

STAN METOD ANALITYCZNYCH W ZAKRESIE CHEMII
I CHEMICZNEJ TECHNOLOGII DREWNA W ČSRS

<i>Rudolf Borišek</i>

Instytut Badawczy Papieru i Celulozy w Bratysławie

Chemia analityczna stosowana w technologicznym przerobie drewna, przy ocenie i charakteryzowaniu chemicznym drewna i przy badaniu surowca drzewnego zaczęła się praktycznie rozwijać w ČSRS dopiero po drugiej wojnie światowej, kiedy po wyzwoleniu i stopniowym upaństwowianiu przemysłu zaczął rozwijać się przemysł przerobu drewna, bazujący na własnej kadrze technicznej. Jednocześnie zaczęły rozwijać się badania w tym zakresie, zarówno stosowane, jak i podstawowe oraz rozpoczęto w szerszym zakresie kształcenie fachowców na poziomie średniej szkoły technicznej i szkoły wyższej w zakresie chemii, ze specjalnością chemii drewna, celulozy i papieru.

Każde badanie, każdy proces technologiczny i jego kontrola musi opierać się na dobrych i szybkich metodach analitycznych. W pierwszym okresie silnego rozwoju przemysłu przerobu drewna, badania naukowe w całej szerokości oraz dydaktyka były źródłem intensywnej koncentracji znanych i przydatnych metod analitycznych, przy czym jednocześnie zwrócono uwagę na ich dopracowanie, modyfikację i zunifikowanie zarówno w skali krajowej, jak i w skali europejskiej, a nawet światowej. Ponadto rozpoczęto szukanie nowych metod. W pierwszej kolejności — metod kontroli procesów produkcyjnych, następnie charakterystyki jakości produkcji oraz zwrócono uwagę na dokładniejsze badania podstawowe charakterystyki drewna, jego składników i ich reakcji chemicznych.

Okres ten, charakteryzujący się stosowaniem przeważnie klasycznych metod analizy chemicznej bez skomplikowanej aparatury itp., trwał od 1950 do 1960-1965 roku. Od około 1960 r. coraz częściej zaczęto stosować fizykochemiczne metody analityczne (w pierwszej kolejności w badaniach naukowych, które bazowały stopniowo na bardziej złożonych, skomplikowanych i kosztownych przyrządach: rentgen, spektroskop, mikroskop

elektronowy itp.). Tendencja ta od lat siedemdziesiątych szybko rozwijała się i obecnie widać, że nie można obejść się bez skomplikowanej aparatury fizykochemicznej, która nie tylko pracuje szybko i pewnie (głównie w połączeniu z komputerami), ale daje nowe możliwości odkryć, charakteryzowania drewna w czasie jego wzrostu i przerobu.

CHARAKTERYSTYKA PRACOWNI W ČSRS ZAJMUJĄCYCH SIĘ CHEMICZNĄ ANALIZĄ DREWNA

Badania z zakresu chemii drewna oraz chemicznej technologii drewna, łącznie z celulozą, prowadzą w ČSRS następujące pracownie: Instytut Chemii Słowackiej Akademii Nauk (SAV), Państwowy Instytut Badawczy Drewna (SDVU), Instytut Badawczy Papieru i Celulozy (VUPC), Wydział Chemiczno-Technologiczny — Katedra Włókiennictwa i Chemii Drewna, Celulozy i Papieru Politechniki w Bratysławie, Katedra Chemicznej Technologii Papieru i Celulozy w Pardubicach, Wyższa Szkoła Leśno-Drzewna w Zwoleniu (Katedra Chemii Drewna i Katedra Chemicznej Technologii Drewna) oraz niektóre większe zakładowe laboratoria badawcze (Bukoza — Vranov n. T, Sepap — Štětí, JIPAP — Větrni, Instytut Racjonalizacji Przemysłu Papierniczego (IRAPA — Praga), który oprócz badań z zakresu papiernictwa w niektórych przypadkach zajmuje się chemiczną technologią drewna (produkcją celulozy, mikroskopią elektronową włókien celulozowych, analizą odpadów zanieczyszczających wody i powietrze).

Instytut Chemii SAV w Bratysławie. Instytut nie ma specjalnego wydziału (zakładu) chemicznej analizy drewna (celulozy i ligniny). Badania i zastosowanie metod analitycznych rozpatruje się w aspekcie zadań z zakresu chemii oraz biochemii celulozy i hemiceluloz.

