

PROBLEMY WSPÓŁCZESNEJ ANALITYKI LIGNINY

Anna M. Płonka

Instytut Papiernictwa i Maszyn Papierniczych Politechniki Łódzkiej

Znajomość rzeczywistej zawartości ligniny w surowcach i masach włóknistych ma podstawowe znaczenie dla kontroli procesów technologicznych i prawidłowej oceny ich przebiegu w przemyśle celulozowym. Fakt ten determinuje ważność zagadnienia z punktu widzenia samej metodyki oznaczania ligniny.

Problem oceny rzeczywistej zawartości ligniny w surowcach i masach włóknistych nie jest jeszcze, mimo postępu dokonującego się w analizie ligninowo-celulozowej, do chwili obecnej należycie rozwiązany. Powodem istniejącego stanu jest niewystarczająca znajomość składu, budowy i własności ligniny oraz rodzaju i ilości jej wiązań z pozostałymi składnikami surowców włóknistych, głównie z węglowodanami. Daje się nawet odczuć, że w miarę napływu informacji o ligninie, trudności związane z jej ilościowym oznaczaniem są coraz bardziej uwypuklane i nasuwają konieczność kompromisowych analitycznych założeń. Choć różnorodność lignin oraz ich niejednorodność nasuwają wątpliwości co do możliwości szybkiego opracowania uniwersalnej, niezawodnej i w pełni wiarygodnej metody ilościowej oceny tego składnika, podejmuje się nieustannie próby opracowania nowych metod analitycznych lub doskonalenia metod znanych i zaakceptowanych jako oznaczenia umowne przez większość laboratoriów.

Postęp w oznaczeniu ligniny dokonany w latach sześćdziesiątych polegał na wprowadzeniu do analizy tego składnika technik spektrofotometrycznych, a szczególnie spektrofotometrii UV. Stwierdzono, że wyniki oznaczenia zawartości ligniny metodami grawimetrycznymi pomijają część lignin rozpuszczalnych w warunkach analizy [16, 17, 26, 28, 29]. Część lignin pozostającą w przesączu, po oddzieleniu nie rozpuszczonej ligniny, przyjęto oznaczać ilościowo, mierząc ich absorpcję w punktach występowania maksimów, najczęściej przy długości fali 280 nm lub rzadziej przy

205 nm. Niejednokrotnie wykonywano pomiar przy nieco innych długościach fali: 203 [16], 208 [21] lub 206 nm [3].

Z doniesień literaturowych wynika, że maksima absorpcji ligniny pojawiają się przy różnych długościach fali, stwarzając pewne „zamieszanie” analityczne i utrudniając tym samym porównywanie poszczególnych wyników.

Również w próbach kontroli procesów roztwarzania surowców włóknistych na podstawie pomiarów absorpcji promieniowania UV roztworów warzelnych, poszczególni autorzy zalecają wykonywanie oznaczeń przy różnej długości fali, np. 200 nm [12], 280 nm [27, 32], 213 nm [31].

W 1972 r. zaproponowano metodę oznaczania ligniny w materiałach włóknistych opartą na pomiarach absorpcji, przy 230 nm, przesączu po traktowaniu próbki roztworem chlorynu sodowego (postępowania analogiczne do oznaczania holocelulozy) [25]. Metoda ta jest o tyle interesująca, i jak się wydaje mogłaby być dogodna, ponieważ stwarza możliwości jednoczesnego oznaczania ligniny i holocelulozy w tej samej próbce. Zaproponowane przez Schadenböcka i Preya [25] postępowanie wydaje się mieć zalety w obecnym stanie analityki celulozowej i ligninowej, bowiem wielu autorów stwierdziło na drodze doświadczalnej, że zawartość holocelulozy w surowcach włóknistych daje się oznaczać różnymi metodami z dość dobrą dokładnością [5, 14]. Oczywiście, założeniem tych metod jest zawsze dobranie dla danego surowca lub masy włóknistej takich warunków analizy, które pozwoliłyby usunąć całą zawartość ligniny przez przeprowadzenie jej do roztworu, bez jednoczesnych strat wielocukrów. Jednakże w każdej z metod wydzielania holocelulozy występują straty węglowodanów, głównie pentozanów [13] i prawie zawsze, holoceluloza zawiera część nie usuniętej ligniny. W świetle tych faktów, zaproponowana spektrofotometryczna metoda oznaczania ligniny w roztworze NaClO_2 wydaje się korzystna przy założeniu, że byłaby każdorazowo uzupełniana wynikami oznaczeń ligniny w holocelulozie. Wyniki badań Brinka i Pohlmana [4] opublikowane w 1972 r. wskazują, że najskuteczniejszą delignifikację surowców i mas włóknistych z najmniejszymi rozrzutami oznaczeń holocelulozy osiąga się za pomocą samego NaClO_2 w jednym cyklu operacyjnym.

