

OZNACZANIE WĘGLOWODANÓW W SUROWCACH I PRODUKTACH PRZEMYSŁU CELULOZOWEGO METODĄ CHROMATOGRAFII GAZOWEJ

Bożena Pszonka, Halina Stupińska

Instytut Celulozowo-Papierniczy w Łodzi

WPROWADZENIE

Zastosowanie chromatografii bibułowej do rozdziału mieszaniny cukrów na poszczególne składniki stanowi punkt zwrotny w badaniach nad pogłębieniem wiadomości o przemianach węglowodanów, zachodzących podczas roztwarzania drewna na masę celulozową i jej dalszego przerobu. Po zastosowaniu tej techniki do analizy składu frakcji węglowodanowej surowców i produktów przemysłu celulozowego liczba odnośnych publikacji w fachowej literaturze zaczęła się zwiększać w sposób żywiłowy, świadcząc o aktualności i znaczeniu zagadnienia.

Jednakże po okresie fascynacji nową techniką, kiedy wraz z rozszerzeniem i pogłębieniem badań zaczęły powstawać nowe problemy, chromatografia bibułowa traci swą rolę wiodącą. Jest to przede wszystkim metoda zbyt czasochłonna. I wtedy właśnie zwraca uwagę zainteresowanych nowa rozwijająca się technika chromatograficzna, nie obciążona wadami techniki poprzedniej, a mianowicie — chromatografia gazowa. Już sam fakt, że rozdział mieszaniny pięciu cukrów prostych (występujących zazwyczaj w drewnie i masie celulozowej, a więc: glukozy, galaktozy, mannozy, arabinozy i ksylozy) zachodzi przy zastosowaniu chromatografii bibułowej w ciągu ok. 40 godz, podczas gdy przy zastosowaniu chromatografii gazowej — w ciągu ok. 1 godz, nie wymaga dodatkowych komentarzy.

Przystosowanie chromatografii gazowej do analizy węglowodanów narażało dużo trudności. Technikę tę w układzie gaz-ciecz stosować można z dużym powodzeniem do rozdzielania mieszanin lotnych połączeń organicznych, takich jak węglowodory, alkohole, etery, estry itp. Nielotne połączenia organiczne mogą być również badane za pomocą chromatogra-

fii gazowej, jeżeli dają się łatwo przeprowadzić w pochodne odznaczające się odpowiednią lotnością.

Próby przystosowania chromatografii gazowej do analizy węglowodanów rozpoczęto od rozdzielania mieszaniny częściowo lub całkowicie zmetylowanych metyloglikozydów różnych cukrów prostych [3, 6, 12, 13]. Stwierdzono, że połączenia te są wystarczająco trwałe i lotne w stosowanych warunkach badań chromatograficznych, ponieważ udało się je odzyskać po przejściu przez kolumnę chromatograficzną w stanie nie zmienionym. Pozytywne wyniki tych prób wykazały doniosłość zastosowania chromatografii gazowej w analizie węglowodanów i zachęciły do dalszych poszukiwań, które koncentrowały się przede wszystkim na znalezieniu najodpowiedniejszych lotnych pochodnych cukrów, stosunkowo łatwych do sporządzania i odpowiednich do przeprowadzania tego typu analiz.

W miarę postępu badań zwiększyła się liczba różnych pochodnych cukrów, które zostały zaproponowane jako najodpowiedniejsze. Możliwość stosowania różnych pochodnych cukrów, charakteryzujących się odpowiednią lotnością, spowodowała ukształtowanie się dwóch odmiennych metod postępowania.

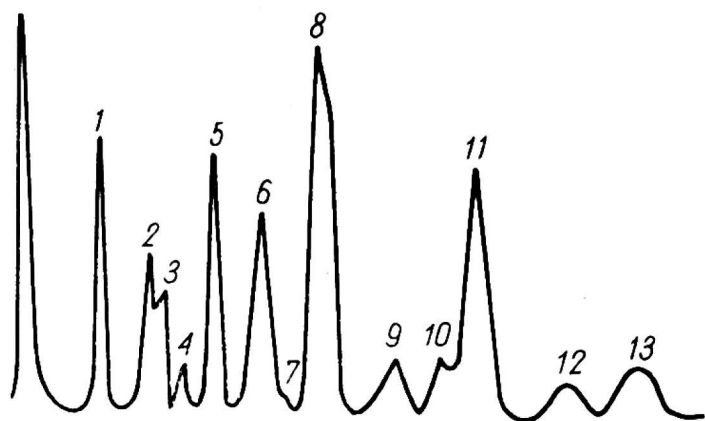
W pierwszej metodzie jako lotne połączenia cukrów prostych wykorzystuje się pochodne trójmetylosilylowe [1, 2, 10, 16, 18, 23, 24], w drugiej — cukry proste redukuje się do odpowiednich alkoholi wielowodorotlenowych, które z kolei poddaje się pełnej acetylacji [3 - 5, 7, 8, 19, 21, 22]. Metoda pierwsza, opracowana przez Sweeleya [23] i stosowana przez wielu autorów, nastrocza wiele trudności. Najistotniejszą z nich jest fakt, że podczas otrzymywania pochodnych silylowych cukrów tworzy się kilka różnych izomerycznych form tego samego cukru. Uzyskiwane na chromatogramach piki nie reprezentują jednak poszczególnych izomerów badanych cukrów (nie uzyskano rozdziału chromatograficznego izomerycznych form pochodnych silylowych cukrów), ale najczęściej stanowią mieszaninę izomerów różnych cukrów. Na rysunku 1 przedstawiono dla przykładu obraz takiego chromatogramu.

