



ХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ДРЕВЕСИНЫ

УДК 634.0.813.11

Ю.Г. Хабаров

Хабаров Юрий Германович родился в 1950 г., окончил в 1972 г. Архангельский лесотехнический институт, профессор, доктор химических наук, профессор кафедры технологии ЦБП Архангельского государственного технического университета. Имеет более 100 научных трудов в области химической переработки древесины.



МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЛИГНИНОВ

Приведены данные о методах определения лигнинов как в лигноцеллюлозных материалах, так и в водных растворах.

Ключевые слова: лигнин, методы качественного и количественного определения.

Задача количественного определения лигнинов имеет важное практическое значение как для технологии переработки древесины, так и при исследовании ее компонентов и оценке содержания лигнинных веществ в сточных водах. К настоящему времени разработано большое число методов анализа, но ни один из них не является универсальным вследствие многообразия видов лигнифицированных материалов, различия не только в породном составе растительных материалов, но и в составе одной и той же породы в зависимости от возраста, района произрастания. По принципу воздействия на лигноцеллюлозный материал методы подразделяют на прямые и косвенные.

В прямых методах лигнин выделяют в виде нерастворимого вещества и взвешивают. При этом необходимо обеспечить полное растворение нелигнинных компонентов и чистоту препарата, предназначенного для взвешивания. Количество осажденного лигнина приравнивают к истинному содержанию. В весовых методах лигнин выделяют с помощью минеральных кислот: серной, соляной – метод Вильштеттера, хлороводородной и $ZnCl_2$ при 45 °С [29], фтороводородной [51], газообразного хлороводорода – метод Круля (обработка влажного лигноцеллюлозного материала), 1 %-й HCl – метод Кенига–Румна (при повышенной температуре и давлении).

Наиболее распространен ставший стандартным сернокислотный метод [18, 24], при разработке которого были выявлены основные причины ошибок. Поэтому для их устранения было предложено большое количество модификаций. При совершенствовании сернокислотного метода используют физико-химические методы анализа, приемы предварительной подготовки

лигноцеллюлозного материала или ускорения отдельных стадий выполнения [7]. Установлено, что предварительное измельчение древесины до 42 ... 60 меш благоприятно сказывается на точности анализа [109].

Модификацией гравиметрического сернокислотного метода является способ определения лигнина с помощью фосфорной [41] или смеси серной и фосфорной кислот [50]. Анализируемый образец должен быть предварительно проэкстрагирован дихлорметаном.

Из органических реагентов для весового определения лигнина можно использовать фенол. Фенольный метод основан на образовании растворимого в спирте фенололигнина при взаимодействии лигноцеллюлозного материала с фенолом в присутствии хлороводородной кислоты. Избыточный фенол удаляют диэтиловым эфиром. О содержании лигнина судят по убыли массы анализируемого образца [32].

При концентрациях более 50 мг/л определение лигнинных веществ в растворах можно проводить гравиметрически после осаждения их с помощью 0,5%-го раствора хлорида триафлавина либо титрованием мутных сред в присутствии смешанного индикатора крезолового красного и тимолсульфопфталеина [66]. Коллоидное титрование сурфеном (2-метил-4-амидохиолин-6-карбамид) было использовано для количественного определения лигнина и целлюлозы [101].

В косвенных методах определения лигнин вступает в какую-либо реакцию, протекающую количественно. Вместо лигнина определяют количество образующегося или исчезающего при реакции соединения. Среди косвенных методов можно отметить следующие:

флороглюциновый метод [105] основан на взаимодействии лигнина с водно-спиртовым раствором флороглюцина. При конденсации флороглюцина с лигнином образуется окрашенное соединение с максимумом поглощения при 548 нм;

метод хлорного числа заключается в переводе лигнина в растворимое состояние при нагревании лигноцеллюлозного материала с хлорноватистой кислотой и последующем фотометрическом определении растворенного лигнина [97]; полученные результаты сравнивают с поведением кониферилового спирта. Хлорирование может быть проведено электрохимически в бездиафрагменном электролизере [1]. Для повышения точности анализируемый материал предварительно обрабатывают раствором гидроксида натрия;

фотометрический азотно-кислотный метод заключается в нагревании лигноцеллюлозного материала с 14 %-й азотной кислотой, в результате которого лигнин нитруется, частично гидролизуется и переходит в раствор [62]. Поглощение окрашенного в желтый цвет раствора определяют при 425 нм;

колориметрический метод Фолина–Дениса основан на обработке раствора, содержащего лигнин, раствором фосфорно-вольфрамовой и фосфорно-молибденовой кислот [25, 42]. Завышенные результаты получают в том случае, если в растворе присутствуют окрашенные природные соедине-

ния, низкомолекулярные фенолы, гуминовые вещества, ароматические амины;

определения числа каппа или перманганатного числа основаны на селективном окислении лигнина раствором KMnO_4 в стандартных условиях. Считается, что в этих условиях углеводная часть не окисляется. Однако к настоящему времени получены данные о том, что в результате химических превращений в углеводной части технической целлюлозы появляются структурные фрагменты гексенуроновых кислот, содержащие этиленовые двойные связи, которые легко окисляются перманганатом калия. Это является причиной завышенных результатов определения остаточного лигнина в технической целлюлозе [79]. Экспресс-метод определения числа каппа заключается в обработке целлюлозы 0,02 н. раствором KMnO_4 в кислой среде в течение 3 мин. Определение автоматизировано, в опытной установке расход KMnO_4 определяют спектрофотометрически. Полученные результаты хорошо согласуются с данными стандартного анализа (максимальное отклонение не превышает 2,3 %) [50];

определение содержания метоксильных групп обычно проводят с помощью иодоводородной кислоты [24].