Spektrofotometryczna metoda oznaczania ligniny w roztworze NaClO_2 polega na pomiarze jego absorpcji, przy 230 nm, po odfiltrowaniu holocelulozy [25]. Uwzględnia ona poprawkę na absorpcję przesączu ślepej próby, poddanej równolegle działaniu NaClO_2 . Zasadą postępowania jest, że ślepą próbę przygotowuje się z czystej celulozy i czystych hemiceluloz w proporcjach zbliżonych do występujących w badanej próbce. Przepis analityczny przewiduje stosowanie jako wzorca alkoholu koniferylowego, który zostaje wykorzystany w formie tzw. standardu wewnętrznego. Skalowanie polega na wyznaczeniu różnicy absorpcji roztworu poreakcyjnego

NaClO₂ próbki rozтворzonej wraz z dodatkiem alkoholu koniferylowego i „czystego” roztworu poreakcyjnego NaClO₂. Wzorcowanie pozwala na obliczenie współczynnika przeliczeniowego ($a = 0,411$ g), wyznaczającego ilość alkoholu koniferylowego, która po dodaniu do drewna powoduje wzrost absorpcji roztworu powarzelnego z NaClO₂ o 0,1 jednostki absorpcji. Współczynnik ten jest równoważny ilości ligniny. Metoda została sprawdzona dla kilku gatunków drewna, dając wyniki zawartości ligniny powtarzalne, lecz niższe od 1,5 do 5,0⁰%, w porównaniu z wartościami otrzymywanymi zwykłymi metodami grawimetrycznymi (tabela 1).

Wyniki oznaczeń zawartości ligniny w drewnie metodą spektrofotometrii UV [25]

Symbol próby drewna	Ekstynkcja roztworu poreakcyjnego wobec wody, 230 nm	Różnica ekstynkcji roztworu reakcyjnego i ślepej próby	Różnica ekstynkcji odpowiadająca . . g alkoholu koniferylowego (. . . g ligniny)	Ilość alkoholu koniferowego, % \cong % ligniny (metoda spektrofotometrii UV)	Lignina oznaczona metodą grawimetryczną
Ślepa próba	0,318				
<i>Eg</i>	0,650	0,332	0,1365	14,67	19,17
<i>Bw</i>	0,745	0,427	0,1755	19,00	21,03
<i>Bg</i>	0,755	0,437	0,1745	19,01	23,82
<i>Kg</i>	0,840	0,522	0,2145	24,20	27,74
<i>Ff</i>	0,895	0,577	0,2371	25,97	27,18
<i>Fa</i>	0,920	0,602	0,2474	27,06	28,65

Twórcy powyższej metody podkreślili, że daje ona wyniki zgodne z ustaleniami Kürschnera i Popika [15], którzy ocenili, że w ligninach otrzymywanych klasyczną metodą wagową z użyciem kwasu siarkowego udział substancji nieligninowych (trwale zaadsorbowany H₂SO₄, zhumifikowane węglowodany, produkty kondensacji ligniny głównie z ksylozą lub furfurolem) wynosi 15 - 25⁰%. W związku z tym zaproponowali poddawanie surowej ligniny reakcji nitrowania w środowisku alkoholowym (2 godz), w celu oceny ilości zanieczyszczeń. Podczas takiego postępowania cała lignina przechodzi do roztworu jako nitrolignina, a pozostający nierozpuszczony osad substancji nieligninowych można łatwo oznaczyć ilościowo i uwzględnić w obliczeniach. Oczywiście, w tych warunkach pozostawałaby także aktualna analiza ilości lignin rozpuszczonych w kwasie siarkowym, jakkolwiek zdaniem Kürschnera ilości te są znikomo małe. Kürschner proponuje zatem oznaczanie ligniny składające się z trzech operacji: wstępnej merceryzacji drewna, w celu „rozluźnienia” jego struktury przez usunięcie części hemiceluloz (25⁰% KOH), wydzielenia ligniny kwasem siarkowym w 0°C z zastosowaniem szybkiego odciągania zużytego kwasu i doprowadzeniem jego świeżych porcji oraz z ope-