Biorąc pod uwagę, że miarą ilości każdego cukru w badanej mieszaninie jest powierzchnia lub wysokość uzyskiwanego na chromatogramie piku, ilościowa interpretacja takiego chromatogramu jest zawodna.

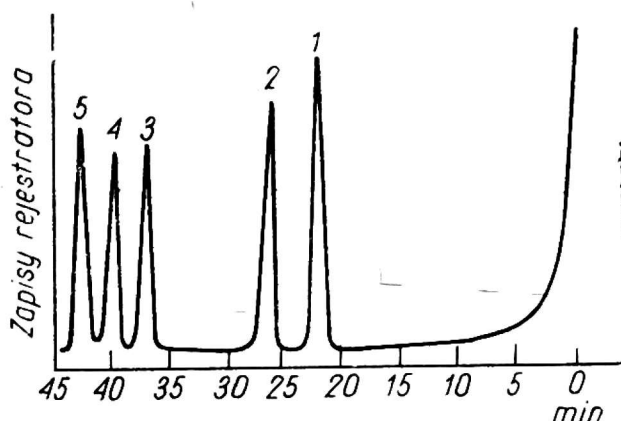
Dla porównania na rysunku 2 przedstawiono obraz chromatogramu uzyskiwanego podczas rozdziału mieszaniny cukrów, przeprowadzonych uprzednio w pochodne acetylowe. Jak widać z tego chromatogramu, dla każdego cukru uzyskuje się osobny pik, który reprezentuje całą ilość danego cukru zawartego w badanej mieszaninie.

Sawardeker [19] należy do tych autorów, którzy zajmowali się oznaczaniem cukrów, wychodząc zarówno z pochodnych trójmetylosilylowych, jak i pochodnych acetylowych. Zdaniem tego autora, za zastosowaniem pochodnych silylowych przemawia duża prostota, szybkość i łatwość o-

trzymywania tych połączeń. Przygotowanie pochodnych acetylowych jest, w porównaniu z przygotowaniem pochodnych silylowych, czynnością znacznie dłuższą i bardziej pracochłonną, jednakże w wyniku zastosowania tych związków uzyskuje się pełny rozdział chromatograficzny cukrów.



Rys. 1. Chromatogram cukrów w postaci pochodnych silylowych z ługu posiarzynowego: 1 — erytryt, 2, 3 i 4 — arabinoza + związki nie zidentyfikowane, 5, 6 i 7 — ksyloza + związki nie zidentyfikowane, 8 — α -mannoza, 9 — α -galaktoza, 10 — α -glukoza, 11 — β -mannoza + β -galaktoza. 12 — związki nie zidentyfikowane, 13 — β -glukoza



Rys. 2. Chromatogram cukrów w postaci pochodnych acetylowych: 1 — arabinoza, 2 — ksyloza, 3 — mannoza, 4 — galaktoza, 5 — glukoza

Sjöström [21] i Crowell [5] jako pierwsi przystosowali metodę chromatografii gazowej do ilościowego oznaczania składu drewna i masy celulozowej. Obaj autorzy rozpoczęli badania od tworzenia eterów trójmetylosilylowych cukrów wg Sweeleya i próby rozdziału tych pochodnych na rozdzielczej kolumnie chromatograficznej. Ich zdaniem, każdy cukier daje kilka izomerów, w związku z czym w przypadku mieszaniny cukrów otrzymuje się ok. 14 izomerów, których rozdziału dotychczas nie uzyskano. Ponadto sam proces zmiany w pochodne silylowe nie przebiega w sposób ilościowy, co przekreśla najważniejszą korzyść wypływającą ze stosowania tych pochodnych, jaką jest krótki czas reakcji.