Общий недостаток перечисленных выше методов – они не являются экспрессными.

К косвенным относятся и физико-химические методы, в которых измеряется какой-либо физический показатель, пропорциональный содержанию лигнина.

Развитие спектральных приборов и совершенствование техники спектральных измерений способствовали широкому внедрению спектроскопии для исследования и количественного определения лигнина [15, 19, 69, 74, 75, 78, 84, 88, 91, 106].

Из большого многообразия различных видов спектроскопии наиболее доступны электронная и молекулярная.

При использовании ИК-спектроскопии для аналитической химии лигнина применяют различные подходы. Ароматическая природа лигнинов предопределила выбор из спектра поглощения для количественного анализа полос при 1600 и 1510 см^{-1} , которые относят к скелетным колебаниям ароматического ядра [11, 28]. Вторая из этих полос обладает более стабильным положением и интенсивностью. Эти полосы предложено использовать в качестве внутренних стандартов [17]. На результаты определения отрицательное влияние оказывают функциональные группы пропановых цепей, сопряженные с ароматическим ядром. Поэтому анализируемые препараты рекомендуются восстанавливать боргидридом натрия [94].

Колбоу и Эллефсен [77] применили дифференциальный метод ИК-спектроскопии, основанный на том, что на спектре холоцеллюлозы отсутствует полоса поглощения при 1510 см^{-1} . При выполнении анализа в образец сравнения добавляют известные количества лигнина, добиваясь отсутствия поглощения при 1510 см^{-1} . Этот метод требует достаточно большой точности приготовления искусственных смесей и большого числа определений.

Поглощение при 1510 см^{-1} использовано и при определении лигнина в целлюлозе и бумаге [53, 81].

В качестве внешнего стандарта предложено использовать [53] полосу поглощения при 2070 см^{-1} (NaCNS). Достигнутый нижний минимальный предел определения лигнина составляет 4 %.

Авторами [106] предложен метод определения лигнина с точностью примерно 3 % в древесине ели и бука, а также в целлюлозе, полученной обработкой гидроксидом натрия и гипохлоритом натрия при $25 \dots 160\text{ }^{\circ}\text{C}$. Измерения проводили в запрессовках KBr при аналитической полосе 1510 см^{-1} . Технология приготовления запрессовок является трудоемкой, выход пригодных для измерений таблеток не высок. В этой связи интересной является работа [107], в ней для записи спектров как в ИК-, так и в УФ-области предложено использовать 1,1,1,3,3,3-гексафторпропанол-2, в котором лигнины хорошо растворимы.

Возможности ИК-спектроскопии для исследования лигноцеллюлозных материалов значительно расширились после появления ИК-Фурье спектрометров. На основе математической обработки 18 пиков поглощения была доказана возможность определять этим методом содержание лигнина, глюкозы и ксилозы [99, 100]. Вычитая из спектра диффузионного отражения небеленой целлюлозы спектр холоцеллюлозы, авторы получали спектр, который был ими отнесен к спектру лигнина. Линейной оказалась зависимость площади полосы поглощения при 1510 см^{-1} от содержания лигнина Класона [40]. На образцах сульфатной целлюлозы Митчел [83] показал, что по данным ИК-Фурье спектрофотометрического анализа щелоков имеется возможность определять число каппа.

Ближнюю ИК-область спектра предложено использовать для количественного определения компонентного состава щелоков [47, 95] и числа каппа [43].

Для количественного определения лигнинов в жидких средах (щелочка и сточные воды) при исследовании процессов делигнификации и оценке качества очистки сточных вод широко применяют электронную спектроскопию в ультрафиолетовой и видимой областях спектра. Большое количество работ по УФ-спектроскопии лигнина рассмотрено в обзорах и монографиях [13, 14, 26, 30, 37, 46, 72].

Характеристическое УФ-поглощение растворов лигнина открыли Герцог и Гиллмер [63]. Гирер с сотрудниками [57] установили, что основными типами хромофорных и лейкохромофорных систем лигнина являются оксогруппы, этиленовые связи и ароматические ядра. Изучение спектров большого числа препаратов лигнина и модельных соединений позволило доказать ароматическую природу лигнина и выявить связь между поглощением в области $300 \dots 400\text{ нм}$ и наличием в структуре карбонильных групп или сопряженных с бензольным кольцом двойных связей [72]. На типичном спектре лигнина [9, 26] имеются максимумы около 205 и 280 нм, минимум около 260 нм и явно выраженное плечо при 230 нм, положение максимума в области 280 нм определяется типом лигнина [85].

Определение лигнина в целлюлозе, основанное на применении электронной спектроскопии, производят, во-первых, непосредственно измеряя отражение УФ-лучей от отливок целлюлозы, во-вторых, растворяя целлюлозный материал и измеряя УФ-поглощение полученного раствора, в-третьих, обрабатывая целлюлозу каким-либо реагентом, разрушающим или переводящим лигнин в раствор в виде окрашенного соединения. По интенсивности окраски раствора определяют содержание лигнина в целлюлозном материале.

Непосредственное измерение отраженных УФ-лучей от отливок целлюлозы не нашло практического применения в аналитической практике. Однако ультрафиолетовая микроскопия используется при изучении топохимии лигнификации и делигнификации [70, 90].

