

PRZEGLĄD METOD OZNACZANIA CELULOZY W DREWNI

Janina Kaszyńska

Instytut Celulozowo-Papierniczy w Łodzi

Jest rzeczą ogólnie znaną, że nie udało się dotychczas opracować metody umożliwiającej wyodrębnienie z surowca włóknistego czystej celulozy bez powodowania zmian w jej budowie fizykochemicznej, a równocześnie wolnej od hemiceluloz i pentozanów. Jak dotychczas, otrzymane preparaty celulozowe wymagają dalszego oczyszczenia z resztek ligniny lub hemiceluloz [4].

Tabela 1 wyjaśnia przyczyny istniejącej sytuacji. Jak wynika z powyższego zestawienia, pomiędzy „czystą” celulozą a hemicelulozami znajduje się strefa graniczna, zawierająca cząsteczki zdegradowanej celulozy. Jak wiadomo, degradacja celulozy nie wymaga nawet działania chemikaliów, stwierdzono bowiem, że czas, światło, temperatura, rozdrobnienie mechaniczne również są czynnikami powodującymi degradację długich łańcuchów celulozy oraz przechodzenie z postaci krystalicznej w bezpostaciową.

Można przyjąć jako zasadę, że preparaty celulozowe w każdym przypadku stanowią tzw. celulozę surową, której czystość chemiczną można ocenić dopiero po oczyszczeniu jej z substancji towarzyszących. Tylko wówczas można porównywać wyniki oznaczeń zawartości celulozy otrzymane różnymi metodami.

Wszystkie opracowane dotychczas metody polegają na usuwaniu substancji niecelulozowych, przy czym wykorzystuje się dość dużą odporność celulozy na działanie różnych odczynników chemicznych, takich jak woda, alkohol, rozcieńczone alkalia, kwasy, chlor, które hydrolizują lub rozpuszczają substancje towarzyszące celulozie, przekształcając je w produkty rozpuszczalne. Uzyskane różnymi metodami preparaty należy traktować jako celulozę surową, gdyż — jak to przedstawiono na przykładzie drewna sosny — uzyskane wyniki znacznie się różniły między sobą (tab. 2). Dodatkową komplikację stanowi fakt, że nie można określić jednoznacznie zawartości celulozy w danym gatunku drewna, gdyż, jak stwierdzono, nawet przy użyciu jednej, wybranej metody oznaczenia, zawartość celulozy w różnych próbkach tego samego gatunku dREW-

Tabela 1

Schemat wzajemnych zależności między składnikami i umownymi frakcjami ścianki włókna roślinnego (wg Wise'a)

Roślinny materiał celulozowy					
lignina		holoceluloza			
Niewęglowodanowe substancje ścianki komórkowej i większość grup metoksylowych;	Hemicelulozy prawdopodobnie częściowo związane z ligniną	hemicelulozy		strefa graniczna między czystą celulozą a hemicelulozami, zawierająca zdegradowaną celulozę	czysta celuloza długie łańcuchy jednostki podstawowe β -D-glukopiranozy; Zorientowana
		poliuronidowe	celulozany		
Bezpostaciowe		polimery monoz i kwasów uronowych; zawierają grupy karboksylowe, acetylowe i metoksylowe;	krótkie łańcuchy jednostki podstawowe mannozy, ksylozy, arabinozy, galaktozy i glukozoy;	Bezpostaciowe	Zorientowane
Lignina		β i γ -celuloza (określone analitycznie)		α -celuloza	
celuloza Cross-Bevana					

→
wzrastająca długość łańcuchów

Tabela 2

Zawartość celulozy w drewnie sosnowym oznaczona różnymi metodami analitycznymi (wg Seiferta [7])

