

УДК 543.635.28

Ю.Г. Хабаров, Н.Д. Камакина, Г.В. Комарова, Л.А. Миловидова

Хабаров Юрий Германович родился в 1950 г., окончил в 1972 г. Архангельский лесотехнический институт, профессор, доктор химических наук, профессор кафедры технологии ЦБП Архангельского государственного технического университета. Имеет более 100 научных трудов в области химической переработки древесины.



Камакина Наталья Дмитриевна родилась в 1953 г., окончила в 1975 г. Архангельский лесотехнический институт, кандидат технических наук, старший преподаватель кафедры технологии целлюлозно-бумажного производства Архангельского государственного технического университета. Имеет более 10 научных работ в области переработки сульфитных щелоков.



Комарова Галина Владимировна родилась в 1947 г., окончила в 1970 г. Ленинградскую лесотехническую академию, кандидат химических наук, доцент кафедры технологии ЦБП Архангельского государственного технического университета. Имеет более 60 научных трудов в области производства беленой целлюлозы.



Миловидова Любовь Анатольевна родилась в 1946 г., окончила в 1970 г. Архангельский лесотехнический институт, кандидат технических наук, доцент кафедры технологии ЦБП Архангельского государственного технического университета. Имеет более 60 научных трудов в области производства беленых волокнистых полуфабрикатов.



**МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ
ГЕКСЕНУРОНОВЫХ КИСЛОТ
В ТЕХНИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЕ***

Предложен ускоренный метод определения содержания гексенуроновых кислот в технической целлюлозе.

Ключевые слова: отбелка целлюлозы, гексенуроновые кислоты, методы определения.

* Работа выполнена в рамках проекта «Разработка технологии отбелки волокнистых полуфабрикатов без использования молекулярного хлора», финансируемого по ФЦНТП «Комплексное использование древесного сырья».

Присутствие структурных фрагментов гексенурановых кислот (ГУК) в технической целлюлозе влияет на правильность определения расхода реагентов при отбелке, поскольку количество отбелочных реагентов и режим отбелки устанавливают исходя из содержания остаточного лигнина, а гексенурановые кислоты завышают результаты анализа остаточного лигнина (перманганатометрия [1]). Поэтому определение ГУК представляет весьма актуальную и сложную задачу.

При разработке методов определения ГУК обычно применяют два подхода. Первый из них заключается в поиске такого реагента, который был бы селективным по отношению к ГУК и давал продукт реакции, детектируемый с помощью какого-либо устройства. Однако на практике реализовать его довольно трудно, потому что в структуре гексенурановых кислот, как и других компонентов технической целлюлозы, имеются одинаковые функциональные группы.

Второй подход включает подбор условий, способствующих извлечению из целлюлозы только ГУК, определению которых в дальнейшем уже ничего не мешало.

Селективное извлечение ГУК можно осуществить либо с помощью хлорида или ацетата ртути [2], либо нагреванием целлюлозы с формиатным буферным раствором [3]. При этом предпочтительнее использовать ацетат ртути, так как выделение ГУК этим реагентом происходит при комнатной температуре за непродолжительное время. К сожалению, дальнейшая аналитическая процедура этого метода трудоемка и включает несколько стадий обработки.

Так как для количественного определения гексенурановых кислот в настоящее время не найдено селективных реагентов, то ГУК предварительно окисляют периодатами в оксикарбоновые кислоты. Последние вступают в реакции конденсации с тиобарбитуровой кислотой. Образующийся аддукт имеет интенсивное окрашивание и может быть количественно определен фотометрически по величине оптической плотности при 539 нм. Мешающее влияние избытка периодата устраняют восстановлением метаарсенитом натрия, образование осадка иодида ртути предотвращают введением раствора иодида калия.

