

松木屑硝酸—乙醇法纤维素含量测定工艺的优化

范佩琳, 周乃锋, 张军燚, 林燕娜, 张玲玲

(浙江理工大学材料与纺织学院, 杭州 310018)

摘要:以松木屑为原料,对硝酸—乙醇法测定纤维素含量的工艺进行优化。采用正交试验的方法,研究一次回流时的固液比、硝酸体积分数、反应时间和反应温度对纤维素纯度的影响,并对硝酸—乙醇法所提取的纤维素进行了性能测试。结果表明单次回流的最佳工艺是:固液比为 1g : 25 mL,硝酸所占体积分数为 25%,反应时间 70min,回流温度 100℃。在此工艺下,经过 4 次回流后,所得产物中木质素相对含量低于 10%, α -纤维素含量达 88.5%以上,同时原料的回流次数平均减少 3 次。通过 XRD 和 FT-IR 分析表明,得到了结晶度为 70%左右具有较高纯度的天然纤维素。

关键词:硝酸—乙醇法;纤维素;测定;优化

中图分类号:TS190.1;O636.11 文献标志码:A 文章编号:1009-265X(2013)06-0001-05

Optimization of Determination Process of Cellulose Content with Pine Sawdust and Nitric Acid-ethanol Method

FAN Peilin, ZHOU Naifeng, ZHANG Junyi, LIN Yanna, ZHANG Lingling

(College of Materials and Textiles, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: This paper optimizes determination process of cellulose content with nitric acid-ethanol method with pine sawdust as raw material, studies the influence of solid-to-liquid ratio during single backflow, volume of nitric acid, reaction time and reaction temperature on the purity of cellulose and conducts performance test on cellulose extracted with nitric acid-ethanol method. The result shows that the optimal process of single backflow is: solid-to-liquid ratio 1g : 25mL, volume fraction of nitric acid 25%, reaction time 70min and backflow temperature 100℃. After backflow for four times under this process, the relative content of lignin in the product obtained is less than 10%, the content of α -cellulose reaches over 88.5% and meanwhile the number of backflow times of raw material decreases by 3 on average. Through XRD and FT-IR analysis, natural cellulose with relatively high purity and about 70% degree of crystallinity is obtained.

Key words: nitric acid-ethanol method; cellulose; determination; optimization

0 引言

纤维素是地球上最古老、最丰富的天然高分子,是取之不尽用之不竭的人类最宝贵的天然可再生资源。纤维素的分子式为 $(C_6H_{10}O_5)_n$,由 D-葡萄糖以 β -1,4 糖苷键组成的大分子多糖,分子量 50 000~

2 500 000,相当于 300~15 000 个葡萄糖基,不溶于水及一般有机溶剂^[1]。纤维素是植物纤维原料应用于纺织工业的主要成分,纤维素的含量直接决定了该植物原料的纺织可用价值。一般木材中,纤维素占 40%~50%,还有 10%~30%的半纤维素和 20%~30%的木质素。

植物原料纤维素含量的常用测定方法有浓酸水解定糖法、硝酸—乙醇法、氯化法、Van Soest 法、王玉万法、高效液相色谱法、近红外光谱定量分析法^[2-4]等。其中,硝酸—乙醇法测定纤维素含量是用 20%硝酸(体积分数)及 80%的乙醇混合液高温回

收稿日期:2013-05-02

作者简介:范佩琳(1990-),女,浙江新昌人,主要从事纺织品染整新技术研究。

通讯作者:张玲玲, E-mail: zllqx718@126.com

流处理试料,原料中的木质素变为硝化木质素和氧化木质素而溶于乙醇中,同时大量的半纤维素被水解、氧化而溶出。在硝酸—乙醇回流处理过程中,松木屑需回流 5 次以上才会达到测定终点(一般回流 7 次)。

为此,实验在原有硝酸—乙醇法测定纤维素含量的基础上采用正交实验的方法对硝酸乙醇法测定纤维素含量的各个影响因素进行优化,使硝酸—乙醇法测定纤维素含量更简便实用,为木材类(特别是松木类)原料采用硝酸—乙醇法测定纤维素含量提供参考。