Autor metody i data opracowania	Odczynniki rozpuszczające substancje niecelulozowe	Oznaczona zawartość celulozy %
Mulder (1846)	HNO ₃	53,6
Schulz-Henneberg (1857)	HNO ₃ + KClO ₃	49,6-58,1
Muller (1877)	Br + NH ₃	58,0-59,9
Hoffmeister (1887)	Cl + KClO ₃	57,2
Cross-Bevan (1889)	Cl + Na ₂ SO ₃ (6 razy)	60,6
Lifschütz (1891)	H ₂ SO ₄ + HNO ₃	43,4
Klason-Councler (1900)	Ca, MgSO ₄ + SO ₂	50,6-55,8
Zeisel-Stritar (1902)	KMnO ₄ + HNO ₃	40,2
Büchler (1903)	C ₆ H ₅ OH	51,9
Renker (1910)	NaOCl	50,5
Renker (1910)	KMnO ₄ + Cl	43,0
König (1912)	Gliceryna + H ₂ SO ₄ + H ₂ O ₂	37,0-44,2
Cross-Beran (1918)	HNO ₃	53,6
Schmidt (1921)	ClO ₃ + Na ₂ SO ₃	41,5
Kalb-Schoeller (1923)	C ₂ H ₅ OH + HCl	48,3
Kürschner-Hoffer (1929)	HNO ₃ + C ₂ H ₅ OH	56,9
Hägglund-Proffe (1933)	NaHSO ₃ + HCl	48,1
Engel-Wedekind (1933)	Dioksan + HCl	56,7
Norman-Jenkins (1933)	NaOCl + Na ₂ SO ₃ + HCl	65,9

na waha się w szerokich granicach, w zależności od siedliska drzewa, od jego wieku, partii drzewa (pień, gałęzie), a nawet w zależności od czasu i sposobu składowania drewna.

W świetle powyższych rozważań słuszne staje się dążenie, aby — mając na uwadze wszystkie mankamenty tego oznaczenia — było ono szybkie, możliwie proste, a równocześnie dokładne.

Jedną z pierwszych metod, najdłużej utrzymującą się w powszechnym użyciu, była metoda Crossa i Bevana, opracowana w 1889 roku. Polegała ona na usunięciu ligniny z bardzo rozdrobnionego, uprzednio wyekstrahowanego surowca włóknistego przez działanie gazowego chloru przez 3-4 min. Po chlorowaniu przemywa się zawartość tygla 1% wodnym roztworem kwasu siarkawego, a następnie gorącym 3% roztworem siarczynu sodowego, do momentu uzyskania bezbarwnego przesączu. Czynność chlorowania i mycia powtarza się tak długo, aż preparat przybiera kolor jasnorożowy, a przesącz staje się bezbarwny. W praktyce przedstawia się to następująco:

drewno drzew iglastych	4-7	razy
drewno drzew liściastych	3-5	"
słoma	3-4	"
włókna łykowe	1-2	"

Metoda ta w miarę upływu czasu przechodziła modyfikacje, dotyczące głównie rozwiązania aparaturowego. Dalsze propozycje zmian dotyczyły dodatkowego mycia preparatu 1% roztworem ługu sodowego. Wypowiadał się za tym przede wszystkim Doree [2]. Twierdził on, że wstępne traktowanie ługiem pozwoli skrócić czas chlorowania oraz ułatwi rozpuszczanie hemiceluloz i innych, rozpuszczalnych w ługach, substancji towarzyszących celulozie. Mankamentem metody Crossa i Bevana była trudność dokładnego ustalenia końca reakcji. W wyniku doświadczeń stwierdzono, że bezpieczniej jest pozostawić nieco ligniny w preparacie, o czym świadczył jego jasnorożowy kolor, i nie prowadzić reakcji za daleko, gdyż mogłoby to spowodować uszkodzenie celulozy. Preparaty uzyskane metodą Crossa i Bevana zawierają zawsze nieco ligniny.

Drugą metodą, która znalazła powszechne uznanie, była metoda Kürschnera—Hoffera (cyt. [9]). Polega ona na przeprowadzeniu substancji towarzyszących celulozie w formę rozpuszczalną przez ich utlenienie. Kwas azotowy jako czynnik utleniający powoduje przejście ligniny w nitroligninę, która zostaje rozpuszczona przez alkohol znajdujący się w roztworze. Do analizy stosuje się naważkę 1 g trocin, do których dodaje się mieszaninę 20 ml 95% alkoholu etylowego i 5 ml stężonego kwasu azotowego. Proces nitracji prowadzi się przez godzinę na łaźni wodnej pod chłodnicą zwrotną i powtarza się dwu- lub trzykrotnie, stosując za każdym razem świeżą mieszaninę nitrującą. W końcowym etapie prepa-

rat myje się wodą do zaniku reakcji kwaśnej. Liczba nitowań jest uzależniona od rodzaju surowca włóknistego.