Использование формиатного буферного раствора для селективного извлечения ГУК не требует такого значительного числа стадий и реагентов. Этот метод включает селективное извлечение ГУК и превращение их в аналитически удобные формы. Он заключается в том, что при нагревании целлюлозы с формиатным буферным раствором происходит дегидратация ГУК, которые превращаются в фуранкарбоновые кислоты. Последние определяют по поглощению в УФ области спектра при длине волны $\lambda = 245$ нм. Недостаток этого метода состоит в большой его продолжительности (3 ч при 100 °С на водяной бане). Повысив температуру обработки до 110 °С, можно сократить продолжительность гидролиза до 60 мин, но тогда про-

цесс придется проводить в автоклавах. Увеличение температуры выше 110 °С нецелесообразно, так как это снижает селективность гидролиза.

При разработке нового метода определения ГУК нами предпринята попытка устранить недостатки рассмотренных выше методов с использованием их преимуществ.

Новый метод базируется на селективном извлечении ГУК из целлюлозы и количественном определении их в растворе после отделения целлюлозы. Для этого был использован очень мягкий гидролиз раствором ацетата ртути (II) в ацетатном буферном растворе [3]. В гидролизате после такой обработки целлюлозы содержатся только ГУК и гидролизующие реагенты. Остальные стадии были заменены на менее трудоемкие. При отсутствии в гидролизате других углеводных компонентов было решено переводить ГУК в фуранкарбоновые кислоты с помощью кратковременной термообработки в присутствии катализатора – сильной кислоты. При разработке нового метода были подобраны оптимальные условия дегидратации ГУК в фуранкарбоновые кислоты. Содержание фуранкарбоновых кислот в растворе определяли по оптической плотности при $\lambda = 235$ нм.

Предложенный нами ускоренный метод определения гексенуроновых кислот включает следующие стадии:

подготовка целлюлозы, которая заключается в экстракции ацетоном в экстракторе Э-8, а не в аппарате Сокслета [3], что позволяет сократить продолжительность экстракции с 12 до 3 ч;

селективный гидролиз, который проводят по рекомендации [3]: навеску целлюлозы (примерно 500 мг) вымачивают в 15 мл дистиллированной воды в течение 15 мин; затем добавляют 15 мл раствора ацетата ртути (II) в ацетатном буферном растворе с pH 5,3 (температура гидролиза – комнатная, продолжительность 20 мин); после этого целлюлозу отделяют от раствора и промывают дистиллированной водой; фильтрат и промывные воды объединяют, объем раствора доводят дистиллированной водой до 50 мл;

превращение ГУК в фуранкарбоновые кислоты путем обработки объединенного фильтрата концентрированной серной кислотой: в пробирке смешивают 2 мл фильтрата и 1 мл концентрированной серной кислоты; полученный раствор выдерживают на кипящей водяной бане 15 мин; содержимое пробирки охлаждают, количественно переносят в мерную колбу и объем раствора доводят до 100 мл дистиллированной водой;

спектрофотометрическое определение фуранкарбоновых кислот: измеряют оптическую плотность раствора при $\lambda = 235$ нм (толщина рабочего слоя кювета 10 мм) относительно дистиллированной воды; полученное значение оптической плотности пересчитывают на навеску целлюлозы 500 мг по формуле

$$D = D_{\text{изм}}m/500,$$

где $D_{\text{изм}}$ – измеренное значение оптической плотности;

m – масса целлюлозы, взятой на анализ, мг.

Таблица 1

Характеристика образцов целлюлозы

Номер образца	Целлюлоза	Число каппа	Содержание ГУК, ммоль/кг
1	Хвойная	13,8	19,3
2	«	29,2	55,4
3	«	14,7	55,0
4	Эвкалиптовая	8,1	93,0

Таблица 2

Характеристика калибровочных зависимостей для определения ГУК

Уравнение	Коэффициенты уравнения		Дисперсии $S^2 \cdot 10^4$ коэффициентов		Средняя относительная погрешность, %	Коэффициент парной корреляции
	a	b	a	b		
$Y = a + bX$	0,2884	0,0078	0,030	0,048	6,6	0,986
$\ln Y = a + bX$	-1,1890	0,0143	0,328	0,531	11,0	0,956
$1/Y = a + bX$	3,2820	-0,0294	3,132	5,055	26,6	-0,907

Примечание. X – содержание гексенуриновых кислот, моль/кг; Y – оптическая плотность при $\lambda = 235$ нм.