Argumenty za stosowaniem w analizie pochodnych acetylowych cukrów prostych są przekonujące i wydawałoby się, że wśród autorów nie powinna występować różnica zdań na ten temat. Jedną z przyczyn, że tak jednak nie jest, może być fakt, że przygotowanie pochodnych acetylowych cukrów zaliczyć należy do operacji pracochłonnych, zwłaszcza w porównaniu z przebiegiem samego procesu chromatograficznego rozdziału mieszaniny cukrów. Inną przyczyną są zarysowujące się wśród autorów różnice zdań na temat sposobu sporządzania pochodnych acetylowych.

Różnice zdań, występujące właściwie od chwili zastosowania chromatografii gazowej do analizy węglowodanów i dotyczące dwóch zagadnień: 1 — jakiego rodzaju pochodne cukrów stosować do analizy oraz 2 — jeżeli stosuje się pochodne acetylowe, to jak je sporządzać i przygotowywać do analizy, nie znalazły dotąd definitywnego rozwiązania. W 1971 r. niemal równolegle opublikowano dwie prace poświęcone tym zagadnieniom — Turunena i wsp. [24] oraz Sjöströma [22].

Pierwszy z wymienionych autorów stosuje pochodne silylowe cukrów, ulepszając dotychczas opracowaną metodę i typują ją zwłaszcza do analizy mas o wysokiej zawartości α -celulozy.

Sjöström przedstawił chromatogramy acetylowanych pochodnych cukrów, które to połączenia stosował do analiz węglowodanów o bardzo zróżnicowanym składzie, zarówno w różnych gatunkach drewna, jak i w różnych masach celulozowych.

Przystępując do opracowania metody analizy składu frakcji węglowodanowej w surowcach i produktach przemysłu celulozowego za pomocą chromatografii gazowej, oparto się na metodzie zalecanej przez Sawardekera i wsp. [19] oraz modyfikacjach Borchardta i Pipera [4], polegających na tworzeniu pochodnych acetylowych cukrów prostych. Z przyczyn wcześniej omówionych stosowanie pochodnych silylowych nie wydawało się celowe.

BADANIA WŁASNE

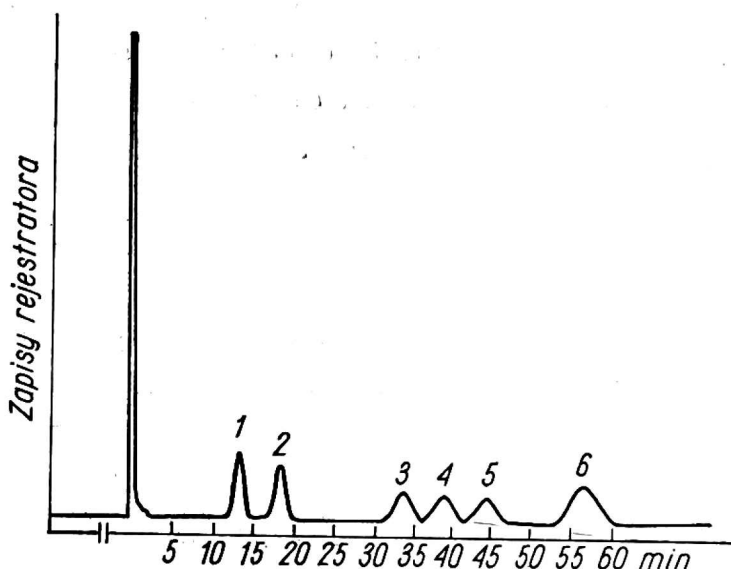
Do badań stosowano pięć cukrów prostych, z którymi ma się zazwyczaj do czynienia w analizie drewna, mas celulozowych, czy też cieczy powarzelnych, a więc: glukozę, galaktozę, mannozę, arabinozę i ksylozę. W wyniku wykonanych badań opracowano następujący sposób postępowania.

OTRZYMYWANIE POCHODNYCH ACETYLOWYCH CUKRÓW PROSTYCH

Roztwór wodny mieszaniny glukozy, galaktozy, mannozy, arabinozy i ksylozy o objętości 25 ml, zawierający po 0,006 g każdego cukru, z dawano na 2 godz borowodorkiem sodu w ilości 0,09 g. Po upływie tego czasu dodawano kwas octowy w celu rozłożenia nadmiaru użytego w reakcji borowodorku sodu i całość zateżano do konsystencji gęstego syropu w laboratoryjnej wyparce obrotowej pod zmniejszonym ciśnieniem w temp. 60°C.