1 实验部分

1.1 试验材料与试剂

松木屑(80 目,浙江金华);麦秆(80 目,河南信阳);无水乙醇(分析纯,杭州高晶精细化工有限公司);甲基红指示剂(分析纯,天津市博迪化工有限公司);硝酸(分析纯,杭州高晶精细化工有限公司)。

1.2 试验仪器

DF-101S 型集热式恒温加热磁力搅拌器(杭州惠创仪器设备有限公司);101-2 型不锈钢数显电热鼓风干燥箱(上海锦屏仪器仪表有限公司通州分公司);PL602-S 型电子天平(梅特勒—托利多仪器(上海)有限公司);SHB-III-A 型循环水式多用真空泵(杭州大卫科教仪器有限公司);Nicolet 5700 型傅立叶变换红外光谱仪(美国赛默飞世尔有限公司);X'TRA-055 型 X 射线衍射仪(美国热电瑞士 ARL 公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 硝酸—乙醇混合液的配置

首先用干燥洁净的量筒取一定体积的无水乙醇于洁净干燥的烧杯中,再用另一干燥洁净的量筒取一定体积的硝酸,分数次缓慢倾入乙醇溶液中,每次加入大约 10mL,并用玻璃棒充分搅匀后方可继续加入(否则有可能发生爆炸)。待溶液充分冷却后,贮于棕色试剂瓶中备用,不宜放置过久(现配现用)。

1.3.2 硝酸—乙醇溶液回流处理

精确称取 2g(精确至 0.001g)试料于 250mL 洁净干燥的锥形瓶中,按照一定的固液比,加入一定体积的硝酸—乙醇混合液,搅拌均匀后,装上回流冷凝器,于一定温度下回流一段时间(在整个回流过程中,应不断搅拌,以防止残渣蹦跳)。然后移去冷凝管,将锥形瓶自水浴上取下,静置片刻。待残渣沉积后用倾泻法在已恒重的玻璃滤器(G2)中过滤,尽量

不使残渣流出,再用真空泵抽滤。此为原料硝酸—乙醇溶液一次回流,再用玻璃棒将流入滤器中的残渣移入锥形瓶中,并量取一定体积的硝酸—乙醇混合溶液,分数次将滤器及锥形瓶口附着的残渣移入锥形瓶中,装上冷凝管,再回流一段时间,然后取出抽滤。如此反复,直至原料变白^[2]。此时方才回流完成。

在此实验基础上得知影响硝酸—乙醇测定纤维素含量的主要因素是固液比、硝酸—乙醇混合液中硝酸的含量、回流时间和温度,故将这 4 个因素作为变量设计正交实验,探索影响程度最大的因素和各变量的较佳方案,考察 A(固液比 g/mL)、B(硝酸所占体积/%)、C(回流时间/h)和 D(回流温度/℃)对产物木质素相对含量(用此间接表示纤维素纯度)的影响,设计的正交表,见表 1。

表 1 硝酸—乙醇法测定纤维素含量
因素水平表(只回流 1 次)

水平	因素			
	(A)固液比 /(g/mL)	(B)硝酸体积 分数/%	(C)回流时 间/min	(D)回流 温度/℃
1	1:2	15	50	95
2	1:25	20	60	100
3	1:30	25	70	105

1.4 性能测试方法

1.4.1 木质素相对含量的测试

卡伯值(Kappa number)是制浆业的一个重要参数,它可以用来间接地表示出木质素的相对含量。本实验通过采用紫外吸收光谱法测定样品溶液的吸光度,进而测定出样品的卡伯值。主要原理为通过测定一定浓度的高锰酸钾溶液在加入生物物质前后吸光度的变化来检验高锰酸钾浓度的变化,进而确定生物物质中木质素的含量。但由于高锰酸钾的氧化性很强,而生物物质内的有机成分较为复杂,该反应并不能定量和选择性的进行,所以测定的结果并不代表木质素的真实含量,而是相对含量^[5]。

$$\text{木质素相对含量} = \frac{A_1}{A} \times 100\% \quad (1)$$

式中:A—原材料松木屑的卡伯值;