Для растворения лигноцеллюлозного материала применяются различные растворители. Широко используется концентрированная H_2SO_4 . Для определения лигнина в древесной целлюлозе применяют 76 %-ю H_2SO_4 [80, 109]. Осложнение при выполнении этого анализа состоит в том, что образующиеся в процессе растворения из моносахаридов фурфурол и его производные увеличивают поглощение при 280 нм, искажая результаты анализа. Для снижения погрешности определения предложено после полного растворения образца разбавлять раствор до 60 %. Еще одно осложнение – непостоянство поглощения в анализируемой области спектра производных фурфуrolа [68, 88, 103] и при 200 нм, где сильно поглощает лигнин. Хорошую корреляцию удалось выявить между содержанием лигнина и поглощением при 220 нм. Кроме того, при сернокислотном определении часть лигнина из-за растворимости в серной кислоте не определяется. Поэтому для повышения точности анализа применяют косвенные методы, позволяющие учитывать кислоторастворимую часть [92, 97, 104].

В значительной степени подавить процесс образования фурфуrolа можно в том случае, если для растворения использовать не серную, а 80 %-ю фосфорную кислоту. При этом удастся использовать поглощение при 280 нм [41].

Для того, чтобы избежать длительных гравиметрических измерений при сернокислотном определении лигнина, предложена оригинальная методика [27], в которой лигноцеллюлозный материал предварительно обрабатывают *o*-фенолсульфо кислотой и только после этого 72 %-й серной. При этом происходит реакция фенолирования лигнина. Сульфифенолированный лигнин становится растворимым в H_2SO_4 , концентрацию его определяют с помощью УФ-спектроскопии.

В качестве растворителя лигноцеллюлозных материалов можно использовать этилендиаминовый комплекс кадмия – кадоксен [21, 61, 73, 102]. Технология выполнения анализа очень проста. Навеску измельченного целлюлозного материала растворяют в кадоксене и полученный раствор фотометрируют при 280 нм. Этот метод позволяет анализировать как небеленую, так и беленую целлюлозу с содержанием лигнина до 3 %. Исключение составляет целлюлоза, при отбелке которой использовали диоксид хлора. При

неполной растворимости анализируемого образца в кадоксене рекомендуется добавлять NaOH, однако при этом могут происходить реакции окисления, приводящие к искажению получаемых результатов.

Применение кадоксена позволило [55] разработать методику совместного спектрофотометрического определения в целлюлозе лигнина и гексенуроновых кислот.

Создание систем контроля процесса делигнификации на основе физико-химических методов анализа имеет определенный практический интерес, что нашло отражение в значительном числе публикаций.

Завершение варки сульфитной целлюлозы по цвету щелока распространено на сульфит-целлюлозных заводах. Однако цвет щелока не определяет однозначно степень провара, так как зависит от условий варки и содержания не только лигнина, но и других окрашенных компонентов, переходящих при варке в раствор (таннины, продукты разложения фенолов, хиноны и т.д.) [49]. Поэтому ведение варки до заданного цвета не всегда обеспечивает требуемую степень делигнификации целлюлозы [76].

Для построения графика сульфитной варки предложен способ, основанный на измерении оптической плотности варочного раствора при 205 и 280 нм. Хотя выбранные длины волн соответствуют максимумам поглощения лигнина [88], строгая корреляция между измеряемыми параметрами и качеством целлюлозы авторами не установлена. По-видимому, это объясняется присутствием в растворе фурфурола, оксиметилфурфурола и других продуктов распада углеводов, имеющих сопоставимую с лигнином интенсивность поглощения в данной области спектра [15, 74, 75, 78, 91]. Это совпадает с данными Бьерквиста с сотрудниками [44].

Позднее вновь предлагалось использовать поглощение при 278 ... 280 нм для определения лигносульфоновых кислот (ЛСК) в сульфитных щелоках [20], а также лигнина после растворения древесины в уксуснокислом растворе ацетилбромида [71].

При исследовании щелочных варок древесины березы [23] за «остаточный лигнин» была принята сумма нерастворимого и растворимого в гидролизате лигнинов, образующихся при выполнении анализа по методу Класона. В отличие от Браунинга и Бублица [48], которые рекомендовали для определения кислоторастворимой части лигнина измерять поглощение гидролизата при 215 и 280 нм, авторы [29] проводили измерение при 205 и 280 нм. Концентрацию кислоторастворимого лигнина вычисляли по методу Фирордта.

В работах [38, 54] отмечено, что ЛСК имеют при 205 нм более интенсивный, чем при 280 нм максимум поглощения. В последующих работах эти же авторы пришли к выводу, что по сравнению с максимумом при 280 нм максимум при 205 нм в меньшей степени подвержен влиянию продуктов разрушения углеводов и может дать более точную информацию при контроле за делигнификацией. На основе этого был разработан способ сульфитной варки с переменным графиком, определяемым оптической плотностью при 205 нм. Однако при этой длине волны с большими коэффи-

циентами молярного погашения поглощают альдегиды и органические кислоты, образующиеся при сульфитной варке.

Шёнинг и Юханссон [98], также исследовавшие коротковолновую область в спектрах сульфитных щелоков, нашли, что в начале процесса, когда в щелоке содержится еще мало лигнина, максимум поглощения в области 196 нм обусловлен присутствием SO_2 . С течением варки концентрация SO_2 снижается и максимум поглощения смещается в сторону больших длин волн. В конце процесса длина волны максимального поглощения становится постоянной и составляет при варке еловой древесины 204 нм.

Шёстрём и Хэглунд [103] отмечали, что даже в конце сульфитной и нейтрально-сульфитной варок SO_2 вносит значительный вклад в поглощение при 205 нм, поэтому погрешность результатов определения достигает 20 ... 25 %.

Метод, который позволяет избежать влияния нелигнинных компонентов на поглощение лигнинов в УФ-области спектра, состоит в предварительном осаждении лигнина с помощью полиэтиленimina. Затем осадок отделяют от раствора, растворяют его в щелочи и измеряют поглощение при 280 нм [59].