W wielu laboratoriach była również stosowana metoda Normana i Jenkinsa (cyt. [9]). Polegała ona na działaniu na rozdrobnioną i wyekstrahowaną próbkę drewna, na przemian, 3% roztworem siarczynu sodowego i roztworem chlorynu sodowego, zawierającym 15-17% czynnego chloru. Czynności sulfonowania i chlorowania powtarza się kilkakrotnie, w zależności od rodzaju surowca włóknistego, aż do uzyskania bezbarwnego przesączu, świadczącego o nieobecności ligniny w preparacie. Część chlorowań prowadzi się w środowisku obojętnym, a część w kwaśnym.

W 1935 r. Wise i wsp. opracowali nową metodę oznaczania celulozy [11]. Polega ona na działaniu na rozdrobniony i wyekstrahowany surowiec włóknisty czystym, świeżo przedestylowanym roztworem metanoloaminy ($\text{CH}_2\text{NH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) w podwyższonej temperaturze. Reakcję prowadzi się na łaźni olejowej pod chłodnicą zwrotną. Po 3 godz ogrzewania na ochłodzony, a następnie dokładnie wypłukany preparat, działa się wodą chlorową o takim stężeniu, aby na każdy gram surowca przypadało 0,4 g chloru. Po 5 min reakcji preparat płucze się kolejno 0,6% roztworem kwasu siarkowego i wodą, a następnie gotuje przez 30 min z 2% roztworem siarczynu sodowego; po odsączeniu płucze się wodą. Reakcję chlorowania powtarza się kilkakrotnie, w zależności od rodzaju surowca włóknistego.

Przedstawione pokrótce metody można by scharakteryzować następująco: we wszystkich przypadkach uzyskane preparaty celulozowe zawierają pewną ilość substancji towarzyszących celulozie. Ilość tych substancji jest różna i zależy nie tylko od rodzaju surowca, ale także od warunków i sposobu oznaczania.

Metoda Kürschnera—Hoffera daje wyniki niższe niż pozostałe metody. Jest to bez wątpienia rezultatem energicznego działania reagentów. Różnice między metodami znacznie zmniejszają się, jeśli w preparatach surowej celulozy oznacza się zawartość resztkowej ligniny i hemiceluloz i odejmuje ich ilość od ilości surowej celulozy. Także i w tym przypadku wyniki uzyskane metodą Kürschnera—Hoffera są niższe o ok. 4% od wyników uzyskiwanych metodą Crossa i Bevana.

Najwyższą zawartość α -celulozy wykazują preparaty uzyskane metodą Crossa i Bevana, a najniższą — preparaty otrzymane metodą Kürschnera—Hoffera. Podobnie kształtował się średni stopień polimeryzacji i lepkości. Natomiast w przypadku ligniny, lepsze jej usunięcie uzyskiwano w metodach, w których stosuje się w reakcji chlor. Mimo dużej pracochłonności, powtarzalność omawianych metod jest dość dobra. Jak stwierdzili Reid i Lynch, odchylenie wartości średniej dla metody Normana i Jenkinsa wynosi ok. 0,1%, dla metody Crossa i Bevana 0,2%, natomiast dla metody Kürschnera—Hoffera 0,3%. Z podanych powyżej metod najmniej kłopotliwa w wykonaniu okazała się metoda Kürschne-

ra—Hoffera i przez długie lata była najczęściej stosowana do oznaczeń zawartości celulozy, wypierając powoli metodę Crossa i Bevana.

W 1956 r. Seifert [8] ogłosił nową, dość szybką metodę oznaczania celulozy w surowcach włóknistych. Polega ona na rozpuszczeniu ligniny i innych substancji towarzyszących celulozie oraz na hydrolizie pentozanów mieszaniną acetyloacetonu i dioksanu, zakwaszoną kwasem solnym. Głównym czynnikiem powodującym hydrolizę jest kwas solny. Rozpuszczalniki organiczne działają delignifikująco, dioksan ponadto buforuje proces hydrolizy. Metoda ta daje wyniki niższe o 6-10% bezwzględnych, od metody Kürschnera—Hoffera.

W 1962 r. Kürschner i Popik zaproponowali stosowanie wstępnej alkalizacji zimnym roztworem ługu potasowego, a następnie, po usunięciu ługu, jednokrotne nitrowanie alkoholowym roztworem kwasu azotowego. Metodą tą uzyskuje się wyniki wyższe o około 5% bezwzględnych niż w metodzie Kürschnera—Hoffera. Duże różnice między ostatnio opracowanymi metodami nasuwają przypuszczenie, że także i w tym przypadku żadna z metod nie prowadzi do otrzymania czystej celulozy. Istnieje ponadto obawa, że przy drastycznym działaniu kwasami lub przy wielokrotnym powtarzaniu operacji powodujących delignifikację i usuwanie hemiceluloz można spowodować naruszenie struktury celulozy.