Содержание ГУК в анализируемой целлюлозе находят по калибровочному графику, для построения которого использованы 4 образца целлюлозы* с известным содержанием ГУК (табл. 1).

Каждая точка калибровочного графика получена обработкой результатов 4 – 6 параллельных определений. На основе этих данных были рассчитаны коэффициенты для калибровочных зависимостей различного вида. Наиболее точно отражает процесс уравнение прямой (табл. 2).

Данные табл. 2 свидетельствуют о том, что в выбранных условиях закон Бугера – Ламберта – Бера хорошо выполняется.

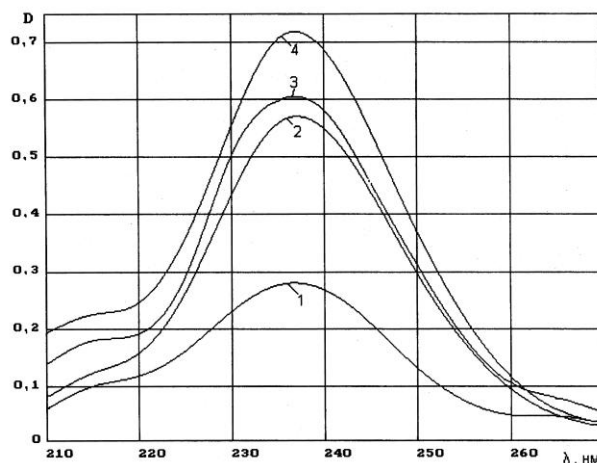
Для выбора аналитической полосы поглощения были записаны УФ спектры фильтратов после термообработки в кислой среде в области 210 ... 270 нм (рис.1), которые независимо от вида целлюлозы имели максимум поглощения при 235 нм.

В качестве катализатора дегидратации ГУК нами была использована концентрированная H_2SO_4 . При выборе условий термической обработки были определены продолжительность реакции дегидратации и расход кислоты.

На скорость образования фуранкарбоновых кислот влияет расход серной кислоты. Для выяснения степени этого влияния были проведены опыты, в которых к известному объему фильтрата (2 мл) добавляли различное количество концентрированной H_2SO_4 (0; 0,1; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 мл). В целях одновременного определения минимально необходимой продолжитель-

* Образцы были любезно предоставлены фирмой «Eka Chemicals» (Швеция).

Рис. 1. УФ спектры поглощения фильтратов после термообработки в кислой среде (номера кривых соответствуют номерам образцов в табл. 1; D – оптическая плотность)



ности гидролиза реакцию смесь нагревали на кипящей водяной бане в течение 15, 30 и 60 мин. Впоследствии определяли оптическую плотность растворов при 235 нм. Результаты этой серии опытов приведены на рис. 2.

Как видно из рис. 2, 15-минутной продолжительности реакции достаточно для получения воспроизводимых результатов, дальнейшее увеличение времени не приводит к значительному возрастанию оптической плотности.

Для ускорения процесса определения содержания ГУК в целлюлозе важно оптимизировать во времени каждый этап анализа. Поэтому для нескольких навесок образца № 3 проведено измерение оптической плотности рабочих растворов, полученных после обработки по предложенной методике с различной продолжительностью реакции при перемешивании образцов в ацетатном буфере и комнатной температуре.

