

PROBLEMY ANALITYKI PENTOZANÓW

<i>Stanisław Prosiński</i>	, <i>Tomasz Gawęcki</i>
----------------------------	-------------------------

Instytut Chemicznej Technologii Drewna Akademii Rolniczej w Poznaniu

W ostatnich latach coraz częściej myśli się o szerszym wykorzystaniu występujących w drewnie węglowodanów niecelulozowych. Dlatego też określenie zawartości tych składników w drewnie jest sprawą bardzo istotną. Metody sumarycznego oznaczania hemiceluloz (wg Schulzego 1891) lub polioz (wg Staudingera i Rogowina) są stosunkowo rzadko stosowane, podobnie zresztą jak i oznaczenia poszczególnych heksozanów, a to ze względu na nie zawsze wystarczającą dokładność oraz dużą cza-
so- i pracochłonność. Znacznie częściej stosowane są oznaczenia substancji pentozanowych, choć dokładny mechanizm reakcji wykorzystywanych w toku analiz nie jest jeszcze całkowicie wyjaśniony.

Pentozany są szeroko rozpowszechnione w przyrodzie i spełniając rolę substancji szkieletowych, zwiększają wytrzymałość drewna. Do najczęściej spotykanych należą ksylan i araban, przy czym ksylanu drewno zawiera 10 - 25⁰/o, arabanu natomiast 2 - 4⁰/o, zależnie od gatunku i rodzaju.

Problematykę oznaczania pentozanów, jak i sam tok analityczny, można podzielić na dwa odrębne etapy:

- 1) otrzymywanie furfurolu,
- 2) oznaczanie furfurolu.

Furfurol powstaje na drodze hydrolitycznych przemian układów pentozanowych, z których początkowo otrzymuje się odpowiednie pentozy: ksylozę i arabinozę, a następnie poprzez ich dehydratację — furfurol. Oba te procesy zachodzą jednocześnie i dlatego trudno określić tu wyraźną granicę przemian. W procesie hydrolizy kwasowej stosuje się najczęściej kwas solny 11 - 13⁰/o lub 3,85n, rzadziej kwas siarkowy o stężeniu 30⁰/o. Te dwa kwasy zapewniają wysokie wydajności furfurolu, zwłaszcza w wyższych temperaturach. Praktycznie, oprócz furfurolu powstałego z pentozanów, w reakcji hydrolizy kwasowej furfurol może tworzyć się także z kwasów uronowych i poliuronidów, po ich uprzedniej dekarbo-

ksylacji, a także w wyniku rozpadu heksozanów. Heksozany, ulegając podobnym do pentozanów przemianom, dają w efekcie dehydratacji hydroksymetylofurfurol, który jako związek nietrwały może rozpadać się na kwasy lewulinowy i mrówkowy, względnie na formaldehyd i furfurol. Tak więc, furfurol otrzymany w roztworze po destylacji pochodzić może aż z trzech źródeł.

1. $(C_5H_8O_4)_n + nH_2O \rightarrow nC_5H_{10}O_5 - 3nH_2O \rightarrow nC_5H_4O_2$ [6]
2. $(C_6H_{10}O_5)_m + mH_2O \rightarrow mC_6H_{12}O_6 - 3mH_2O \rightarrow mC_6H_6O_3$ [16]
 $C_6H_6O_3 + H_2O \rightarrow HCOOH + CH_3 \cdot COCH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$ [6]
 $C_6H_6O_3 \rightarrow HCOH + C_5H_4O_2$ [16]
3. $(C_6H_8O_6)_x + xH_2O \rightarrow xC_6H_{10}O_7$
 $xC_6H_{10}O_7 - xCO_2 \rightarrow xC_5H_{10}O_5 - 3xH_2O \rightarrow C_5H_4O_2$ [13]

Także powstający z metylopentoz metylofurfurol nie pozostaje bez wpływu na dokładność oznaczania pentozanów. Biorąc pod uwagę różnorodność produktów powstających podczas zachodzących procesów chemicznych, które to produkty mogą być uznane za furfurol, trudno nie zgodzić się ze stwierdzeniem Nikitina, że żadna ze stosowanych metod nie jest pozbawiona błędów [13].