Przy ocenie poszczególnych metod trzeba przede wszystkim odpowiedzieć na pytanie, co to jest „czysta celuloza”, którą chcemy oznaczyć? Jak podaje Seifert, istnieje możliwość uzyskania czystej celulozy wolnej od ligniny i pentozanów luźno związanych chemicznie, tj. nie wbudowanych w cząsteczkę celulozy i dających się usunąć w trakcie hydrolizy. Taką czystą celulozę można otrzymać z holocelulozy przez traktowanie alkaliem. Wiadomo jednak że taka „czysta” celuloza nie jest idealnym preparatem, bez ligniny i hemiceluloz, składającym się jedynie z modelowych cząsteczek glukozy, gdyż w łańcuchy glukozy wbudowane są resztki cukrów, w postaci ksylozy i kwasu glukuronowego, których nie można usunąć bez zniszczenia struktury celulozy, a które równocześnie pojawiają się w trakcie analizy jako pentozany.

Próbując ocenić wartość różnych metod analitycznych oznaczania celulozy trzeba mieć na względzie kinetykę reakcji wyodrębniania celulozy. Reakcję wyodrębniania celulozy z surowca włóknistego można najogólniej podzielić na trzy fazy: w pierwszej następuje odszczepienie substancji niecelulozowych luźno związanych z celulozą, hemicelulozami i ligniną. Faza ta połączona jest z tworzeniem pochodnych ligniny, rozpuszczalnych w roztworze reagenta, oraz z hydrolizą hemiceluloz. Pod koniec pierwszej fazy następuje faza druga, polegająca na pękaniu głównych wiązań celulozowych w obszarze krystalicznym. Następstwem tego faktu jest trzecia faza, a mianowicie przenikanie reagenta w obszary krystaliczne celulozy, czego objawem jest hydroliza i degradacja cząsteczek celu-

Tabela 3

Porównanie metod Seiferta i Kürschnera-Hoffera oznaczania zawartości celulozy w drewnie

Rodzaje oznaczeń	Rodzaj surowca i metoda oznaczania									
	Buk		Brzoza		Słoma		Świerk		Sosna	
	Seifert	Kürschner-Hoffer	Seifert	Kürschner-Hoffer	Seifert	Kürschner-Hoffer	Seifert	Kürschner-Hoffer	Seifert	Kürschner-Hoffer
Celuloza surowa, śr., %	41,67	46,57	42,57	52,33	44,94	51,13	47,96	54,92	46,70	54,19
Współczynnik zmienności, %	0,15	0,15	0,07	0,09	0,17	0,18	0,16	0,17	0,28	0,35
Pentozeny w celulozie surowej, %	2,05	8,18	2,26	12,31	1,16	8,68	2,11	4,84	2,11	3,68
Lignina w celulozie surowej, %	0,85	0,61	0,33	0,33	0,28	0,39	1,00	1,58	1,20	1,53
Celuloza czysta, %	38,79	37,78	39,98	39,69	43,50	42,06	44,85	48,50	43,39	48,98
Różnice między metodami, %	+1,01		+0,29		+1,44		-3,45		-5,59	

lozy. Jak z tego wynika, ideałem oznaczenia jest zakończenie reakcji w momencie zakończenia pierwszej fazy.

W świetle tych rozważań można przyjąć, że najlepsza będzie taka metoda, która daje preparat zawierający pewną niewielką ilość ligniny i hemiceluloz, których obecność będzie świadczyć o tym, że nie nastąpiła równocześnie degradacja celulozy. Przy takim założeniu trzeba również pogodzić się z faktem, że dla celów badawczych każdy uzyskany preparat należy traktować jako celulozę „surową” i należy oznaczać w nim zawartość ligniny i pentozanów.

