	Сила тока, мкА		Высота пика, мм	Сила тока, мкА		Расхож- дение, %
		пика	приведен- ного		пика	приведен- ного	
	$\tau_3 = 11,0$ с				$\tau_3 = 1,1$ с		
Исходный лиственный сульфатный лигнин	170,0	1,09	2,39	100,0	0,73	1,60	33,0
Ф1, БНР	130,0	0,83	1,96	68,0	0,50	1,09	44,4
Ф2, БРЭНР	172,0	1,10	2,35	81,5	0,60	1,38	45,9
Ф2 ¹ , БРЭНР	178,0	1,14	2,61	85,0	0,62	1,42	45,6
Ф(2+3), БРЭР	200,0	1,28	3,02	97,0	0,71	1,67	44,0
Ф3, ЭР	207,0	1,32	3,17	98,0	0,72	1,72	45,7
Ф3 ¹ , ЭР	208,0	1,33	2,97	116,0	0,85	1,90	36,0

Таблица 3

Влияние использования времени от начала роста капли до образования пика при расчете приведенного тока в процессе полярографирования образцов сульфатного лигнина

Образец	Сила приведенного тока, мкА		Расхождение, %	Коэффициент диффузии $D \cdot 10^6, \text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$	Среднемассовая молекулярная масса
	I	II			
Лиственный лигнин					
Исходный	3,78	4,08	7,9	4,9	2 800
Ф1, БНР	2,73	2,78	1,0	2,3	4 800
Ф2, БРЭНР	3,81	3,53	7,3	4,1	1 500
Ф2 ¹ , БРЭНР	3,90	3,62	7,2	4,3	1 900
Ф(2+3), БРЭР	4,52	4,26	5,7	5,8	1 120
Ф3, ЭР	4,74	4,38	7,5	6,3	720
Ф3 ¹ , ЭР	4,80	4,85	1,0	6,8	830
Хвойный лигнин					
Исходный:					
3	2,96			2,8	6 800
2	3,01	2,75	7,1	2,8	7 200
1	2,82			2,5	8 300
БР:					
3 – 1	3,76			4,4	2 000
2 – 1	3,11	3,67	2,4	3,6	5 200
1 – 1	3,16			3,1	4 900
БРЭНР:					
3 – 2	...			–	2 900
2 – 2	2,54	3,09	...	2,0	7 400
1 – 2	2,99			2,8	6 200
БНР:					
3 – 3	1,95			1,2	10 400
2 – 3	0,81	2,17	11,3	0,2	22 000
1 – 3	1,67			0,9	17 000
ЭР:					
3 – 4	4,26			5,3	1 350
2 – 4	4,57	–	–	6,6	1 600
1 – 4	4,26			5,7	940

Примечание. Условия для листового лигнина: I – $\tau = 33,0 \text{ с}$, $\tau_3 = 11,0 \text{ с}$, $\tau_{\text{п}} = 18,0 \text{ с}$; II – $33,0 \text{ с}$, $1,1 \text{ с}$, $8,1 \text{ с}$; условия для хвойного лигнина: I – $60,0 \text{ с}$, $22,0 \text{ с}$, $29,0 \text{ с}$; II – $22,0 \text{ с}$, $5,5 \text{ с}$, $11,5 \text{ с}$.

влияние величины капли) при использовании электродов с разным временем жизни капли рассчитывали время образования пика $\tau_{\text{п}}$ (от начала роста капли до момента образования пика), тогда при $\tau_3 = 1,1$ и $11,0$ имели соответственно $\tau_{\text{п}} = 8,1$ и $18,0 \text{ с}$.

В табл. 3 представлены результаты расчета силы приведенного тока для лигнинов из лиственной древесины с учетом времени образования пика,

а также перерасчета силы тока для лигнинов хвойной древесины [2] из щелоков сульфатных варок. Для сравнения представлены результаты полярографирования хвойных сульфатных лигнинов с другим капилляром ($\tau = 22,0$ с, $\tau_3 = 5,5$ с, $\tau_{II} = 11,5$ с). Из полученных данных следует (табл. 3), что при использовании в расчетах приведенного тока не всего времени жизни капли, а величины τ_{II} , получают достаточно близкие результаты с отклонением, не превышающим 7,9 ... 11,3 %. Из представленной на рис. 2, а зависимости силы приведенного тока сульфатных лигнинов от \bar{M}_w и коэффициента диффузии D , следует, что между I и \bar{M}_w существует обратная зависимость, между I и D – прямая.