Oprócz wspomnianego już stężenia i rodzaju kwasu, dużą rolę w procesie przemian do furfurolu odgrywają takie czynniki, jak czas i temperatura destylacji. Ponieważ niektórzy uczeni uważają, iż podczas destylacji z kwasem solnym traci się około 3% furfurolu [10], należy przypuszczać, iż preferowane będą metody szybkiej destylacji z zastosowaniem temperatur powyżej 150°C.

Prace prowadzone przez Hallwortha, Launera, Wilsona, Adamskiego i Prosińskiego wykazały, że stosując szybką destylację można otrzymać znacznie więcej furfurolu niż przy destylacji w temperaturach niższych. I tak, wg Adamskiego i Prosińskiego [1] średnia zawartość pentozanów rośnie ze wzrostem temperatury w sposób następujący: 140° — 24,9%, 160°C — 25,7%, 180°C — 26,6%. Trzeba tu nadmienić, iż podnosząc temperaturę skraca się jednocześnie dość znacznie czas destylacji (z 230 do 60 min).

Osobnym problemem wydają się być powstające w czasie toku analitycznego produkty kondensacji utworzonego furfurolu z ligniną i substancjami garbnikowymi [10, 11], które w istotny sposób obniżają ilość otrzymanego furfurolu, chociaż wg Dunlopa [7], efekt ten może być spowodowany reakcjami przejściowymi. Znamienne jest, iż ze wzrostem temperatury i czasu destylacji stopień wspomnianej kondensacji furfurolu z ligniną rośnie, co przedstawiono w tabeli 1 [11].

Otrzymany w procesie destylacji furfurol oznacza się różnymi metodami, które najogólniej podzielić można na trzy grupy: metody wagowe,

Tabela 1

Stopień kondensacji furfurołu z ligniną, w zależności od temperatury i czasu reakcji

Lignina hydrolitycz- na	Temperatura, °C											
	150				170				190			
	czas kondensacji, min											
	60	90	120	150	60	90	120	150	60	90	120	150
Bukowa	0,10	0,15	0,13	0,13	0,19	0,21	0,45	0,44	0,20	0,37	0,59	0,59
Sosnowa	0,05	0,12	0,13	0,13	0,08	0,10	0,12	0,12	0,10	0,18	0,38	0,37

miareczkowe i instrumentalne. Przeglądu metod oznaczania furfurołu dokonali dotychczas Perviers i Gartner, Dunlop i Peters [8], a także Adamski i Prosiński [1].

Metody oparte na wytrącaniu furfurołu za pomocą specyficznych odczynników takich jak: NH_4OH (Ston i Tollens); 2,4-dwunitrofenylohydrazyny, fenylohydrazyny (Tollens); p-nitrofenylohydrazyny; pirogallolu (Hotter) i semioksyamazydu (Kerp i Unger) nie znalazły z różnych powodów szerszego zastosowania [9, 10].

Najbardziej rozpowszechnione jest obecnie oznaczenie wagowe za pomocą floroglucyny, zaproponowane w 1894 r. przez Counclera, a odpowiednio zmodyfikowane przez Tollensa i Kröbera. Ponieważ podstawowa reakcja furfurołu z floroglucyną nie jest stechiometryczna, przy obliczaniu ciężaru otrzymanego floroglucydku furfurołu trzeba korzystać ze wzorów ustalonych empirycznie przez Kröbera. Floroglucyna tworzy osad nie tylko z furfurolem, lecz także, między innymi, z metylofurfurolem i hydroksymetylofurfurolem. Jednakże, jak twierdzą Ellet i Tollens, utworzony wówczas osad floroglucydku metylofurfurołu można usunąć przez wymycie alkoholem. Nie pozwala to jednak na bezpośrednie korzystanie ze wzorów Kröbera z racji zastosowanej modyfikacji analitycznej. Tak więc, przy zastosowaniu floroglucyny jako czynnika strącającego furfuroł, uzyskane wyniki należy uznać raczej za nieznacznie zawyżone, mimo ich dość dużej dokładności i powtarzalności.