Мешающее влияние SO_2 и сульфит ионов для УФ-спектроскопии при 202 и 280 нм можно устранить, обработав анализируемый раствор формальдегидом. Для учета влияния фурфурола, тиосульфата и политионатов автор [36] предлагает дополнительно измерять поглощение при 215 нм и использовать методы анализа многокомпонентных смесей.

В работе [96] для определения концентрации ЛСК в отработанном щелоке использовано поглощение при 230 нм. Для непрерывной записи поглощения варочного раствора создан специальный прибор [108].

На примере сульфатных щелоков выявлено, что между количеством растворенного лигнина и поглощением при 205 нм существует линейная зависимость с коэффициентом парной корреляции 0,961 [45].

Гермер, Бутко, Майорова [8] предложили способ определения степени делигнификации при кислородно-щелочной варке путем облучения целлюлозы светом с длиной волны 270 ... 282 нм. Степень делигнификации оценивали по зависимости $t(K) = f(D_1/D_2)$, где K – степень делигнификации древесного остатка; D_1 – экстинкция в максимуме поглощения при 270 ... 282 нм; D_2 – экстинкция при 260 нм.

В ФРГ [52] разработан способ точного регулирования вязкости сульфитной целлюлозы в конце варки. Для этого предварительно определяют степень изменения поглощения щелока, необходимую для достижения определенной вязкости целлюлозы в области начальных соотношений связанного SO_2 и древесины. Затем во время варки находят массовое соотношение связанного SO_2 и древесины по степени изменения поглощения щелока и устанавливают параметр варки в соответствии с заранее определенными степенями изменения поглощения.

В США разработан метод и создан прибор для автоматического контроля варки [64]. В основу метода положена реакция хлорирования лигно-

целлюлозного материала, которая проводится при повышенной температуре в течение относительно небольшого периода времени. Затем измеряют разницу в отражении образца массы из котла при двух заранее определенных длинах волн.

Так как прямые измерения оптической плотности не дали возможности с хорошей точностью прогнозировать степень делигнификации сульфитной целлюлозы, то были предприняты попытки улучшить прогностические возможности спектральных измерений. Для этого предложено производить измерение оптической плотности сульфитных щелоков при различных длинах волн и в различные периоды варочного процесса и связывать полученные данные с качественными показателями целлюлозы [4, 5]. В условиях производственных испытаний этим авторам удалось достичь высокой точности прогноза степени делигнификации (2 ... 3 °Бе).

Цветные реакции очень удобны для разработки методов качественного и количественного анализа с помощью простых и дешевых приборов – фотоколориметров. Требования, которым должна удовлетворять цветная реакция: количественность, чувствительность, воспроизводимость результатов определения.

Как полимер ароматической природы, имеющий в своей структуре различные функциональные группы, лигнин вступает в многочисленные цветные реакции, которые по большей части используются для качественного анализа, в том числе и для определения его в природном состоянии [67, 86]. Известно большое число неорганических (азотистая и азотная кислоты, реактивы Миллона и Несслера, реакция Мейля с $KMnO_4$, реакция Кросса и Бивана с $K_3Fe(CN)_6$, реакции с соединениями кобальта, ванадия) и органических (первичные и вторичные амины, фенолы и нафтолы, соли диазония, арилгидразины) реагентов, взаимодействуя с которыми лигнин образует окрашенные соединения. Интенсивность и характер окраски определяются типом лигнина.

Большинство лигнинов в той или иной степени окрашены. Собственная окраска природных и технических лигнинов определяется особенностями электронной структуры макромолекул, наличием хромофоров [35, 58, 87]. В технических лигнинах хромофорные группы генерируются в химических процессах, протекающих при переработке лигноцеллюлозных материалов [60].

Вклад конифериловых структур в поглощение лигнина при 457 нм оценивается в 10 ... 20 %. Цвет древесной массы в значительной мере определяется α -карбонильными группами, сопряженными с ароматическими ядрами лигнинов [56].

Хелатные металлопирокатехиновые комплексы имеют максимум абсорбции для различных модельных пирокатехиновых производных в области 550 ... 580 нм [82]. Расчеты свидетельствуют о наличии примерно 1 % таких структур в лигнине молотой древесины. В темноокрашенной древесной массе пирокатехиновых структур больше, и они, образуя комплексные

соединения с катионами железа, марганца, меди и др., во многом определяют окраску [58].

Стабильные свободные радикалы, образующиеся в результате автоокисления, облучения УФ- и видимым светом, металлокатализируемого окисления, ферментативных процессов, в водных щелочных растворах имеют максимум поглощения около 400 нм.

Хинонметиды являются интермедиатами в процессах дегидрополимеризации. В процессе окислительного деметилирования лигнинов образуются *орто*- и *пара*-хиноидные структуры. Простые хиноидные структуры очень чувствительны к действию различных факторов. В лигнинах хиноидные структуры стабилизированы пространственными факторами. Вклад *о*-хинонных структур в абсорбцию лигнина при 457 нм оценивают в 30 ... 65 %.

Собственная окраска лигнина для количественного анализа практически не используется. Чаще применяют цветные реакции с какими-либо цветореагентами. Несмотря на огромное количество цветных реакций лигнинных веществ в количественной фотоколориметрии их используют всего несколько. Наиболее распространенным методом фотометрического определения ЛСК является нитрозирование по Пирлу–Бенсону [89]. Определению мешают присутствующие в растворе фенолы и амины. Для устранения этого рекомендуется производить предварительную экстракцию [31].