Następnie, w celu dokładnego usunięcia wody z próbki, dodawano dwukrotnie po 10 ml alkoholu metylowego i całość zateżano do sucha w podanych wyżej warunkach. Uzyskaną pozostałość suszono dodatkowo w temp. 105°C w ciągu 10 min, a następnie dodawano 7,5 ml bezwodnika

Rys. 3. Chromatogram cukrów w postaci pochodnych acetylowych: 1 — arabinoza, 2 — ksyloza, 3 — mannoza, 4 — galaktoza, 5 — glukoza, 6 — inozyt



octowego oraz 0,5 ml stężonego H_2SO_4 . Całość ogrzewano na łaźni wodnej w temp. $60^\circ C$ w ciągu 1 godz. Uzyskany roztwór oziębiano przez 5 min i wylewano powoli, stale mieszając, do 6 - 7-krotnej objętości wody z lodem i, dalej mieszając, utrzymywano w temperaturze bliskiej $0^\circ C$ przez kilka minut, aż do całkowitego uwodnienia nadmiaru nie przereagowanego bezwodnika octowego. Następnie ekstrahowano utworzone pochodne acetylowe trzema porcjami ($25, 15, 10\text{ cm}^3$) chlorku metylenu. Ekstrakt suszono nad bezwodnym Na_2SO_4 , zateżano prawie do sucha w laboratoryjnej wyparce obrotowej pod zmniejszonym ciśnieniem w temp. $75^\circ C$, a następnie dodawano 1 ml wody destylowanej i ponownie zateżano do sucha. Suchą pozostałość rozpuszczano w 2 ml chlorku metylenu. Do oznaczeń chromatograficznych stosowano 1 - 4 μl takiego roztworu.

ROZDZIAŁ CHROMATOGRAFICZNY MIESZANINY CUKRÓW

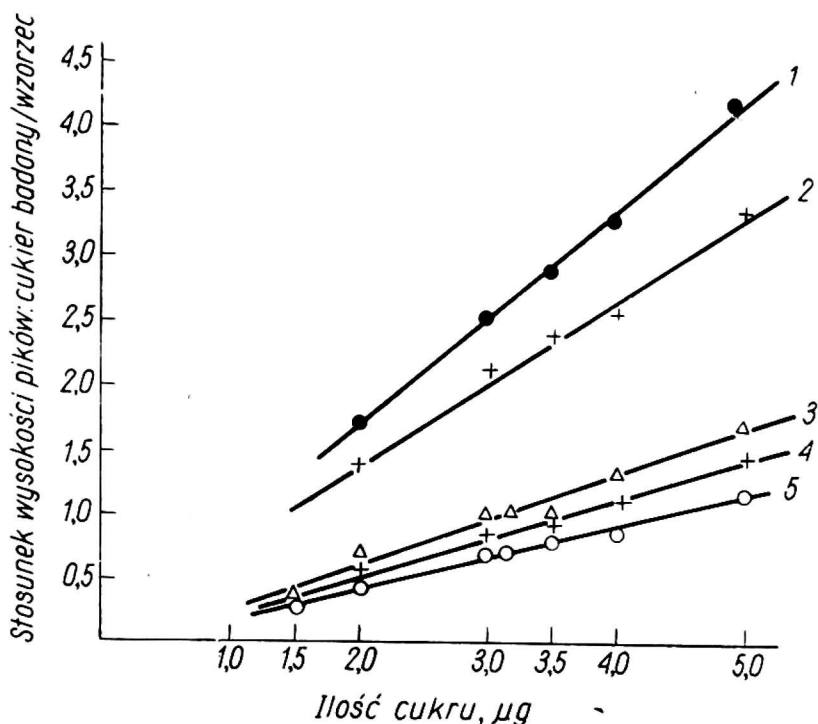
Do badań zastosowano chromatograf gazowy produkcji krajowej typ ICSO-5, wyposażony w detektor płomieniowo-jonizacyjny. Do zapisu wyników stosowano rejestrator eKN produkcji NRD. Kolumny chromatograficzne, wykonane z kwasoodpornej stali, o wymiarach ok. $180\text{ cm} \times 6\text{ mm}$, wypełnione były fazą stacjonarną ECNSS-M, użytą w ilości 3% w stosunku do nośnika, którym był Gaz-Chrom Q o uziarnieniu 100 - 120 mesh.

Rozdział mieszaniny badanych cukrów przedstawiony na rysunku 3 uzyskano w następujących warunkach: szybkość przepływu gazu nośnego — 30 ml/min, szybkość przepływu wodoru — 30 ml/min, szybkość przepływu powietrza ok. 300 ml/min, temp. kolumn — $190^\circ C$, temp. dozownika — $200^\circ C$, temp. detektora — $270^\circ C$, czułość rzędu $10^2 \times 1$. Szybkość przesuwu taśmy rejestratora — 200 mm/godz. Stężenie roztworu poddanego analizie — 0,03 g każdego z cukrów w 10 ml chlorku metylenu. Ilość dozowanej próbki 1 μl . Czas trwania analizy ok. 1 godz.

Do opracowania metody posłużono się zaleceniami różnych autorów, wybierając spośród kontrowersyjnych niekiedy zaleceń te, które zdaniem prowadzących badania okazały się najbardziej przydatne do wytypowania najprostszego sposobu postępowania.