Dość często stosowana jest także metoda opracowana przez Conrada i Reinbacha [4], wykorzystująca do wytrącania furfurołu kwas barbiturowy. Ujemną stroną tej metody jest rozpuszczalność produktu kondensacji, tj. kwasu furfurolobarbiturowego, w kwasie solnym. Zmusza to do wprowadzania odpowiednich poprawek.

Opracowana przez Doxa i Flaisanse'a metoda wykorzystująca do wytrącania furfurołu kwas tiobarbiturowy, który z furfurolem tworzy furfurolomalonilotiomicznik, jest również obarczona błędem, spowodowanym przez jednoczesne wytrącanie metylofurfurołu i hydroksymetylofurfurołu, przy czym produkt kondensacji tego ostatniego można usunąć za pomocą rozcieńczonych kwasów. Uczni radzieccy Tiszczenko i Koszkin za-

proponowali do wytrącania furfurołu jeszcze jedną pochodną kwasu barbiturowego, mianowicie kwas dwufenylobarbiturowy [10].

Wszystkie wymienione wyżej metody wagowe, oprócz pewnych błędów popełnionych przy oznaczaniu, a spowodowanych przeważnie bądź rozpuszczalnością utworzonych produktów kondensacji, bądź też reagowaniem z innymi związkami, powstającymi w procesie destylacji, mają jedną zasadniczą wadę, jaką jest długi czas wytrącania osadu (co najmniej kilkanaście godzin), a poza tym nie nadają się do oznaczania małych ilości furfurołu.

Znacznie szybszymi metodami są metody miareczkowe, choć nie są one także wolne od błędów, powodowanych przede wszystkim obecnością metylofurfurołu i hydroksymetylofurfurołu. Lepiej nadają się one jednak do oznaczania furfurołu w próbkach o mniejszej jego zawartości. Najbardziej popularnymi spośród metod miareczkowych są metody oparte na reakcji bromu z furfuolem. Jako nośnik bromu stosuje się w tych metodach roztwór bromkowo-bromianowy. Furfuol reaguje z nadmiarem bromu, zaś nie przereagowaną ilość bromu oznacza się bądź metodą elektrometryczną (Perviers-Gartner cyt. [10], bądź też jednometrycznie (Kullgren-Tydén cyt. [6]). Nie ma jednak zgodności co do stosunku reagujących ze sobą moli bromu i furfurołu. Niektórzy uczeni, na czele z Kürschnerem, odrzucają nawet metody, w których stosuje się nadmiar bromu. Należy jednak dodać, że w metodach tych, wykorzystując słabą odporność hydroksymetylofurfurołu, usuwa się go podczas powtórnej destylacji. Inne metody miareczkowe nie znalazły szerszego zastosowania. Były wśród nich między innymi sposoby [10, 17] wykorzystujące kwaśny siarczyn sodowy, którego nadmiar odmiareczkowuje się jodem; chlorowodorek hydroksyloaminy (Noll-Felz); płyny Fehlinga (Flogil); utlenianie podjodynami w roztworze alkalicznym, po którym następuje odmiareczkowanie nadmiaru jodu roztworem tiosiarczynu; utlenianie furfurołu tlenkiem srebrnym w środowisku wodorotlenku amonu i odmiareczkowanie srebra za pomocą rodanku (Cormack).

Jedną z nowszych metod jest metoda furfurylidienowa, opracowana przez Maslennikowa i Porywajewą [12]. Oznaczenie polega na reakcji furfurołu z cyklopentanonem i tworzeniu nierozpuszczalnego w wodzie dwufurfurylidienocyklopentanonu, a następnie ilościowym określaniu, przez proste miareczkowanie, utworzonego kompleksu w środowisku kwasu siarkowego z dodatkiem żelazicyjanku potasu. Zawartość furfurołu w tej metodzie określić można także poprzez oznaczenie ilości cyklopentanonu, jaka nie wzięła udziału w reakcji.