A_1 —产物的卡伯值。

1.4.2 α -纤维素含量测试

准确称取 2g(精确至 0.001g)松木纤维素产物

于 50mL 干燥洁净的烧杯中,加入 30mL 质量分数为 17.5% 的 NaOH 溶液,于 20℃ 水浴搅拌 45min,再加入 30mL 蒸馏水搅拌 1min,用 G4 玻璃滤器过滤,再用 700mL 蒸馏水分数次洗涤。加 30mL 约 10% 的冰醋酸浸渍 5min,过滤,用热蒸馏水洗至中性,于 $(135 \pm 2)^\circ\text{C}$ 烘至恒重^[6]。

$$\alpha\text{-纤维素含量} = \frac{M_1 - M_2}{M(1 - W)} \times 100\% \quad (2)$$

式中: M_1 — α -纤维素及玻璃滤器质量 /g;

M_2 —玻璃滤器质量 /g;

M —试样质量 /g;

W —试样含水率 /%。

1.4.3 产物的 FT-IR 分析

用溴化钾压片法对纤维素进行红外光谱分析,分析反应前后基团的变化。将大约 2mg 待测的产品与 200mg 溴化钾混合,充分研磨,压片,测定 FTIR 光谱。测试分辨率 4cm^{-1} ,扫描次数 32 次。

1.4.4 产物的 XRD 分析

在室温下采用美国热电瑞士 ARL 公司生产的 X'TRA-055 型 X 射线衍射仪,测定反应前后颗粒的结晶特征,并分析结晶度的变化。制样采用粉末法, Cu 靶 $K\alpha$ 射线, Ni 片过滤,电压 40kV,预设电流 30mA,测量范围取 $2\theta = 10 \sim 40^\circ$ 。

相对结晶度的计算,采用 Segal 等的经验法,计算公式如下:

$$CrI/\% = \frac{I_{002} - I_{am}}{I_{002}} \times 100 \quad (3)$$

$CrI/\%$ 为相对结晶度的百分率; I_{002} 为 (002) 晶格衍射角的极大强度(任意单位); I_{am} 与 I_{002} 单位相同,代表 2θ 角近于 18° 时,非结晶背景衍射的散射强度^[7-8]。

另一种结晶度的计算方法为分峰法,结晶度即为结晶部分总衍射积分强度与结晶和非结晶部分总衍射积分强度之和的比值,结晶度 X_d 用以下方程计算:

$$X_d/\% = \frac{S_\sigma}{S_\sigma + S_a} \times 100 \quad (4)$$

S_σ : 结晶峰的衍射强度积分面积之和; S_a : 无定形峰的衍射强度积分面积之和^[9]。

2 结果与讨论

2.1 影响木质素相对含量因素比较

以 2g 植物原料为基准,采用硝酸乙醇来提取原料中的纤维素(只回流 1 次),实验结果见表 2。

表 2 各因素对木质素相对含量的影响(只回流 1 次)

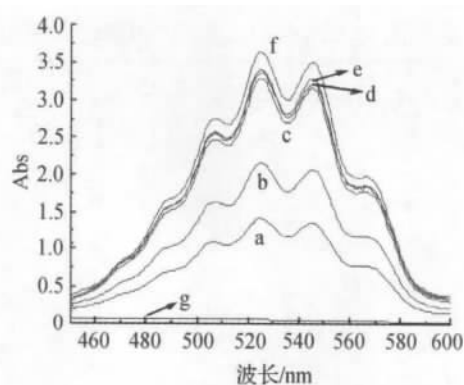
试验号	因素				木质素相对含量/%
	(A)	(B)	(C)	(D)	
1	1 : 20	15	50	95	0.679
2	1 : 20	20	60	100	0.607
3	1 : 20	25	70	105	0.507
4	1 : 25	15	60	105	0.678
5	1 : 25	20	70	95	0.571
6	1 : 25	25	50	100	0.509
7	1 : 30	15	70	100	0.533
8	1 : 30	20	50	105	0.564
9	1 : 30	25	60	95	0.686
I/3	0.598	0.630	0.584	0.645	
II/3	0.586	0.581	0.657	0.550	
III/3	0.594	0.567	0.537	0.583	
极差(R)	0.012	0.063	0.120	0.095	