OZNACZANIE ILOŚCIOWE

Oznaczenia przeprowadzono wg Borchardta (cyt. [4]), z zastosowaniem mezo-inozytu jako wzorca wewnętrznego. W celu kalibracji sporządzono kilka mieszanin wzorcowych acetylowych pochodnych cukrów o różnych stężeniach poszczególnych składników w roztworze chlorku metylenu. Do każdej mieszaniny cukrów wyjściowych dodawano inozyt, który wraz z mieszaniną cukrów prostych przeprowadzono w pochodną acetylową. Uzyskano liniową zależność pomiędzy stosunkiem wysokości pików cukru badanego i wzorca a ilością użytego do analizy cukru. Zależność tę przedstawiono na rysunku 4, dla wszystkich pięciu badanych cukrów, w po-



Rys. 4. Kalibracja detektora: 1 — arabinoza, 2 — ksyloza, 3 — mannoza, 4 — galaktoza, 5 — glukoza

staci prostych obliczonych na podstawie uzyskanych wyników metodą najmniejszych kwadratów.

W przypadku analizy mieszaniny cukrów o nieznanym składzie, do tejże mieszaniny dodawano odpowiednią ilość inozytu, całość poddawano redukcji i acetylacji wg wyżej opisanego sposobu, a następnie przygotowaną mieszaninę pochodnych acetylowych cukrów poddawano analizie chromatograficznej. Po uzyskaniu chromatogramów, wyznaczano wysokość pików cukru badanego i wzorca, a ilość cukru obliczano z zależności:

$$\text{ilość cukru} = \frac{\text{wysokość piku cukru} \times \text{ilość wzorca wewnętrznego}}{\text{wysokość piku wzorca wewnętrznego} \times K}$$

Odpowiednie wartości współczynników K , wyznaczone doświadczalnie dla dwóch zakresów czułości aparatu rzędu $10^2 \times 10^{-10^2} \times 1$ i $10^0 \times 10^{-10^0} \times 2$, podano w tabeli 1.

Tabela 1

Wartości wyznaczonych doświadczalnie współczynników K

Rodzaj cukru	Zakres stosowanych stężeń, g pojedynczego cukru w 10 ml chlorku metylenu	
	0,05—0,02	0,02—0,0075
	Glukoza	0,88
Galaktoza	1,07	1,02
Mannoza	1,26	1,30
Ksyloza	2,63	2,45
Arabinoza	3,31	3,35

Tabela 2

Statystyczna ocena opracowanej metodyki

Rodzaj cukru	Wprowadzono cukru pg	Oznaczono cukru pg	Q_x	V_x
Glukoza	1,00	0,96	0,0472	4,81
	2,50	2,50	0,0565	2,26
	3,50	3,53	0,0755	2,13
	4,50	4,32	0,1574	3,64
Galaktoza	1,00	0,97	0,0549	4,94
	2,50	2,49	0,0500	2,01
	3,50	3,40	0,0490	1,44
	4,50	4,33	0,1776	4,08
Mannoza	1,00	1,01	0,0094	0,93
	2,50	2,53	0,0528	2,05
	3,50	3,51	0,07555	2,15
	4,50	4,42	0,1180	2,44
Ksyloza	1,00	0,99	0,0197	1,98
	2,50	2,53	0,0346	1,36
	3,50	3,46	0,0468	1,37
	4,50	4,58	0,0880	1,92
Arabinoza	1,00	0,99	0,0406	4,08
	2,50	2,46	0,0565	2,29
	3,50	3,42	0,0468	1,36
	4,50	4,33	0,1360	3,14

Q_x — odchylenie standardowe,

V_x — współczynnik zmienności.

W tabeli 2 przedstawiono wyniki analiz wykonanych na mieszaninach wzorcowych w celu oceny ustalonej metodyki.

Przyjmując, że chromatografia gazowa jest metodą analityczną umożliwiającą uzyskiwanie wyników z dokładnością ok. 1⁰/₀ [20] oraz biorąc pod uwagę, że: a) metodę tę zastosowano do cukrów, tj. połączeń nielotnych, których uzdatnienie do analizy chromatograficznej wymagało przeprowadzenia tych związków w lotne pochodne na drodze szeregu operacji takich jak redukcja i acetylacja, ekstrakcja uzyskiwanego produktu itp. oraz b) dysponowano prototypowym aparatem produkcji krajowej wymagającym odpowiedniego przystosowania do tego typu analiz — uzyskane wyniki uznano za zadowalające i predestynujące opracowaną metodykę do analizy składu węglowodanów w surowcach i produktach przemysłu celulozowego.