racji nitrowania [15]. Takie postępowanie dało wartości ligniny wagowej: dla drewna bukowego 12,0⁰%, dla drewna świerkowego 23,5⁰%, co w zestawieniu z wartościami oznaczonymi klasyczną metodą wagową Klasona stanowi liczby kontrastowe.

W 1970 r. opublikowana została praca Augustina i wsp. [1], analizująca metodę Kürschnera i weryfikująca ewentualne straty ligniny w przesączu H₂SO₄ podczas analizy. Autorzy stwierdzili: „badania z punktu widzenia kondensacji cukrów z ligniną zdają się wskazywać, że metoda Kürschnera oznaczania ligniny posiada przewagę nad metodą Klasona”. Augustin i wsp. [1] otrzymali wyniki niskie, nawet niższe od podanych przez Kürschnera i Popika — dla drewna bukowego 10,63⁰%, dla drewna świerkowego 21,49⁰%. Jednak równolegle znaleziono w przesączu, na podstawie pomiarów absorpcji w nadfiolecie przy 205 nm, znaczne ilości lignin rozpuszczonych w kwasie siarkowym (w przypadku drewna świerkowego wynosiły one 5⁰%).

Należy także wspomnieć o metodach ilościowego oznaczania ligniny w materiałach włóknistych po rozpuszczeniu ich w rozpuszczalnikach organicznych takich jak cadoxen [6, 28] lub roztwór bromku acetylu w kwasie octowym [2, 11, 21], polegających na wyznaczaniu absorpcji roztworu w obszarze 280 nm.

Wielu eksperymentatorów uważa, że oznaczenia ilościowe ligniny w roztworze na podstawie pomiarów absorpcji promieniowania UV należy wykonywać wyłącznie w obszarze krótkofalowym, ponieważ wyniki uzyskiwane w obszarze 280 nm obarczone są znacznymi błędami, związanymi z zakłóceniami od absorpcji furfurołu, hydroksymetylofurfurołu oraz innych związków posiadających grupy karbonylowe, a powstających w wyniku degradacji węglowodanów [3, 16, 17, 21, 26, 28, 29]. Wyjątek zdają się stanowić pomiary w cadoxenie lub bromku acetylu, podczas których zakłada się fizyczny charakter procesów rozpuszczania się poszczególnych składników materiałów włóknistych (bez degradacji), lecz i tutaj pojawiają się wątpliwości co do słuszności takiego założenia.

Oznaczanie zawartości ligniny w surowcach włóknistych i masach celulozowych metodą spektrofotometrii UV wymaga korzystania z ligninowej substancji wzorcowej o określonym współczynniku absorpcji przy danej długości fali. Pomimo ciągłego pojawiania się nowych modyfikacji różnych technik wyodrębniania ligniny z materiałów włóknistych, nie potrafimy otrzymywać jej w stanie zupełnie nie zmienionym. Nie potrafimy też precyzyjnie określić zmian, jakie zachodzą w ligninie w czasie procesów technologicznych oraz podczas wydzielania jej z ługów poważelnych i następującego po nim oczyszczania. Ponadto, reprezentatywność preparatów ligninowych jest trudna do oceny, ponieważ wiadomo, że żaden ze sposobów wyodrębniania lignin nie prowadzi do uzyskania ich ze 100-procentową wydajnością.