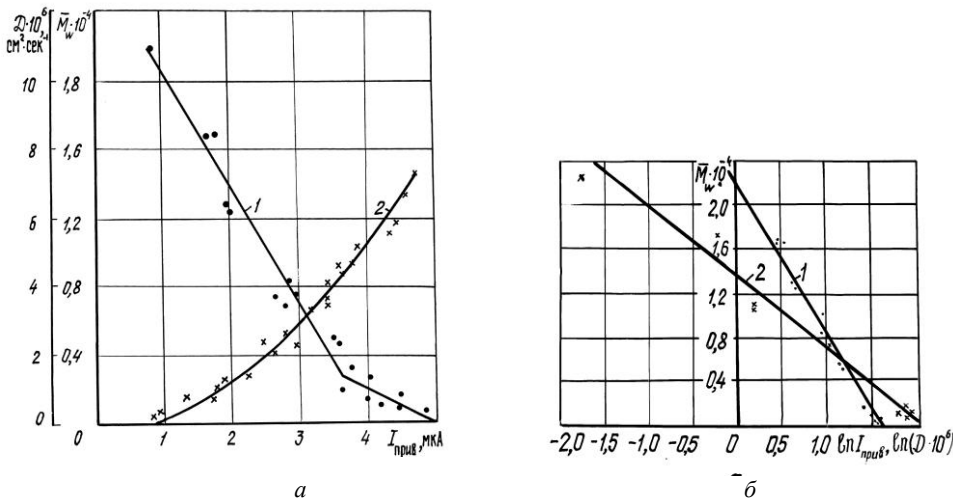


Рис. 2. Графическая иллюстрация взаимосвязи между приведенным током $I_{\text{прив}}$, среднемолекулярной массой \bar{M}_w и коэффициентом диффузии D в натуральных (а) и логарифмических (б) координатах

Логарифмическая зависимость силы полярографического тока и коэффициента диффузии от величины СММ представлена графиком на рис. 2, б [6], а взаимосвязь между \bar{M}_w и $I_{\text{прив}}$ с учетом данных, полученных при исследовании лигнинов из сульфатных щелоков от варки как хвойной, так и лиственной древесины, определяется формулой

$$\bar{M}_w = (2,16 - 1,375 \ln I_{\text{прив}}) \cdot 10^4$$

или

$$\bar{M}_w \cdot 10^{-4} = 2,16 - 1,375 \ln I_{\text{II}} / (m\tau_{\text{II}})^{2/3} CV^{1/2},$$

где I_{II} – максимальный ток или ток пика, мкА;

m – скорость вытекания ртути, мг/с;

C – концентрация лигнина, мг-экв/л;

V – скорость записи полярограммы, В/с.

Методика эксперимента

Сульфатный лигнин выделен из ПЧЩ лиственного потока АЦБК плотностью $1,175 \text{ г/см}^3$ при осаждении соляной кислотой. Фракционирование проведено путем обработки лигнина бутанолом, диоксаном, диэтиловым эфиром [2]. Молекулярные массы определены методом гель-хроматографии на сефадексе G-75 в диметилсульфоксиде [6]. Полярографические исследования выполнены на полярографе ПУ-1 в однокапельном режиме; катодом служила ртутная капля, электродом сравнения – ЭВЛ-1М4. Характеристики используемых ртутных электродов: I – $\tau = 33,0 \text{ с}$, $\tau_3 = 11,0$, $1,1 \text{ с}$, $m = 0,13707 \text{ мг/с}$; II – $\tau = 22,0 \text{ с}$, $\tau_3 = 5,5 \text{ с}$, $m = 0,15900 \text{ мг/с}$; III – $\tau = 60,0 \text{ с}$, $\tau_3 = 22,0 \text{ с}$, $m = 0,05068 \text{ мг/с}$. Скорость записи полярограмм 100 мВ/с . Концентрация лигнина в ячейке составляет $0,5 \text{ мг/л}$ или 10 мг в 20 мл фона ($0,05 \text{ М}$ гидроксид-хлорид лития (1 : 1)). Растворы перед записью полярограмм продували гелием в течение $10 \dots 15 \text{ мин}$.

Вывод

Использование полярографического метода в однокапельном режиме позволяет провести оценку величины среднемассовой молекулярной массы сульфатных лигнинов по величине приведенного тока при потенциале $-1,3 \dots -1,4 \text{ В}$ на фоне $0,05 \text{ М}$ раствора гидроксида-хлорида лития (1 : 1).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Бронштейн И.И., Семендяев К.А.* Справочник по математике. – М.: Гос. изд-во физ.-хим. лит-ры, 1959. – 608 с.
2. *Горбунова О.Ф., Богомолов В.Д., Боголицына Г.М.* Исследование сульфатных лигнинов // Лесн. журн. – 1986. – № 2. – С. 78–82. – (Изв. высш. учеб. заведений).
3. *Гороховская В.И., Гороховский В.М.* Практикум по осциллографической полярографии. – М.: Высш. шк., 1973. – 112 с.
4. *Крюкова Т.А., Синякова С.И., Арефьева Т.В.* Полярографический анализ. – М.: Госнаучхимиздат, 1959. – 772 с.
5. Лигнин и лигнинные вещества сточных вод сульфатных заводов / Б.Д. Богомолов, О.Ф. Горбунова, В.А. Пивоварова, Л.В. Асютченко // Проблемы экологии на Европейском Севере: Сб. науч. тр. АЛТИ. – 1992. – С. 77–80.
6. *Соколов О.М.* Определение молекулярных масс на ультрацентрифуге и методом гель-хроматографии: Учеб. пособие. – Л.: ЛТА, 1978. – 76 с.
7. Сравнительное исследование отработанных щелоков при делигнификации с добавками антрахинона / Б.Д. Богомолов, О.Ф. Горбунова, В.С. Буцаленко и др. // Химия древесины. – 1986. – № 5. – С. 48–53.

Архангельский государственный технический университет

Поступила 14.12.99

O.F. Gorbunova, S.A. Verbitskaya

On Interrelation of Molecular Mass of Sulfite Lignin and Current Applied at Polarography

The dependence between the molecular mass value and the strength of the applied polarographical current is demonstrated for the sulfite lignin of soft- and hardwood.