Мешающее влияние фенолов в методе Пирла–Бенсона авторы [16] предлагают устранять, окисляя лигносульфонаты в щелочной среде, а концентрацию ЛСК находить по содержанию образующегося при окислении ванилина, который определяют или спектрофотометрически при 346 нм, или колориметрически с тиобарбитуровой кислотой, или хроматографически.

Можно констатировать, что нитрозирование по Пирлу–Бенсону один из наиболее популярных методов определения ЛСК [39]. В работе [93] проведено его сравнение с УФ-спектроскопией при 205, 230 и 280 нм. Рекомендуемой областью фотометрического определения нитрозированных ЛСК является 420 ... 500 нм, так как измеряемая оптическая плотность не зависит от количества нитрозирующих реагентов. На результаты определения ЛСК оказывают сильное влияние катионы Fe^{2+} и Fe^{3+} [33]. Погрешность анализа может достигать весьма значительной величины (63 %). Метод Фирордта позволил уменьшить погрешность ЛСК до 2,9 %.

Реакцию хлорирования ЛСК хлорной водой (рН 6,5 ... 7,5; продолжительность обработки 15 мин) использовали для фотометрического определения при 425 нм [25].

Колориметрическое определение ЛСК с помощью фосфорновольфрамово-молибденовой кислоты основано на реакции окисления [31], в ходе которой цветореагент восстанавливается и приобретает синюю окраску (700 нм). Для устранения мешающего влияния низкомолекулярных фенолов и аминов анализируемый образец предварительно экстрагируют этилацетатом.

Вместо метода Пирла–Бенсона для определения содержания ЛСК в живице, при выделении которой использовали ЛСК, Масленников с сотрудниками [2] предложили фотометрический метод, основанный на измерении оптической плотности (при 410 ... 450 нм) раствора, обработанного в течение 30 мин водорастворимыми солями серебра. Предлагаемый метод позволяет определять до 0,02 % ЛСК (в пересчете на сухое вещество) с относительной статистической ошибкой менее 15 %.

Еще один фотометрический метод [6] основан на известной цветной реакции фенолов с раствором FeCl_3 [22], которую предложено проводить в присутствии H_2O_2 . Результаты определения ЛСК в щелоках от сульфитной варки, отобранных на различных стадиях процесса, по методу нитрозирования совпадают с полученными по методу автора.

Феррицианидный фотометрический метод определения концентрации сульфатного лигнина в щелоках и сточных водах основан на образовании окрашенного комплекса при взаимодействии с феррицианидом калия в слабощелочной среде [3]. Расчетная чувствительность метода 5 ... 7 мг/л.

На основании сравнения методов количественного определения ЛСК авторы [16] считают, что наиболее достоверным является ванилиновый метод [65].

Непостоянство коэффициентов экстинкции лигнинных веществ, присутствие в анализируемых растворах, кроме лигнинных, и других соединений в значительной мере усложняют определение лигнинных веществ. Это касается не только технологических растворов, но и природных вод. Поэтому предприняты попытки каким-то образом устранить эти трудности.

Использование методов матричной алгебры при анализе многокомпонентных систем в некоторых случаях позволяет определять содержание компонентов без их выделения, что уменьшает погрешность анализа. Один из них – метод Фирордта [12] – основан на решении системы линейных уравнений, связывающих концентрации компонентов смеси и оптические плотности растворов при использовании различных методов анализа. Метод Фирордта применим в том случае, если для определяемых веществ выполняется закон Ламберта–Бера–Бугера и получаемая система имеет решение.

Сточные воды целлюлозно-бумажных комбинатов представляют собой очень сложные многокомпонентные объекты. Поэтому применение фотометрических методов для определения концентрации лигнинных веществ в них требует предварительной оценки влияния на результаты анализа нелигнинных компонентов [34]. При сравнении методов Пирла–Бенсона, УФ-спектроскопии при 280 нм и феррицианидного были вычислены коэффициенты экстинкции для сульфатного лигнина, выделенного из производственных черных щелоков Соломбальского ЦБК, сухих веществ производственных сточных вод Архангельского гидролизного завода и хозяйственно-бытовых сточных вод г. Архангельска. Оказалось, что ни один из методов не является полностью селективным по отношению к сульфатному лигнину.

При прямом фотометрическом определении метод нитрозирования дает совершенно неудовлетворительные результаты, погрешность анализа достигает 250 %. УФ-спектроскопия при 280 нм и феррицианидный метод дают примерно одинаковые результаты, средняя абсолютная погрешность составляет примерно 8 ... 10 %.

Близок к методу Фирордта метод определения ЛСК и природного водорастворимого лигнина, основанный на измерении оптической плотности растворов при 280, 340 и 440 нм [10]. Поглощение при 340 и 440 нм авторы относят к гуминовым кислотам.