W najczęściej stosowanym obecnie ilościowym oznaczaniu ligniny w materiałach włóknistych metodą wagową + UV występuje zatem problem kryterium wyboru wzorcowego preparatu ligninowego do prawidłowej oceny ilości ligniny, która w warunkach analizy grawimetrycznej przechodzi do roztworu.

Z przeglądu literatury wynika, że podczas ilościowego oznaczania ligniny metodą spektrofotometryczną najczęściej stosuje się ligninowe substancje wzorcowe, którym można zarzucić brak maksymalnego podobieństwa w pochodzeniu (rodzaj surowca), budowie i sposobie wyodrębniania do ligniny, której ilość ma być oznaczona. Wydaje się, że najczęściej popełnianym błędem jest używanie jako wzorca lignin wydzielonych z ługów powarzelnych do oznaczeń ligniny w masach włóknistych, co nie pozostaje bez wpływu na wartości współczynników absorpcji tych lignin, a zatem podważa miarodajność uzyskiwanych wyników. Zdarza się także, że do oznaczania ligniny w określonym surowcu i otrzymanych z niego masach włóknistych używa się preparatu ligninowego wyodrębnionego z innego gatunku surowca lub stosuje się współczynnik absorpcji ligniny wyznaczony w innym rozpuszczalniku. W tym kontekście wydaje się, że opracowana w naszym Instytucie i opublikowana w 1972 r. [22] bezpośrednia metoda wyznaczania współczynników absorpcji ligniny w surowcach i masach włóknistych jest ewidentnie korzystna.

Podstawą opracowania tej metody było wykorzystanie obserwacji, że zmienione warunki koagulacji ligniny prowadzą do zróżnicowanych wyników jej wagowych oznaczeń, a jednocześnie obserwuje się różne wartości absorpcji przesączu.

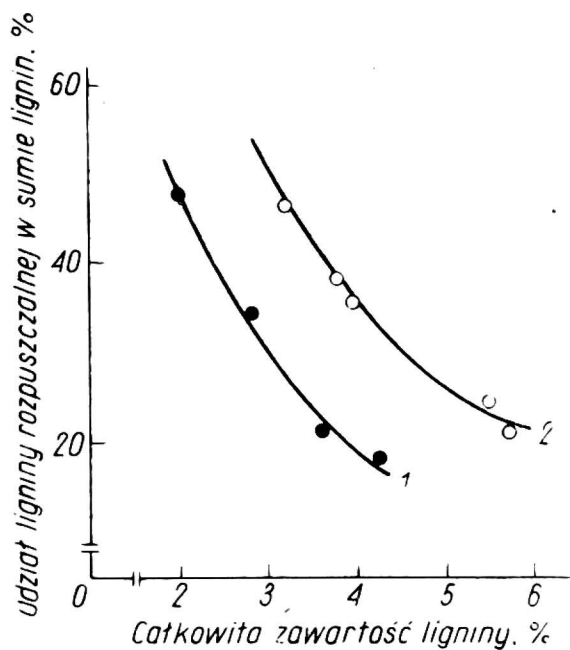
Postępowanie analityczne prowadzące do wyznaczenia współczynnika absorpcji polegało na zastosowaniu przepisu Jayme'a-Konolle'a w dwu wariantach: „normalnym”, nazwanym umownie „na gorąco” oraz zmodyfikowanym, nazwanym umownie „na zimno”, w którym zmieniono warunki koagulacji ligniny w stosunku do przepisu oryginalnego [9, 10]. Wyniki obu oznaczeń nanoszono na wykres, przedstawiający zależność absorpcji przy danej długości fali, w przeliczeniu na 1 l przesączu (ściślej — sumy przesączów i popłuczek) i 1 g b. s. próbki, od procentowej zawartości ligniny oznaczonej wagowo wg obu wariantów. Metodą najmniejszych kwadratów obliczano równanie prostej regresji, w którym bezwzględna wartość współczynnika kierunkowego wyznacza współczynnik absorpcji ligniny.

Tak więc, zaproponowana metoda eliminuje konieczność otrzymywania preparatów ligninowych oraz polega na wyznaczeniu współczynnika absorpcji dokładnie w tym samym rozpuszczalniku, w którym przebiega oznaczanie ilości lignin rozpuszczalnych.