注: A(固液比/g/mL); B(硝酸所占体积/%); C(回流时间/min); D(回流温度/℃)

由表 2 的极差分析数据可得,实验中各因素对产物中木质素相对含量的影响都比较明显,影响大小顺序为:回流时间 > 回流温度 > 硝酸的体积分数 > 固液比。其中,回流时间与温度对产物中木质素的相对含量影响较大,但由于本实验比较的是单次回流的时间,在采用硝酸-乙醇法对纤维素的含量进行测定时仍需要数次的回流,由表中结果可以看出,单次回流较佳工艺为:回流时间 70min,回流温度 100°C ,回流时硝酸-乙醇溶液中硝酸所占体积为 25%,回流时的固液比为 1 : 25。

2.2 紫外光谱分析

图 1 中,分别给出了木屑原样、空白高锰酸钾溶液和各阶段回流后的样品的紫外光谱图。松木屑原样在所测得波长范围内并没有紫外吸收,而高锰酸钾溶液有紫外吸收,当木质素含量相对较高时,高锰酸钾被部分反应,吸光度就低,当木质素含量为零时,紫外吸收曲线就是高锰酸钾的吸收曲线。从表 3 中也可以看出,前 3 次的回流,木质素去除较为明显,纤维素纯度提高较快;当继续回流时,纤维素的纯度仍会提升,但提升的幅度较为缓慢,回流 5 次之后,木质素的相对含量仅余 4.55%,此时样品已达到了较高的纯度。因此,优化后的回流工艺为回流时间 70min,回流温度 100°C ,回流时硝酸-乙醇溶液中硝酸所占体积为 25%,回流时的固液比为 1 : 25。



a: 回流 1 次样品; b: 回流 2 次样品; c: 回流 3 次样品;
d: 回流 4 次样品; e: 回流 5 次样品; f: 空白高锰酸钾溶液 g: 原样

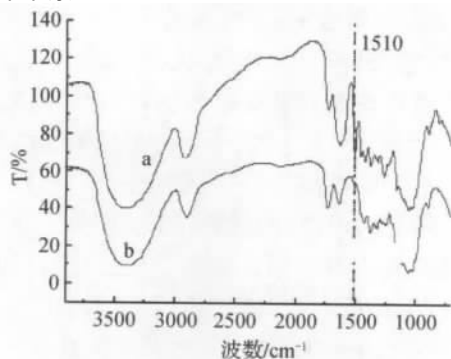
图 1 各阶段样品紫外光谱图

表 3 各阶段样品的卡伯值和木质素的相对含量

	样品卡伯值	木质素相对含量/%
原料	2.264	100.00
回流 1 次	1.157	51.10
回流 2 次	0.554	24.47
回流 3 次	0.265	11.70
回流 4 次	0.148	6.54
回流 5 次	0.103	4.55

2.3 FT-IR 分析

如图 2, 曲线 b 中, 指纹区 $1\ 160$ 、 $1\ 100$ 、 $1\ 050$ 、 897cm^{-1} 有一系列肩峰, 是纤维素的特征吸收峰, 说明此物质为纤维素^[10]。 $3\ 390\text{cm}^{-1}$ 处为羟基的伸缩振动, $2\ 900\text{cm}^{-1}$ 处为次甲基基团的 C—H 对称伸缩振动, $1\ 640\text{cm}^{-1}$ 处为吸附水的弯曲振动吸收峰。从 a、b 两条曲线的对比可见, 在 $1\ 510\text{cm}^{-1}$ 处木质素的特征吸收峰(苯环的骨架振动)并没有出现^[11], 即产物中木质素基本被完全去除, 而在 $1\ 730\text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰则是 C=O 的吸收峰, 说明产物中可能残存部分半纤维素。