Таким образом, в силу объективных и практически неустраняемых причин не существует идеального метода определения лигнинных соединений как в твердых, так и жидких средах. Применяемые методы должны быть адаптированы к конкретным объектам анализа. Они предполагают использование усредненных образцов лигнинных соединений и подбор условий их определения по выбранной методике. Снизить влияние структурных факторов на результаты определения лигнинных веществ можно было бы при наличии способа деполимеризации лигнинов до низкомолекулярных соединений с определением структуры фенилпропановых единиц или их функциональных производных.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. А.с. 1366570 СССР, МКИ⁴ D21C 9/12, 3/18; G01N 27/46. Способ определения содержания лигнина в лигноцеллюлозном материале / В.А. Демин, А.П. Карманов, Е.У. Ипатова, В.Н. Сюткин // Открытия. Изобретения. – 1988. – № 2. – С. 104.
2. А.с. 493711 СССР, МКИ¹ G01N 21/24. Способ количественного определения лигносульфоновых кислот в живице / А.С. Масленников, Т.П. Табачкова, Т.В. Корнева, В.Д. Спирина // Открытия. Изобретения. – 1975. – № 44. – С. 105.
3. А.с. 580265 СССР, МКИ² D21C 3/02; G01J 3/00. Способ определения лигнина в растворах химической переработки целлюлозосодержащих материалов / Ю.Г. Хабаров, Е.В. Новожилов, Г.Ф. Прокшин, И.М. Боховкин // Открытия. Изобретения. – 1977. – № 42. – С. 72.
4. А.с. 636309 СССР, МКИ² D21C 7/12. Способ определения жесткости целлюлозы при сульфитной варке древесины / В.Г. Крунчак, А.Г. Родичев, В.П. Петров и др. // Открытия. Изобретения. – 1978. – № 45. – С. 101.
5. А.с. 732428 СССР, МКИ² D21C 7/12. Способ контроля варки сульфитной целлюлозы с заданной степенью делигнификации / К.Г. Боголицын, И.М. Боховкин, Г.Ф. Прокшин и др. // Открытия. Изобретения. – 1980. – № 17. – С. 126.
6. А.с. 742775 СССР, МКИ² G01N 21/24. Способ количественного определения лигносульфонатов в отработанных жидкостях сульфит-целлюлозного производства / Ю.Г. Хабаров, Е.В. Новожилов, Г.Ф. Прокшин, И.М. Боховкин // Открытия. Изобретения. – 1980. – № 23. – С. 214.
7. А.с. 819624 СССР, МКИ³ G01N 5/04. Способ количественного определения лигнина в древесном сырье / Л.Н. Чеснокова, Е.Д. Гельфанд // Открытия. Изобретения. – 1981. – № 13. – С. 178.

8. А.с. 848515 СССР, МКИ³ D21C 7/12. Способ определения степени делигнификации древесного остатка в процессе кислородно-щелочной варки целлюлозы / Э.И. Гермер, Ю.Г. Бутко, И.Д. Майорова // Открытия. Изобретения. – 1981. – № 27. – С. 86.

9. *Арзамасцев А.П., Яскина Д.С.* Ультрафиолетовые и инфракрасные спектры лекарственных веществ. – М.: Химия, 1975. – 151 с.

10. *Ауниный Э.А., Тупурейне А.Д.* Лигносulfонаты и природный водорастворимый лигнин в воде р. Лиелупе // Химия древесины. – 1975. – № 6. – С. 91–97.

11. *Беллами К.* Инфракрасные спектры сложных молекул. – М.: Изд-во иностр. лит., 1963. – 444 с.

12. *Берштейн И.Я., Каминский Ю.Л.* Спектрофотометрический анализ в органической химии. – Л.: Химия, 1975. – 232 с.

13. *Боголицын К.Г., Хабаров Ю.Г.* УФ-спектроскопия лигнина // Химия древесины. – 1985. – № 6. – С. 3–29.

14. *Браунс Ф.Е., Браунс Д.А.* Химия лигнина / Пер. с англ. под ред. М.И. Чудакова. – М.: Лесн. пром-сть, 1964. – 864 с.

15. *Вистлер Р.Л.* Методы исследования углеводов / Пер. с англ. В.А. Несмеянова. – М.: Химия, 1975. – 73 с.

16. *Ганин Г.И., Каплин В.Т.* Сравнение методов количественного определения лигносulfоновых кислот и их соединений в природных водах (обзор литературы) // Гидрохимические материалы. – 1984. – Т. ХС. – С. 89–100.

17. *Глазырина Л.С.* и др. Инфракрасные спектры продуктов поликонденсации фенола и формальдегида с участием древесины / Л.С. Глазырина, Н.М. Волошинская, Б.К. Красноселов, В.А. Котельников // Тр. УЛТИ. – 1966. – Вып. 19. – С. 166–179.

18. ГОСТ 11960–79. Полуфабрикаты волокнистые и сырье из однолетних растений для целлюлозно-бумажного производства. Метод определения содержания лигнина. – Введ. 01.01.81. – М.: Изд-во стандартов, 1980. – 4 с.

19. *Заликман П.И.* и др. Исследование методом ИК-спектроскопии изменения содержания лигнина в целлюлозе в процессе кислородно-щелочного облагораживания / П.И. Заликман, И.Ю. Левдик, Л.Г. Давидовская, Г.Л. Аким // Химия древесины. – 1984. – № 4. – С. 35–37.

20. *Зимницкая В.П., Никитин В.М.* УФ-спектроскопический контроль процесса сульфитной варки // Бум. пром-сть. – 1971. – № 11. – С. 26–27.

21. *Иванов М.А., Титкова Т.А., Кирюшина М.Ф.* Оптические свойства растворов лигнина, целлюлозы и ксилана в кадоксене в ультрафиолетовой области спектра // Тр. ВНИИБ. – 1969. – Вып. 55. – С. 4–10.

22. Идентификация органических соединений / Пер. с англ. – М.: Мир, 1983. – 704 с.

23. *Кирюшина М.Ф., Репило Е.Д., Чиркин Г.С.* Об устойчивости фенил-β-D-глюкопиранозидов в щелочных растворах гидразина и боргидрида натрия // Химия древесины. – 1977. – № 5. – С. 46–52.

24. *Комаров Ф.П.* Руководство к лабораторным работам по химии древесины и целлюлозы. – Л.: Гослестехиздат, 1934. – С. 57.

25. *Лейте В.* Определение органических загрязнений питьевой, природных и сточных вод. – М.: Химия, 1975. – 200 с.

26. Лигнины / Под ред. К.В. Сарканена, К.Х. Людвиг. – М.: Лесн. пром-сть, 1975. – 632 с.