Tego rodzaju postępowanie znajduje poparcie w wynikach badań Nörrströma i Tедера [20], którzy opisali widmo absorpcyjne ligniny, (na

przykładzie alkaliligniny ze świerka) za pomocą modelu składającego się z szeregu nakładających się na siebie pasm absorpcyjnych o stałych szerokościach i miejscach występowania, lecz o różnych wartościach maksimum. Autorzy ci stwierdzili, że zmiany w natężeniach różnych pasm powstają na skutek różnic w pochodzeniu ligniny, tzn. zmieniają się wraz ze zmianą parametrów procesu roztwarzania oraz zależą od wartości pH roztworów ligniny poddawanych pomiarom.

Nasze badania także wykazały, że wartości współczynników absorpcji ligniny zależą zarówno od metody roztwarzania surowca włóknistego, jak też od stopnia roztworzenia masy włóknistej [22, 23]. Przykładowo, dla mas słomowych o podobnym stopniu roztworzenia otrzymaliśmy znacznie wyższe wartości współczynników absorpcji ligniny w przypadku masy otrzymanej metodą obojętnosiarczynową w porównaniu z masą wytworzoną metodą siarczanową. Podobną rozbieżność w wartościach współczynników absorpcji stwierdził Nörrström dla mas celulozowych z drewna świerkowego, otrzymanych metodami wodorosiarczynową i siarczanową [19].



Rys. 1. Udział ligniny rozpuszczalnej w kwasach w całkowitej zawartości ligniny w masach celulozowych słomowych: 1 — masy siarczanowe. 2 — masy obojętnosiarczynowe

Prawidłowość wyznaczania współczynników absorpcji lignin oraz ilości lignin rozpuszczalnych w środowisku kwaśnym w warunkach analiz grawimetrycznych jest zagadnieniem istotnym, ponieważ wyniki badań wykonanych w naszym Instytucie prowadzą do wniosku, że ze wzrostem stopnia roztworzenia mas włóknistych, wzrasta w sposób ciągły, ilość lignin rozpuszczalnych w środowisku kwaśnym oraz zwiększa się ich udział w sumarycznej zawartości ligniny w masach [22, 23]. Tę ostatnią zależność ilustruje rysunek 1 na przykładzie mas celulozowych słomowych.

Biorąc pod uwagę współczynniki absorpcji zmierzone metodą bezpośrednią wyznaczono ilości lignin rozpuszczalnych w kwasach w kilku

surowcach włóknistych, m. in. w słomie zbożowej i różnych gatunkach drewna. Okazało się, że najmniejsze ilości lignin rozpuszczalnych, rzędu 1⁰%, występują w drewnie iglastym (np. w sośnie — 0,7⁰%). W drewnie liściastym ilości te są znacznie wyższe, osiągają nawet kilka procent; np. w grabie 6⁰%, natomiast słoma zbożowa zawiera ich 2,8⁰%.

Odrębne zagadnienie analityki ligninowej pojawia się podczas próby oceny zawartości ligniny w surowcach i masach włóknistych z punktu widzenia ilościowych relacji: hololignina — lignina właściwa — hemiligniny.

Forss i wsp. zaproponowali, aby niejednorodną substancję ligninową uznać za hololigninę, analogicznie do holocelulozy, obejmującej wszystkie grupy węglowodanowych składników surowców włóknistych [7, 8]. W ich opinii hololignina jest mieszaniną „ligniny właściwej” i „hemilignin”, które — choć złożone z tych samych fenylo-propanowych jednostek budulcowych — różnią się znacznie masą cząsteczkową oraz zdolnością do rozpuszczania się w różnych rozpuszczalnikach. Na podstawie wyników badań wyciągnięto wniosek, że jedynie makrocząsteczki ligniny właściwej są powiązane w surowcach włóknistych wiązaniami chemicznymi z węglowodanami, co uniemożliwia ich rozpuszczanie się bez powodowania reakcji hydrolizy. Przypuszcza się natomiast, że hemiligniny nie są związane wiązaniami chemicznymi ani z węglowodanami, ani z ligniną właściwą, w wyniku czego stanowią tę część lignin, która ulega łatwo rozpuszczeniu, bez potrzeby wywoływania reakcji hydrolizy (w czasie konwencjonalnego roztwarzania wodorosiarczynowego i siarczynowego znajdowano zawsze tę samą ilość rozpuszczonych związków hemiligninowych oraz stwierdzono, że hemiligniny ulegają rozpuszczaniu już w początkowym stadium gotowania, przy czym proces ten jest znacznie szybszy od procesu rozpuszczania się ligniny właściwej). Dla drewna świerkowego oszacowano ilość ligniny właściwej na 22-23⁰%, a ilość hemilignin na 6-7⁰% [8]. Ponieważ ilość ligniny w drewnie została określona jedynie konwencjonalną metodą wagową, można łatwo znaleźć, że ilość hemilignin stanowi ok. 22⁰% ogólnej ilości ligniny oznaczonej metodą wagową.