WYKORZYSTANIE OPRACOWANEJ METODYKI

Posługując się opracowaną metodyką oznaczano skład frakcji węglowodanowej masy celulozowej siarczanowej drewna sosnowego oraz skład hemiceluloz wyodrębnionych z tejże masy, wybielonej uprzednio wg schematu chlor—NaOH—NaClO. Celem tych badań nie było jednakże wyznaczenie składu frakcji węglowodanowej w badanych próbkach, lecz sprawdzenie przydatności opracowanej metodyki. Dlatego też do analizy metodą chromatografii gazowej wybrano takie produkty, w których uprzednio — w ramach innych prac badawczych prowadzonych w ICP — oznaczono skład frakcji węglowodanowej za pomocą opracowanej wcześniej i zazwyczaj do tych celów stosowanej metody chromatografii bibułowej. Uważano bowiem, że konfrontacja wyników analiz tych dwóch różnych technik chromatograficznych pozwoli na pełniejszą ocenę przydatności opracowanej metodyki.

Niezależnie od stosowanej techniki chromatograficznej, przygotowanie próbek w celu oznaczania w nich składu frakcji węglowodanowej wymaga hydrolizy polisacharydów do cukrów prostych. Hydrolizaty przygotowano wg powszechnie stosowanej metody Saemana [17]. Uzyskane wyniki przedstawiono w tabeli 3.

Uwzględniając fakt, że stosowana metoda chromatografii bibułowej obarczona była błędem względnym ok. 10⁰/₀, stwierdzono zadowalającą zgodność wyników analiz wykonanych za pomocą tych różnych technik chromatograficznych.

Opracowaną metodę wykorzystano także w badaniach przemian węglowodanów w procesie wielostopniowego bielenia mas celulozowych siarczynowych wg schematu: chlorowanie—alkalizacja—NaOCl—ClO₂

Ilustrację wycinka tych badań stanowią rysunki 5-8, na których przedstawiono zawartości niektórych cukrów w wielkocząsteczkowej frak-

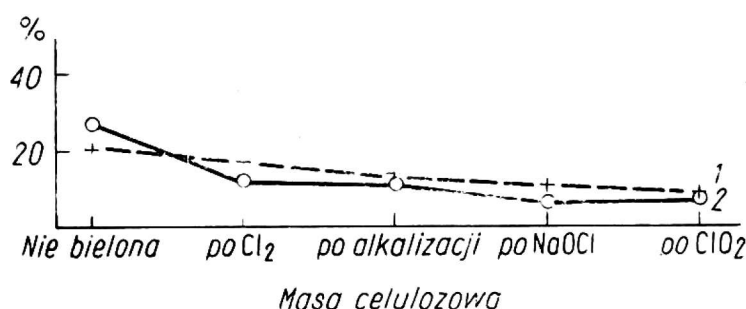
Tabela 3

Wyniki analiz chromatograficznych

Produkt badany	Arabinoza		Ksyloza		Mannoza		Galaktoza		Głukoza	
	g w 1 g próbki badanej									
	oznaczenie metodą chromatografii:									
	gazo- wej	bibu- łowej	gazo- wej	bibu- łowej	gazo- wej	bibu- łowej	gazo- wej	bibu- łowej	gazo- wej	bibu- łowej
Masa celulozo- wa siarczanowa	0,008	0,008	0,080	0,080	0,060	0,050	—	—	0,830	0,800
Hemicelulozy wyodrębnione z masy	0,031	0,030	0,380	0,430	0,200	0,200	—	—	0,044	0,045

cji węglowodanów i w hemicelulozach, występujących w masach celulozowych w poszczególnych stadiach bielenia.

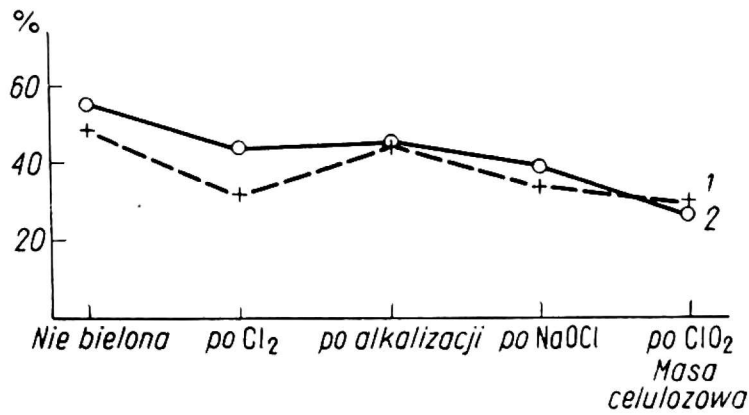
Na rysunkach 5, 6 przedstawiono zmiany zawartości ksylozy i mannozy we frakcjach wielkocząsteczkowych dwóch mas celulozowych, oznaczane po poszczególnych stadiach bielenia. Jak widać z wykresu, zawartość obu cukrów wykazuje tendencję malejącą.