27. *Накадзима К., Хатихама Й.* Использование *o*-фенолсульфоукислоты для определения содержания лигнина в древесине хвойных пород и небеленых целлюлозах // Коге кагаку дзасси, J., Chem. Japan Industr. Soc. – 1964. – Vol.67, N 5. – P. 838–842 (РЖХ, 1964, реферат 24С272).
28. *Наканиси К.* Инфракрасные спектры и строение органических соединений – М.: Мир, 1965. – 242 с.
29. *Попов И.Д.* Върху методиката за количествено определяне на лигнина // Изв. Ин-та Биол. Бълг. АН. – 1957. – Vol. 7. – P. 149–154.
30. *Резников В.М.* и др. Ультрафиолетовые спектры конденсированных лигнинов / В.М. Резников, Г.В. Свидерик, В.Л. Ледникова, Г.Д. Понуров // Журнал прикладной химии. – 1963. – Т. 36, № 6. – С. 1314–1322.
31. Унифицированные методы исследования качества воды. Ч.1. Методы химического анализа вод. – 3-е изд. – М., 1977. – 832 с.
32. *Фукс В.* Химия лигнина / Пер. А.С. Берилло, С.И. Богданова, В.А. Грабовского, М.Ф. Мартынова. – Л.: ОНТИ-Химтеорет, 1936. – 368 с.
33. *Хабаров Ю.Г., Камакина Н.Д., Мансимов А.Э.* Влияние катионов железа на определение концентрации лигносульфоновых кислот / АГТУ. – Архангельск, 1998. – 13 с. – Деп. в ВИНТИ 05.10.98, № 2929-В98.
34. *Хабаров Ю.Г., Пальмова С.Б.* Оценка влияния хозяйственных сточных вод и промстоков гидролизного завода на определение концентрации сульфатного лигнина / АЛТИ. – Архангельск, 1986. – 7 с. – Деп. в ОНИИТЭХИМ 31.07.86, № 943-ХП-86.
35. *Чудаков М.И.* Хромофоры компонентов древесины (обзор) // Химия древесины. – 1978. – № 2. – С. 3–16.
36. *Augustin H., Helmke D.* Eignung der UV-Absorptionsmessung von Sulfitaugen zur Aufschlusskontrolle. Teil 1. Einfluss von Nichtligninbestandteilen der Ablaugen // Papier (BRD). – 1975. – Bd. 29, N 9. – S. 398–404.
37. *Aulin-Erdtman G.* Ultraviolet spectroscopy of lignin and lignin derivatives // TAPPI. – 1949. – Vol. 32. – P. 160–166.
38. *Aulin-Erdtman G. et al.* Einige Überlegungen und Modellversuche zur Sulfittierung des Lignins / G. Aulin-Erdtman, K.J. Bjorkman, H. Erdtman, S.E. Hagglund // Svensk Papperstidn. – 1947. – Vol. 50, N 11B. – S. 81–86.
39. *Barnes C.A. et al.* A standardized Pearl-Benson or nitrosomethod recommended for estimation of spent sulfite waste liquor concentration in waters / C.A. Barnes, B.F. Hrutford, A. Livingston et al. // TAPPI. – 1963. – Vol. 46, N 6. – P. 347–351.
40. *Bereben S.A. et al.* Estimation of lignin in wood pulp by diffuse reflectance Fourier-transform infrared spectrometry / S.A. Bereben, J.P. Rademacher, L.O. Sell, D.B. Easty // TAPPI. – 1987. – Vol. 70, N 11. – P. 129–133.
41. *Bethge P.O., Gran G., Ohlsson K.-E.* Determination of lignin in chemical wood pulp // Svensk Papperstidn. – 1952. – Vol. 55, N 2. – P. 44–48.
42. *Bilikova A., Bilik V.* Specificke stanovenie ligninovyh latok vo vodach s kyselinou volframolybdatoforecnou // Vysk. Pr. Odboru Pap. a Celul. – 1973. – Vol. 18. – S. 54–56.
43. *Birkett M.D., Gambino M.J.T.* Estimation of kappa number with near-infrared spectroscopy// TAPPI. – 1989. – Vol. 72, N 9. – P. 193–197.
44. *Bjorquist K.J., Gustafsson S., Jorgensen L.* The removal of lignin and carbohydrates during bleaching of semichemical pulps // Pulp Paper Mag. Canada. – 1954. – Vol. 55, N 2. – P. 68–72.