Wydaje się, że z będących do dyspozycji metod najbliższa ideału jest metoda Seiferta. Tabela 3 ilustruje wyniki porównawczych oznaczeń celulozy metodami Seiferta i Kürschnera—Hoffera, wykonanych w ICP w 1973 roku. Jak widać z zestawienia, powtarzalność obu metod jest zbliżona. Wszystkie wyniki dotyczące zawartości surowej celulozy, uzyskiwane metodą Seiferta, są niższe o ok. 10% od wyników otrzymywanych metodą Kürschnera—Hoffera. Zawartość ligniny w preparatach uzyskiwanych obiema metodami była niewielka. Jedynie w preparatach z drewna drzew iglastych zawartość ligniny w celulozie Kürschnera—Hoffera była dwukrotnie wyższa. Większe różnice obserwuje się w zawartości pentozanów w preparatach celulozowych. Podczas gdy w metodzie Seiferta zawartość resztkowych pentozanów nie przekracza 2%, to w celulozie surowej, wyodrębnionej metodą Kürschnera—Hoffera, waha się ona w granicach 4-12%. Istotny jest fakt, że po uwzględnieniu ilości substancji

towarzyszących celulozie surowej, dla drewna liściastego i słomy, wartości czystej celulozy uzyskanej obiema metodami są prawie identyczne. W przypadku surowców iglastych ilość czystej celulozy otrzymanej wg oryginalnej metody Seiferta jest mniejsza niż wg metody Kürschnera—Hoffera o ok. 6% bezwzględnych. Z tego powodu zdecydowano się zmodyfikować nieco metodę Seiferta, skracając czas reakcji drewna iglastego z zakwaszoną mieszaniną acetyloacetonu i dioksanu z 30 do 20 min. W rezultacie uzyskano zawartość czystej celulozy w drewnie iglastym o ok. 5% wyższą, a więc wyniki zgodne z wynikami uzyskiwanymi metodą Kürschnera—Hoffera.

W sytuacji, gdzie trzeba pogodzić się z faktem, że wyniki oznaczonej zawartości celulozy zależą od zastosowanej metody, słuszne jest dążenie do uproszczenia postępowania i skrócenia czasu oznaczenia. W porównaniu z metodą Kürschnera—Hoffera, metoda Seiferta jest prostsza w wykonaniu i o połowę szybsza. Ponieważ spełnia ona również pozostałe wymagania dotyczące ilości substancji towarzyszących czystej celulozie wydaje się, że jest ona najbardziej przydatna dla celów analitycznych. W każdym przypadku jednak, przy podawaniu wyniku zawartości celulozy trzeba równocześnie podawać, jaką metodą oznaczenie zostało wykonane, gdyż wszystkie metody oznaczania zawartości celulozy w surowcach włóknistych są metodami umownymi.

LITERATURA

1. Cross C. F., Bevan E.: J. Chem. Soc. 55, 199, 1889.
2. Doree W. H.: The Methods of Cellulose Chemistry, New York 1947, s. 353.
3. Kaszyńska J.: Prz. papiern. 29, 135, 1973.
4. Kollman F.: Technologie des Holzes, t. 1, Berlin 1936, s. 131.
5. Kürschner K., Popik M. G.: Holzforschung 16, 1, 1962.
6. Renkier M.: Über Bestimmungsverfahren der Cellulose, Berlin 1910.
7. Seifert K.: Papier, 10, 301, 1956.
8. Seifert K.: Papier 14, 104, 1960.
9. Sieber R.: Untersuchungsmethoden der Zellstoff-Papierindustrie, Berlin 1951, s. 114—126.
10. Szwarcsztajn E.: Technologia papieru, t. 1 Warszawa 1963, s. 50.
11. Wise L., Peterson F., Harlow W. M.: Ind. Eng. Chem. Anal. 11, 19, 1939.

Я. Кашиньска

ОБЗОР МЕТОДОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В ДРЕВЕСИНЕ

Резюме

Охарактеризованы и сопоставлены общеизвестные методы определения содержания целлюлозы в древесине, начиная с первоначальных по наиболее употребительный в настоящее время метод Зейферта.

Вкратце представлены первые из числа применяемых методов определения целлюлозы, подробнее — методы более поздние: Кросса и Бевена, Кюршнера и Гоффера, Зейферта, а также Кюршинера и Полика. Установлено, что лучшим следует считать метод Зейферта, позволяющий получить наиболее достоверное, максимально приближенное к фактическому представлению о содержании целлюлозы в древесине.

J. Kaszyńska

REVIEW OF METHODS OF CELLULOSE DETERMINATION IN WOOD

S u m m a r y

Known methods of cellulose determination in wood, beginning from oldest ones to the most frequently used now Seifert method, are characterized and compared in the paper. Firstly used methods of cellulose determination are briefly described while the later ones such as: Cross and Bevan, Kürschner-Hoffer, Seifert, and Kürschner-Popik methods are dealt with more extensively. The Seifert method is considered as the best one as it gives results to the maximum approximating the real cellulose content in wood.