Podział ligniny zaproponowany przez Forssa narzuca pytanie, czy i jak oceniać ilościowo poszczególne grupy hololigniny i w jakiej relacji pozostaną one do dotychczasowych wyników oznaczeń. Jeżeli przyjąć, że lignina wagowa jest sumą ligniny właściwej i hemilignin, to pozostają do zakwalifikowania ligniny rozpuszczalne w środowisku kwaśnym w warunkach konwencjonalnych analiz wagowych.

Wydaje się, że za przyjęciem podziału: lignina właściwa, hemiligniny przemawiają wyniki badań nad wyodrębnieniem ligniny techniką MWL, która pozwala wyodrębnić z drewna świerkowego około 25⁰% ligniny wagowej (maksimum wydajności MWL z drewna świerkowego wynosi

ok. 50% ligniny) [24]. Technika MWL, wspierana dodatkowym hydrolytycznym działaniem enzymów (celulaza) pozwala uzyskać około 56% ligniny wagowej z drewna świerkowego; pozostałej ilości nie daje się wydzielić, co wyjaśnia się istnieniem silnych wiązań lignina-węglowodany [30]. Trzeba jednak dodać, że w analogicznych warunkach z drewna sosny udało się wyodrębnić całą ligninę wagową [30].

W podsumowaniu należy stwierdzić, że w chwili obecnej jednoznaczna ocena rzeczywistej zawartości ligniny w surowcach i masach włóknistych pozostaje jednym z pierwszoplanowych zagadnień analityki celulozowo-ligninowej. Wydaje się, że poszukiwania powinny zmierzać głównie do znalezienia idealnego rozpuszczalnika, umożliwiającego jednoznaczne czyisto fizyczne rozpuszczanie wszystkich składników materiałów włóknistych i „przezroczystych” w zakresie UV, który stwarzałby możliwość prawidłowych oznaczeń ilościowych w oparciu o standardowe substancje poszczególnych składników wydzielonych z takiego rozpuszczalnika.