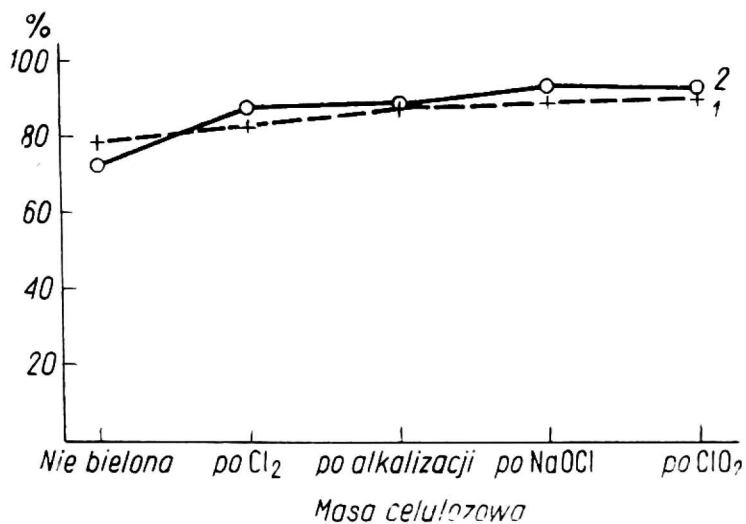
Rys. 5. Zmiany zawartości ksylozy we frakcjach wysokocząsteczkowych mas celulozowych siarczanowych podczas 4-stopniowego bielenia (% ogólnej zawartości ksylozy w masach): 1 — masa celulozowa o liczbie Kappa 24 (chrom. bib.), 2 — masa celulozowa o liczbie Kappa 36 (chrom. gaz.)

Odwrotną tendencję — wzrostu zawartości ksylozy i mannozy w hemicelulozach po kolejnych stadiach bielenia mas — przedstawiają rysunki 7, 8. Uwzględniając budowę polisacharydów oraz różną odporność wiązań w łańcuchach polioz na działanie środków chemicznych, zmiany stwierdzone podczas bielenia związkami chloru są uzasadnione.

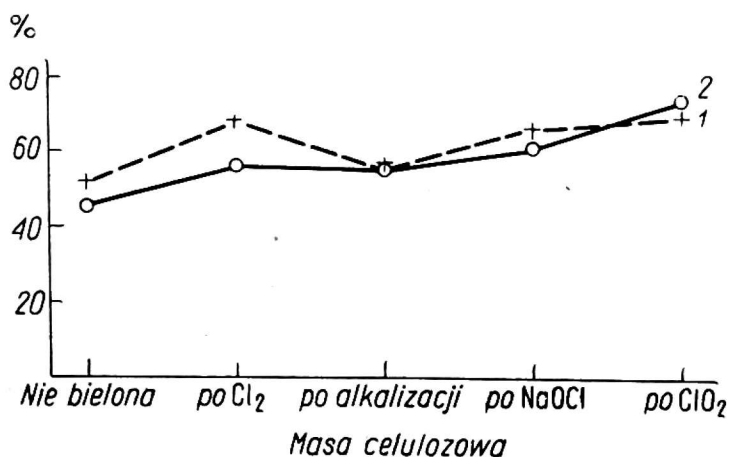
Warto zaznaczyć, że przedstawione na wykresach wyniki badań uzyskano za pomocą dwóch metod chromatograficznych: omawianej w tym referacie metody chromatografii gazowej oraz za pomocą chromatografii bibułowej. Jak widać z wykresów, wyniki uzyskane za pomocą chromatografii gazowej charakteryzuje taka sama tendencja zmian, jak wyniki



Rys. 6. Zmiany zawartości mannozy w wysokocząsteczkowych frakcjach mas celulozowych siarczanowych podczas 4-stopniowego bielenia (% ogólnej zawartości mannozy w masach): 1 — masa celulozowa o liczbie Kappa 24 (chrom. bib.), 2 — masa celulozowa o liczbie Kappa 36 (chrom. gaz.)



Rys. 7. Zmiany zawartości ksylony w hemicelulozach z mas celulozowych siarczanowych podczas 4-stopniowego bielenia (% ogólnej zawartości ksylony w masach): 1 — masa celulozowa o liczbie Kappa 24 (chrom. bib.), 2 — masa celulozowa o liczbie Kappa 36 (chrom. gaz.)



Rys. 8. Zmiany zawartości mannozy w hemicelulozach z mas celulozowych siarczanowych podczas 4-stopniowego bielenia (% ogólnej zawartości mannozy w masach): 1 — masa celulozowa o liczbie Kappa 24 (chrom. bib.), 2 — masa celulozowa o liczbie Kappa 36 (chrom. gaz.)

uzyskane za pomocą opracowanej wcześniej i dotychczas stosowanej metody chromatografii bibułowej. Fakt ten przemawia za przydatnością nowej opracowanej metody.