Oprócz powszechnie używanych urządzeń laboratoryjnych, w Instytucie stosowane są następujące unikalne przyrządy:

— chromatograf gazowy — do oznaczania stopnia substytucji eterów celulozy, do jakościowej i ilościowej analizy węglowodanów i ich pochodnych oraz do oznaczania niektórych grup funkcyjnych;

— chromatograf żelowy i cieczowy — do badania polimolekularności polisacharydów i ich pochodnych;

— spektrometr masowy — do identyfikacji położenia podstawników w węglowodanach obojętnych i kwaśnych;

— automatyczny analizator węglowodanów;

— aparat do wolnej elektroforezy — do oznaczania jednorodności substancji naturalnych;

— oczekujemy przyrządu do kombinowanej analizy techniką chromatografii gazowej i spektrometrii masowej;

— ultrawirówka i osmometr przepływowy — do oznaczania ciężaru cząsteczkowego;

— spektrometr rezonansowy protonowo-magnetyczny (NMR) — do analizy konformacyjnej i strukturalnej węglowodanów i ich pochodnych, ewentualnie związków aromatycznych;

— przyrząd do wyznaczania dyspersji optyczno-rotacyjnej, ewentualnie dichroizmu (dwubarwności) kołowego, w celu określenia struktury pochodnych węglowodanów;

— spektrometry w obszarze ultrafioletu i podczerwieni — do badania struktury naturalnych substancji — ligniny, węglowodanów;

— mikroskopy elektronowe — do badania ultrastruktury materiałów roślinnych.

Do badania kompleksów ligninowo-węglowodanowych zmodyfikowaną metodą wyodrębniania składników masy drzewnej stosuje się:

— spektrometrię masową do fragmentacji węglowodanów obojętnych i kwaśnych przy analizach strukturalnych;

— metodę frakcjonowania polisacharydów kwaśnych i obojętnych, ewentualnie specyficzny rozkład enzymami;

— zmodyfikowaną metodę przygotowywania holocelulozy chlorynowej według Wise'a, w celu zachowania wodorozpuszczalnych polisacharydów;

— oznaczanie o-metyloeterów w węglowodanach obojętnych i kwaśnych techniką chromatografii gazowej.

Państwowy Instytut Badawczy Drewna w Bratysławie. Zakład Chemii Drewna posiada samodzielny zespół chemii analitycznej i fizycznej, przy czym upowszechnione już specjalistyczne analizy wykonują także inne zespoły badawcze podczas rozwiązywania własnych zadań.

Ważniejsza aparatura i metody stosowane przy badaniu drewna:

— chromatografy gazowe (CHROM III, 2 aparaty Carlo Erba, w tym 1 do analiz i 1 preparatywny) stosowane są do oznaczania cukrów, metylofenolów, kwasów karboksylowych, monoterpenów itp. Zakład Ochrony Drewna posiada także własny chromatograf gazowy do oznaczania substancji impregnujących;

— NMR (Tesla) ze stabilizacją protonową i czujnikiem termicznym, umożliwia pracę z fazą stałą. Wykorzystuje się go do identyfikacji i oznaczania struktury związków izolowanych z drewna lub syntetyzowanych oraz do badania reakcji poszczególnych grup funkcyjnych drewna w różnych warunkach, do oznaczania wilgotności w drewnie itp.;

— spektrometry UV, VIS, NIR, spektrometr Beckman ACTA M-IV, z podłączeniem do dziurkarki taśmy perforowanej;

- spektrometr IR — Unicam SP 200;
- spektrometr Beckman Aculab I — wykorzystuje się podobnie jak NMR;
- zmodyfikowane metody oznaczania węglowodanów w drewnie, w korze i produktach rozkładu drewna (komposty, pozostałości po hydrolizie itp.);
- analiza monoterpenów;
- analiza mieszanin wieloskładnikowych (metoda obliczeniowa).

Instytut Badawczy Papieru i Celulozy w Bratysławie. Instytut posiada dobrze wyposażone zakłady analizy ogólnej oraz analiz fizykochemicznych, które stopniowo podejmują coraz więcej tematów badawczych o charakterze technologicznym.