LITERATURA

1. Augustin H., Faix O., Schweers W.: *Holzforschung* 24, 125, 1970.
2. Bagby M. O., Cunningham R. L., Maloney R. L.: *Tappi* 56, 162, 1973.
3. Blond D. E., Henschun M.: *Appita* 25, 110, 1971.
4. Brink D. L., Pohlman A. A.: *Tappi* 55, 380, 1972.
5. Cwietajewa J. P.: cyt. w: Nikitin N. J. — *Chimia dreviessiny i celjullozy*, Moskwa 1962, s. 422, 424.
6. Donetzhuber A.: *Svensk Papperstidn.* 67, 415, 1964.
7. Forss K., Framer K. E.: *Paper and Timber* 47, 443, 1965.
8. Forss K., Stenlund B.: *Kemian Teollisuus* 28, 757, 1971.
9. Jayme G., Knolle H.: *Papier* 12, 464, 1958.
10. Jayme G., Rapp G.: *Papier* 13, 607, 1959.
11. Johnsson D. B., Moore W. E., Zank L. Z.: *Tappi* 44, 793, 1961.
12. Kleinert T. N., Joyce C. S.: *Pulp Paper Mag. Can.* a) 58, 131, 1957; b) 58, 154, 1957.
13. Kürschner K.: *Tappi* 41, 168A, 1958.
14. Kürschner K., Karácsonyi S.: *Holzforschung* 15, 107, 1961.
15. Kürschner K., Popik M. G.: *Holzforschung* 16, 1, 1962.
16. Kyrklund B., Palenius J.: *Paperi ja Puu* 46, 513, 1964.
17. Loras V., Löschbrand F.: *Norsk Skogind.* 15, 302, 1961.
18. Morton J.: *Tappi* 50, 335, 1967.
19. Nörrström H.: *Svensk Papperstidn.* 73, 169, 1970.
20. Nörrström H., Teder A.: *Svensk Papperstidn.* a) 74, 85, 1971; b) 74, 337, 1971.
21. Pearl J. A., Busche L. R.: *Tappi* 43, 961, 1960.
22. Płonka A. M., Surewicz W., Wandelt P.: *Prz. papiern.* 28, 249, 1972.
23. Płonka A. M., Surewicz W., Wandelt P.: *Zellstoff Papier* 23, 327, 1974.
24. Sarkanen K. V., Ludwig C. H.: *Lignins — Occurrence, Formation, Structure and Reactions*. Wiley — Interscience, 1971, s. 166—168.
25. Schadenböck W., Prey V.: *Papier* 26, 116, 1972.
26. Schöning A. G., Johansson G.: *Svensk Papperstidn.* 68, 607, 1965.

27. Sjöstrom E., Haglund P., Janson J.: a) Svensk Papperstidn. 65, 855, 1962; b) Tappi 47, 286, 1964.
28. Sjöstrom E., Enström B.: Svensk Papperstidn. 69, 469, 1966.
29. Swan B.: Svensk Papperstidn. 68, 791, 1965.
30. Wayman H., Obiega T. J.: Tappi 57, 123, 1974.
31. Williams D. J.: Appita 22, 45, 1968.
32. Zimnickaja W. P., Nikitin W. M.: Bum. Promysl. nr 11, 26, 1971.

A. M. Плонка

ВОПРОСЫ СОВРЕМЕННОЙ АНАЛИТИКИ ЛИГНИНА

Резюме

Представлены затруднения в определении количества лигнинов вызванные их большой разнообразностью, неоднородностью структуры, а также модификациями которым подвергаются лигнины в процессе варки растительного сырья и превращения в волокнистую массу.

Подчеркнуто, что сущностью наибольшего прогресса в определении лигнина в шестидесятые годы было: установление факта, что результаты обозначения этого компонента с применением гравиметрических методов снижены на ту часть лигниновых веществ, которые растворяются в кислой среде во время анализа, а также разработка основ определения количества этой части лигнина спектрофотометрическим способом в ультрафиолетовой области.

На основе литературных данных и результатов собственных исследований обсуждались два основных вопроса, которые до сих пор однозначно не решены: 1) правильное определение коэффициентов поглощения растворимых лигнинов и 2) представительность образцов лигнина, используемых при определении этих коэффициентов.

Охарактеризованы самые современные методы определения лигнина и оценена возможность разработки правильного и вполне достоверного метода определения количества этого компонента в сырье и волокнистой массе.

A. M. Płonka

PROBLEMS OF CONTEMPORARY ANALYTICS OF LIGNIN

Summary

Difficulties encountered in quantitative determination of lignins because of their diversity, heterogenous structure and modifications which take place during the pulping of fibrous raw materials, are presented and discussed in the paper. It is emphasized that the essence of most important development in lignin determination during the last decade consisted in finding that the results of its gravimetric determinations are lowered by the part of lignin substance which dissolves in acid medium during the analysis, as well as in the development of quantitative determination of this part of lignin by UV spectrophotometric method.

On the basis of available literature and own research two principal problems not yet explicitly solved are considered, namely: 1) problem of proper determination of soluble lignin absorption coefficients, and 2) representativeness of lignin preparations used for the determination of these coefficients.

Newest methods of lignin determination are characterized and possibilities of the elaboration of a correct and fully reliable quantitative determination method of this component in raw materials and pulps are evaluated.