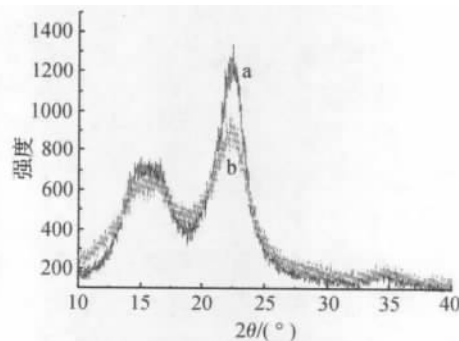


a: 原料; b: 回流 4 次样品

图 2 原料与回流 4 次后产品的红外光谱图

2.4 XRD 分析

经过 4 次硝酸—乙醇回流处理的样品与原料的 X 射线衍射图见图 3。从图 3 可以看出, 处理后的纤维素与原料相比, 纤维素的晶型没有改变, 均为纤维素 I 型, 但处理后纤维素的结晶峰明显变高, 即纤维素的结晶度提升较为显著。



a: 回流 4 次样品; b: 原料

图 3 硝酸乙醇回流 4 次后的 X 射线衍射图

表 4 给出了原料与回流 4 次后产品的相对结晶度(CrI/%)和用分峰法 peakfit 拟合计算出来的结晶度(X_d /%)。从表 4 可以看出, 无论是相对结晶度, 还是分峰法计算出来的结晶度, 回流 4 次后样品的结晶度比原样均有较大的提升。经过回流处理后, 原料中的木质素几乎去除完全, 半纤维素也大部分被去除, 因此极大的提升了纤维素的纯度。

表 4 原料与回流 4 次后产品的结晶度

结晶度	原料	回流 4 次后产品
CrI/%	50.00	70.73
分峰法 X_d /%	53.90	64.84

3 结 论

a) 对松木屑硝酸—乙醇法纤维素含量的测定工艺进行了优化, 结果表明单次回流较佳工艺: 固液比为 $1\text{g}/25\text{mL}$, 硝酸体积分数为 25%, 反应时间 70min, 回流温度 100°C 。

b) 通过紫外光谱分析, 经过 4 次回流处理所得松木纤维素样品中木质素去除较为充分, 含量仅为 4.55%, 其 α -纤维素含量达 88.5% 以上。原料的回流次数平均减少 3 次。

c) 通过 FT-IR 分析, 说明所得产物为纤维素,

木质素几乎完全去除,含有少量半纤维素,所得纤维素纯度较高。

d) 通过 XRD 分析,回流后,纤维素的晶型没有发生改变,仍为纤维素 I 型。且处理后纤维素的结晶度达到 70%左右,比原材料有较大提高。

参考文献:

- [1] 蔡再生. 纤维化学与物理[M]. 北京:中国纺织出版社, 2009:158-164.
- [2] 刘书钗. 制浆造纸分析与检测[M]. 北京:化学工业出版社, 2003:17-20.
- [3] Rosa S M L, Rehman N, de Miranda M I G, et al. Chlorine-free extraction of cellulose from rice husk and whisker isolation[J]. Carbohydrate Polymers, 2012, 87 (2):1131-1138.
- [4] 李思蓓,解玉红,罗晶,等. 秸秆预处理中木质纤维物质含量测定方法的研究进展[J]. 安徽农业科学, 2011, 39 (3):1620-1622.
- [5] 顾 青. 小麦秸秆中高纯度纤维素的提取及应用[D]. 合肥:中国科学技术大学, 2009:25.
- [6] 邵自强. 纤维素醚[M]. 北京:化学工业出版社, 2007: 225-226.
- [7] Park S, Baker J O, Himmel M E, et al. Research Cellulose crystallinity index: measurement techniques and their impact on interpreting cellulase performance [J]. Biotechnol. Biofuels, 2010, 3:1-10.
- [8] 孙成志,谢国恩,阮锡根,等. 马尾松木材纤维素相对结晶度的研究[J]. 林业科学, 1984, 20(3):291-292.
- [9] 株式理学会社. X 射线衍射手册[M]. 东京:株式理学会社, 2007:108-111.
- [10] 杨 睿,周 啸,罗传秋. 聚合物近代仪器分析. [M]. 3 版. 北京:清华大学出版社, 2010:38.
- [11] Sun X F, Sun R C, Tomkinson J, et al. Isolation and characterization of lignins, hemicelluloses, and celluloses from wheat straw by alkaline peroxide treatment [J]. Cellulose chemistry and technology, 2003, 37(3-4):283-304.

(责任编辑:许惠儿)