Ważniejsza aparatura i metody stosowane w pracach badawczych z zakresu chemii drewna i celulozy:

- chromatografy gazowe (Paye, Hewlet—Pakkard, Chrom II, Chrom III);
- mikroskop elektronowy (Tesla);
- 8 mikroskopów ze szczeliną świetlną (polaryzacyjny z kontrastem fazowym, interferencyjny itd.) z mikrokomorą Polaroid i kamerą filmową;
- chromatograf cieczowy;
- chromatograf żelowy (własna konstrukcja);
- mikrorentgen (Mikrometa z przyrządem rejestrującym),
- spektrofotometr IR;
- spektrofotometr UV — CF-4R Optica (zakres 200-800 nm), Perkin Elmer (zakres 160 do 2500 nm), z podłączeniem do rejestratora i przez taśmę perforowaną do komputera, Beckman DB-G z przystawką refleksyjną, podłączony przez automatyczny perforator do komputera;
- w ramach kompleksowej oceny morfologicznej drewna i celulozy została opracowana specjalna metoda obserwowania włókien w stanie spęczniałym w mikroskopie elektronowym oraz w normalnym mikroskopie optycznym z użyciem techniki filmowania;
- oznaczanie holocelulozy i celulozy w drewnie metodą izolacji „modelowej” celulozy;
- oznaczanie związków siarki w odpadowych ługach siarczynowych i kondensatach gazowych oraz chlorków i siarczanów z użyciem jonoselektywnych elektrod;
- oznaczanie składników węglowodanowych techniką chromatografii gazowej;
- oznaczanie polidispersyjności celulozy metodą chromatografii żelowej;
- izolowanie całkowitej zawartości ligniny z drewna na drodze en-

zymatycznej hydrolizy celulozy i charakterystyka strukturalna wydzielonej ligniny;

— badanie ligniny *in situ* metodą spektrofotometrii w podczerwieni,
— badanie układów chromoforowych w ligninie (spektrofotometria, polarografia, NMR).

W bieżącej kontroli analitycznej stosowane są metody objęte normami obowiązującymi w kraju. Stosowane są również normy międzynarodowe RWPG, ISO, ewentualnie GOST, ASTM, TAPPI, SCAN, DIN. Nie normowane metody i metodyki stosowane w Instytucie opracowuje się i wydaje się jako wewnętrzne normy instytutowe (VÚPC).

Katedra Włókiennictwa, Celulozy i Papieru — Wydział Chemiczno-Technologiczny SVST w Bratysławie. Pracownie wyposażone są w aparaturę do nowoczesnej analizy drewna i jego składników oraz do analiz podczas chemicznego przerobu drewna. Współpracuje z Katedrami Chemii Analitycznej, Radiochemii i Chemii Fizycznej w zakresie analiz i techniki aparaturowej.

Wyposażenie aparaturowe oraz zbiór metod nowych i zaadaptowanych do prac badawczych z zakresu chemii drewna:

— metody spektralne (absorpcyjna UV, ale także IR i PMR we współpracy z innymi katedrami);
— metody chromatograficzne (cienkowarstwowa, gazowa i cieczowa);
— metody termoanalityczne (DTA, T6, piroliza gazowa, testy palności), analizy hydrolizatorów (składniki fenolowe) i związków powstających w czasie pirolizy drewna, analiza struktury ligniny i pochodnych celulozy;
— analiza związków metylosiarkowych (chromatografia cieczowa).

Katedra Chemicznej Technologii Papieru i Celulozy w Pardubicach. W zakresie badań celulozy zostało opracowane urządzenie do przeprowadzenia termicznej destrukcji materiałów celulozowych, drewna, klejów i innych substancji wielkocząsteczkowych. Rozkład produktów reakcji obserwowany jest na chromatografii gazowym (Chrom III). W ramach współpracy z Katedrą Chemii Nieorganicznej używa się derywatografu Paulik—Paulik do nieizotermicznej termogravimetrycznej analizy celulozy, drewna itp. oraz do śledzenia kinetyki ich rozkładu i obliczania energii wzbudzenia.

Katedra Chemii Drewna VŠLD - Zwolen. Katedra nie ma wydzielonej pracowni analizy chemicznej drewna, ale w ramach działalności naukowo-badawczej adaptuje nowoczesne metody i modyfikuje je.

Ważniejsze urządzenia: Specord UV-VIS, VSV-1 spektrofotometr,

Spectronom 2000, spektrofotometr IR, derywatograf MOM do analiz DTA i DTG, polarograf LP-66, polarograf prawokątny, chromatograf gazowy Chrom IV.