LITERATURA

1. Alexander R. J., Qarbutt J. P.: *Anal. Chem.* 87, 303, 1965.
2. Bethge P. O., Holmström C., Juklin S.: *Svensk Papperstidn.* 69, 60, 1966.
3. Biskop C. T., Cooper F. P.: *Can. J. Chem.* 38, 388, 1960.
4. Borchardt L. G., Piper C. V.: *Tappi* 53, 257, 1970.
5. Crowell E. P., Burnet A. B.: *Anal. Chem.* 39, 121, 1967.
6. Gee M., Walker H. G.: *Anal. Chem.* 34, 6, 650, 1962.
7. Gunner S. W., Jones J. K. N., Perry M. B.: *Chem. Ind.* 255, 1961.
8. Gunner S. W., Jones J. K. N., Perry M. B.: *Can. J. Chem.* 39, 1892, 1961.
9. Hause J. A. i wsp.: *Anal. Chem.* 34, 1567, 1962.
10. Hedgley E., Overend W.: *Chem. Ind.* nr 14, 378, 1960.
11. Kagan J., Mabry T. J.: *Anal. Chem.* 37, 288, 1965.
12. Kircher H. W.: *Anal. Chem.* 32, 9, 1103, 1960.
13. McInnes A. G.: *J. Chromat.* 1, 556, 1958.
14. Pszonka B.: *Chemia Anal.* 7, 667, 1962.
15. Pszonka B.: *Prz. papiern.* 25, 87, 1969.
16. Passonen K., Jenson G.: *Paperi ja Puu* 50, nr 2, 53, 1968.
17. Saeman F. S. i wsp.: *Tappi* 37, 336, 1954.
18. Sawardeker J. S., Sloneker J. H.: *Anal. Chem.* 37, 945, 1965.
19. Sawardeker J. S. i wsp.: *Anal. Chem.* 37, 1602, 1965.
20. Sikorski Z. E.: *Chromatografia gazowa w analizie żywności*, Wyd. Przem. Lekkiego i Spożywczego, Warszawa 1964.
21. Sjöström K. i wsp.: *Svensk Papperstidn.* 69, 381, 1966.
22. Sjöström E.: *Cellulose Chem. Technol.* 5, 139, 1971.
23. Sweeley C. C., Bentley R. i wsp.: *J. Am. Chem. Soc.* 85, 2497, 1963.
24. Turunen K. i wsp.: *Paperi ja Puu* 53, nr 4a, 189, 1971.
25. Wulf G.: *J. Chromat.* 18, 285, 1965.

Б. Пшонка, Г. Ступиньска

ОПРЕДЕЛЕНИЕ УГЛЕВОДОВ В СЫРЬЕ
И ПРОДУКТАХ ЦЕЛЛЮЛОЗНОЙ ПРЕМЫШЛЕННОСТИ
С ПРИМЕНЕНИЕМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Резюме

Был разработан метод определения сахаров с применением газовой хроматографии. Исследования провели с помощью установок отечественного производства — газового хроматографа ICSO-5, снабженного пламенно-ионизационным детектором. Моносахариды, после их восстановления до соответствующих многоатомных спиротов, проводили в ацетиловые производные. Определили хроматографические параметры, позволяющие провести раздел пяти моносахаридов с точки зрения количества глюкозы, галактозы, маннозы, арабинозы и ксилозы. Продолжительность анализа составляла около 45 мин. Получили линейную зави-

симость между количеством используемого в исследованиях сахара и показаниями детектора.

На основе разработанной методики провели анализ состава углеводной фракции древесины бука и сульфатной целлюлозной массы из этой древесины, а также исследовали изменения состава углеводной фракции в процессе многоступенчатой отбелики сульфатной целлюлозной массы из древесины сосны.

B. Pszonka, H. Stupińska

DETERMINATION OF CARBOHYDRATES IN CELLULOSIC RAW MATERIALS
AND PRODUCTS OF CELLULOSE INDUSTRY
BY MEANS OF GAS CHROMATOGRAPHY

S u m m a r y

Method of sugars determination by the technique of gas chromatography was developed. Tests were carried out using home-made gas chromatography ICSO-5 equipped with flame-ionization detector. Simple sugars, after reduction to proper polyhydric alcohols, were converted into acetylic derivatives. Chromatographic parameters has been established for quantitative separation of five simple sugars: glucose, galactose, mannose, arabinose and xylose. Time of analysis is about 45 minutes. Linear dependence between the amount of analyzed sugar and detector response was found.

Using the fixed procedure, analysis of carbohydrate fraction composition of beech wood and of beech sulphate pulp carried out. Changes in the composition of carbohydrate fraction occurring during the multi-stage bleaching of sulphate pine pulp were also investigated.