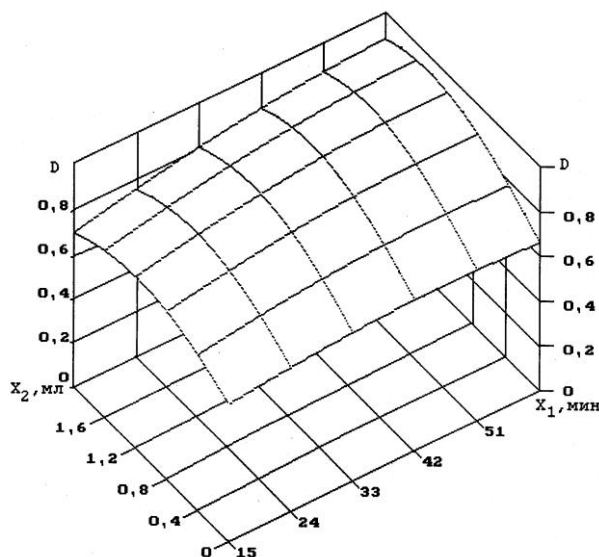


Рис. 2. Зависимость D при $\lambda = 235$ нм фильтратов после термообработки в кислой среде от продолжительности X_1 и расхода концентрированной серной кислоты X_2

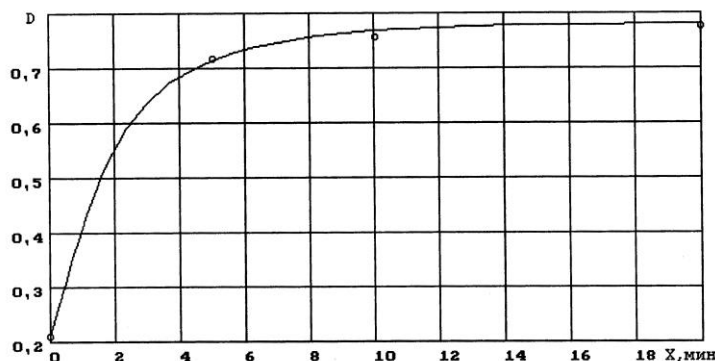


Рис. 3. Зависимость D при $\lambda = 235$ нм фильтрата после термической обработки в кислой среде от продолжительности X извлечения гексенуриновых кислот

Результаты, представленные на рис. 3, показывают, что после увеличения продолжительности перемешивания свыше 15 мин оптическая плотность растворов практически не изменяется. Установлено, что для полного извлечения ГУК из образца целлюлозы достаточно 20 мин, как и было рекомендовано ранее [3].

Для оценки воспроизводимости предложенной методики были проведены 9 параллельных определений содержания ГУК в образце № 3. Воспроизводимость была оценена по критерию Кохрена. Его табличное значение составило 1,083, расчетное – 1,000, дисперсия воспроизводимости – 0,002. Таким образом, проведенные опыты считаются воспроизводимыми.

Калибровочный график для определения содержания ГУК в целлюлозе был построен по трем (№ 1, № 2, № 4) образцам. Применимость этого графика показана на образце № 4 с известным содержанием ГУК (55,0 ммоль/кг). При использовании предложенной методики в этом образце целлюлозы было определено содержание ГУК, которое составило 58,7 ммоль/г. Расхождение между величинами не превысило 6,7 %.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Стандарт TAPPI . T 236 cm-85. Kappa number of pulp.
2. Gellerstedt G., Li J. An HPLC method for the quantitative determination of hexenuronic acid groups in chemical pulps // Carbohydr. Res. – 1996. – Vol. 294. – P. 41–51.
3. Tenkanen M. et al. Determination of hexenuronic acid in softwood krafts pulps by three different methods / M. Tenkanen, G. Gellerstedt, T. Vuorinen et al.// J. Pulp Pap. Sci. – 1999. – Vol. 25. – P. 306–311.

Архангельский государственный
технический университет
Поступила 15.04.02

Yu.G. Khabarov, N.D. Kamakina, G.V. Komarova, L.A. Milovidova **Method of Hexenuronic Acids Determination in Pulp**

Accelerated method of determining hexenuronic acids content in pulp has been proposed.