*

Pomimo iż powyższa charakterystyka czechosłowackich pracowni nie jest kompletna i nie obejmuje wszystkich opracowanych, zmodyfikowanych i zaadoptowanych metod analitycznych, zarówno klasycznych, jak i fizykochemicznych, wykorzystujących często specjalne, unikalne przyrządy i aparaturę, to jednak wskazuje tendencje ich rozwoju, wyznacza kierunek stosowania nowoczesnej, bardzo precyzyjnej aparatury badawczej.

W tym miejscu trzeba zastanowić się nad możliwościami, jakimi dysponują pracowni przy kupnie nowoczesnych przyrządów. Przyrządy te na ogół są bardzo drogie i przy braku dewiz często przez wiele lat niedostępne, tym bardziej, że większość z nich w czasie kilku lat „normalnie” starzeje się i szybko zastępowane są bardziej nowoczesnymi, sprawniejszymi rozwiązaniami. W niektórych przypadkach braki uzupełniane są małymi seriami lub pojedynczymi egzemplarzami wytwarzanymi w Akademii Nauk lub w niektórych Katedrach i instytutach. Na unikalne przyrządy w cenie około miliona koron lub wyższej nie może sobie pozwolić każda z pracowni. W związku z tym byłoby wskazane powołanie dobrze zorganizowanego laboratorium wykonującego odpłatnie specjalistyczne analizy na unikalnych przyrządach, tym bardziej, że do obsługi większości specjalistycznych urządzeń i interpretacji wyników wymagane jest specjalne przygotowanie zawodowe. Dlatego cenna jest inicjatywa polskich Kolegów zorganizowania niniejszego Sympozjum, które oprócz wymiany fachowych doświadczeń jest wyrazem dążenia do rozwoju metod analitycznych z zakresu chemii drewna.

Analityka stała się częścią składową podczas rozwiązywania problemów technologicznych, co jest zjawiskiem prawidłowym. Zanikała, przynajmniej w Czechosłowacji, chemiczna analiza drewna jako samodzielna dyscyplina, która wstępnie przygotowuje grunt dla właściwych badań.

Na zakończenie proponuję, ażeby inicjatywa polskich Kolegów nie została zarzucona i żeby regularnie co pewien czas organizowano sympozja. Na sympozjach tych oprócz problematyki fachowej, powinno się zwracać uwagę na tendencje rozwoju analityki chemicznej drewna — głównie na: wyposażanie pracowni w nowoczesne przyrządy, wytypowanie przyrządów, które należałoby produkować w ramach RWPG, prawidłowe wykorzystanie unikalnej aparatury oraz poszukiwanie nowych metod analitycznych, które pomagałyby szybciej i efektywniej rozwiązywać problemy badawcze zarówno o charakterze podstawowym, jak i stosowanym.

P. Borišek

О СОСТОЯНИИ АНАЛИТИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ПРИМЕНЯЕМЫХ
В ОБЛАСТИ ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ ДРЕВЕСИНЫ
В ЧЕХОСЛОВАКИИ

Резюме

Даётся список научно-исследовательских организаций занимающихся исследованиями в области химии и химической технологии древесины в Чехословакии, а также подробные информации о оснащении перечисленных организаций современной измерительно-испытательной аппаратурой.

Подчеркнуто, что в большинстве химических лабораторий классические аналитические методы заменены современными физико-химическими методами измерений: спектральными (в ультрафиолетовой и инфракрасной областях, методами парамагнитного и ядерного парамагнитного резонанса), хроматографическими (газовой хроматографией, пиролизически-газовой, жидкостной, тонкослойной, бумажной), рентгенографическими, полярографическими, термического анализа и электронной микроскопией. Многие измерительные установки соединены с ЭВМ, облегчая решение сложных аналитических вопросов.

R. Borišek

STATE OF ANALYTICAL METHODS IN THE FIELD OF CHEMISTRY
AND CHEMICAL TECHNOLOGY OF WOOD IN CZECHOSLOVAKIA

Summary

List of scientific-research laboratories dealing with chemistry and chemical technology of wood in Czechoslovakia is presented, together with detailed information concerning the technical equipment of these laboratories in modern scientific and control apparatus.

It is emphasized that in most of laboratories classic chemical analytical methods were abandoned and substituted by modern physico-chemical measurement ones such as: spectral (UV, IR, NMR, PMR), chromatographic (gas chromatography, pyrolytic-gas chromatography, liquid chromatography, thin-layer chromatography, paper chromatography), X-ray diffraction method, thermal analysis and electron microscopy. It is pointed out that already presently several measurement devices are computerized facilitating solutions of complex analytical problems.