Najszybszymi metodami są metody instrumentalne, oparte na nowszych technikach laboratoryjnych, jak kolorymetria, chromatografia cieczowo-gazowa, spektrofotometria itp. Pozwalają one na znaczne skrócenie czasu analiz, dając w miarę dokładne i powtarzalne wyniki. Metody kolo-

rymetryczne oparte są przede wszystkim na reakcjach barwnych furfurołu z aniliną [18, 20], z p-bromoaniliną [14], orcyną [15, 19], czy też pirogallolem [19]. Furfurol z aniliną w środowisku kwasu octowego daje intensywne czerwone zabarwienie, co pozwala na jego oznaczenie przez fotometryczny pomiar widma oraz porównanie z widmem czystego furfurołu. Wyniki uzyskane tą metodą są niższe (o ok. 4%) od uzyskanych metodami wagowymi [1] i uważa się, iż nie wpływa na nie obecność metylofurfurołu i hydroksymetylofurfurołu, choć można się spotkać także z innym zdaniem uczonych. Pomiary dokonuje się przy długości fali 518 nm. Druga z wymienionych metod kolorymetrycznych, oparta na reakcji furfurołu z p-bromoaniliną, charakteryzuje się dużą trwałością barwy utworzonego kompleksu, a pomiaru dokonuje się przy długości fali 520 nm, przy czym na dokładność uzyskanych wyników mogą — zdaniem autorów — mieć wpływ kwasy uronowe. Zgodnie z metodami opracowanymi przez Tomodę Mashashi [19], wykorzystującymi reakcje barwne furfurołu z reagentami: orcynowym (orcyna + CH_3COOH + FeCl_3) i pirogallolowym (pirogallol + CH_3COOH + FeCl_3), pomiary fotometryczne utworzonych kompleksów należy prowadzić przy długości fali 500 nm. Wyniki uzyskane tymi metodami są zaniżone w porównaniu z metodą bromkowo-bromianową, a obecność heksoz i produktów ich rozpadu nie wpływa na dokładność oznaczeń.

Prowadzona przez niektórych badaczy [21] polarograficzna analiza zawartości furfurołu wskazuje na możliwość określenia zawartości tego związku w obecności formaldehydu, aldehydu octowego i acetonu. Stwierdzono, że nieduże ilości tych domieszek nie wpływają wyraźnie na wyniki oznaczania furfurołu podczas analizy trwającej 7 - 10 min. Metoda pulsopolarografii, zastosowana do oznaczania furfurołu w wodach ściekowych, pozwala na szybkie (2 - 4 min.) i dokładne oznaczenie tego związku, przy czym obecność kwasów i cukrów nie wpływa na przebieg analizy [3].

Wykorzystując metodę spektrofotometryczną można oznaczyć w roztworach wodnych zarówno zawartość furfurołu jak i metylofurfurołu, opierając się na maksymach absorpcyjnych przy odpowiednich długościach fal. Porównanie określonych tą metodą ilości furfurołu z ilościami oznaczonymi metodą wagową, w której do strącenia użyto kwasu barbiturowego, wykazuje, że istniejące różnice nie przekraczają 5% [5].

Chromatograficzne metody są coraz częściej wprowadzane do analiz standardowych, a ze względu na szybkość oznaczania preferuje się chromatografię cieczerw-gazową [2], za pomocą której można także oznaczyć ilościowo różne pochodne furfurołu.

Z przedstawionego przeglądu metod stosowanych do oznaczania pentozanów wynika, że w dalszych badaniach należałoby zwrócić uwagę na takie aspekty jak:

- eliminację błędów związanych z rozkładem poliuronidów i kwasów uronowych, np. przez równoczesne określanie ilości dwutlenku węgla, powstającego w trakcie przemian;
- optymalizację czasowo-temperaturowych parametrów destylacji pod kątem uzyskania maksymalnej wydajności wolnego furfurołu;
- zwiększenie selektywności rozdziału poszczególnych produktów powstałych w procesie destylacji.

LITERATURA

1. Adamski Z., Prosiński S.: Udoskonalenie analitycznych metod oznaczania poszczególnych składników drewna ze szczególnym uwzględnieniem dokładności i szybkości ilościowego oznaczania celulozy, ligniny i hemiceluloz, (maszynopis ITD AR, Poznań 1970).
2. Bodin W. J., Feldman I. S.: *Gidroliz. i les. prom.* nr 7, 11, 1963.
3. Cholkin J. I.: *Chromatografia w chemii drewna*, Moskwa 1968.
4. Conrad, Reinbach: *Ber.* 34, 1339, 1901.
5. Demichowska S. Z.: *Gidroliz. i les. prom.*, nr 7, 20, 1961.
6. Doree Ch.: *The Methods of Cellulose Chemistry*, London 1947, s. 375—391.
7. Dunlop A. P.: *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* 40, 204, 1948.
8. Dunlop A. P., Peters F. N.: *Furans*, New York 1953.
9. Günther A., Tollens B.: *Ber.* 23, 175, 1890.
10. Kürschner K.: *Ž. Prik. Chim.* 29, 8, 1209, 1956.
11. Kwaśniewski A.: *Badania nad właściwościami i reaktywności ligniny drzewnej pozyskanej różnymi metodami*, (praca doktorska, maszynopis ICHTD Poznań).
12. Maslennikow A. S., Porywajewa G. K.: *Gidroliz. i les. prom.* nr 3, 13, 1961.
13. Nikitin N. J.: *Chimija drierwiesiny i celulozy*, Moskwa-Leningrad 1962, s. 376—391.
14. Peach K., Tracay M. V.: *Moderne Methoden der Pflanzenanalyse*. Springer Vg., Berlin 1956.
15. Pentosans in Wood and Pulp. Proposed revision and combination of T 19 m — 50 and T 223 ts-63 as a standard, *TAPPI* 54, nr 7, 1971.
16. Prosiński S.: *Chemia drewna*, PWRiL, Warszawa 1969.
17. Rogers H. R.: *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* 16, 319, 1944.
18. Stillings R. A., Browning B. L.: *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* 12, 499, 1940.
19. Tomoda Mashashi: *Ref. Žur. Chim.* nr 9, 9G 242, 9G 241, 1964.
20. Utkin G. K., Korotkow W. W., Utkin: *Gidroliz. i les. prom.* nr 1, 9, 1973.
21. Wodziński J. W., Bagajew A. N.: *Gidroliz. i les. prom.* nr 8, 7, 1960.

С. Просиньски, Т. Гавенцки

ВОПРОСЫ АНАЛИТИКИ ПЕНТОЗАНОВ

Резюме

Охарактеризован принцип определения пентозанов с учетом помех вызванных другими компонентами древесины, а также сравнена пригодность трех основных групп аналитических методов: гравиметрических, титриметрических

и инструментальных. Подчеркнуто, что гравиметрические методы обладают большой погрешностью измерений и это является причиной их непригодности при определении небольшого количества пентозанов. Кроме того, они невыгодны из-за продолжительности анализа. Титриметрические методы можно считать более полезными, но особенно отличаются инструментальные методы: колориметрический, спектрофотометрический и газо-жидкостной хроматографии.

S. Prosiński, T. Gawęcki

PROBLEMS OF PENTOSANS ANALYTICS

Summary

Principles of pentosans determination are characterized, with regard to interferences caused by other wood components, and usefulness of three principal groups of analytical methods: gravimetric, titrimetric and instrumental ones, is compared. It is emphasized, that gravimetric methods are characterized by great inaccuracy of measurement which renders them inadequate for the determination of minute amounts of pentosans; besides, these methods are uncomfortable because of long time needed for analytical work. Titrimetric methods are considered as more useful, but other methods such as: instrumental, colorimetric, spectrophotometric as well as liquid-gas chromatography, are specially singled-out.