45. *Bobler W.D., Poniatowaki S.E., Walkjnehew J.W.* Establishment of ultraviolet absorption analysis at 2050 Å as a viable indicator of delignification rate // TAPPI. – 1981. – Vol. 64, N 10. – P. 122–123.
46. *Brauns P.E.* The chemistry of lignin. – N.Y., 1952. – 536 с.
47. *Brimmer P.J.* Application of near-infrared spectroscopy for the analysis of pulp and paper // Pittsburgh Conf. And Expo. Anal. Chem. And Appl. Spectrsc., New York N.Y. Marsh 5-9, 1990: Abstr. Pap. – N. Y., 1990. – P. 442 (РЖХ, 1991, 2Г408).
48. *Browning B.L., Bublitz L.O.* The isolation of holocellulose from wood // TAPPI. – 1953. – Vol. 36, N 10. – P. 452–458.
49. *Budin D.* Karakteristika lignina v odvisnosti od postopka delignifikacije // Nova Proizv. – 1974. – Vol. 25, N 1–2. – P. 29–38.
50. *Chai X.S., Zhu J.Y.* Rapid and direct pulp Kappa number determination using spectrophotometry // J. Pulp and Pap. Sci. – 1999. – Vol. 25, N 11. – P. 387–395.
51. *Clark I.T.* Determination of lignin by hydrofluoric acid // TAPPI. – 1962. – Vol. 45, N4. – P. 310–314.
52. *Conca R.J., Gray J.P., Sloan T.H.* Verfahren zur Reaching der Instrinsic-Viskositat von Sulfit-Zellstoff (Pat. 2648896BRD) // Изобретения за рубежом. – 1977. – № 9.
53. *Cretu L., Gottesman B.* Determination continutului in lignina prin spectrofotometrie de absorbtie infrarosu // Cellul. Sihirtie. – 1970. – Vol. 19, N 5. – P. 165–169.
54. *Erdtman H.* Untersuchungen uber schwefelarme Ligninsulfonsauren // Svensk papperstidn. – 1945. – Vol. 48, N 2. – P. 75–81.
55. *Evtuguin D.V., Daniel A.I.D., Pascoal N.C.* Determination of hexenuronic acid and residual lignin in pulps by UV spectroscopy in cadoxen solutions // J. Pulp and Pap. Sci. – 2002. – Vol. 28, N 6. – P. 189–192.
56. *Fleury R.A., Rapson W.H.* The contribution of alpha-carbonyl compounds to the color of groundwood // Pulp and Paper Magazine of Canada. – 1969. – N 12. – P. 84–94.
57. *Gierer J., Norrstrom H., Stockman L.* Warum sind Holz und Zeilstoff gefarbt // Papier. – 1973. – Jg. 27, H.10. – S. 469–474.
58. *Groon I., Swan B.* A study of the lignin chromophoric groups in semichemical spruce bisulphite pulps // Svensk Papperstidn. – 1963. – Vol. 66, N 20. – P. 812–821.
59. *Haars A., Lohner S., Huttermann A.* Quantitative determination of lignosulfonates from sulfite spent liquors using precipitation with polyethyleneimine // Holzfor-schung. – 1981. – Bd.35, H. 2. – S. 59–65.
60. *Heitnev G., Bolker H.I., Jones H.G.* How chromophores are generated by alkaline treatment of wood // Pulp and Pap. Can. – 1975. – Vol. 76, N 8. – P. 80–84.
61. *Henley D.* The Cellulose solvent cadoxen, a preparation and a viskosimetric relationship with cupriethyldiamine // Svensk Papperstidn. – 1960. – Vol. 63, N 5. – P. 143–146.
62. *Henriksen A., Kesler R.B.* The Nu-number, a measure of lignin in pulp // TAPPI. – 1970. – Vol. 53, N 6. – P. 1131–1140.
63. *Herzog R.O., Hillmer A.* Das ultraviolette Absorptionspectrum des Lignins. 1. // Chem. Ber. – 1927. – Jg. 60, N 2. – S. 365–366.
64. *Hisled J.A. at al.* Method and apparatus for chromatic control of pulping process / J.A. Hisled, W.A. Lawford, M.J. McLeod et al. (Pat. 3764463 USA) // Изобретения за рубежом. – 1973. – № 20.

65. *Hrutfjord B.F., Jone P.Y., McCarthy J.L.* Spent sulfite liquor. XIII. The vanillin method for estimation of concentration of spent sulfite liquor in waters // TAPPI. – 1970. – Vol. 53, N 9. – P. 1746–1749.
66. *Huhn W.* Quantitative Bestimmung von Calciumlignosulfonat in Flusswasser // Fortschr. Wasserchem. – 1964. – Bd.1. – S. 95–104.
67. *Ivancio A., Rudholm S.A.* Technical color reactions of lignin // Sc. Papp. – 1959. – Vol. 62, N 16. – P. 554–566.
68. *Jayme G., Pohl E.* Nachweis der Ligninsulfonsaurs in grosser Verdunnung (Abwasser von Sulfitzellstoff-Fabriken) // Das Papier. – 1967. – N 10A. – S. 645–653.
69. *Jayme G., Rohmann E.M.* Über die Anwendung der IR-Spektroskopie bei Zellstoff- und Papieruntersuchungen // Papier (BRD). – 1965. – Bd.19, N 10A. – S. 719–728.
70. *Jayme G., Torgensen H.F.* Topochemie der Delignifizierung beim Aufschluss von Fichtenholz nach dem Sulfit- und Sulfatverfahren. Teil 1: Ultraviolett-mikroskopische Untersuchungen an teilweise delignifiziertem Fichtenholz // Holzforschung. – 1967. – Bd. 21, H.4. – S. 110–116.
71. *Johnson D.B., Moore W.E., Zank L.C.* The spectrophotometric determination of lignin in small wood samples // TAPPI. – 1961. – Vol. 44, N 11. – P. 793–798.
72. *Jones E.J.* The ultraviolet absorption spectra of complex hydroxyaromatic compounds and derivatives, with particular reference to lignin // TAPPI. – 1949. – Vol. 32. – P. 311–315.
73. *Kaszynska J.* Oznaczanie malych ilosci w masach cellulozowych metoda spectrofotometryczna // Prz. Pap. – 1973. – Vol. 29, N 7. – P. 234–239.
74. *Kleinert T.N.* Abbau von Cellulose und verwandte Kohlenhydraten unter der Bedingungen des alkalischen Holzaufschlusses // Papier (BRD). – 1969. – Jg.23, N 3. – S. 135–139.
75. *Kleinert T.N.* UV-Absorption von Sauerhydrolysaten gebleichter Zellstoffe // Papier (BRD). – 1971. – Jg. 25, N 2. – S. 65–67.
76. *Kleinert T.N., Joyce C.S.* Short wavelength ultraviolet absorption of various lignins and related substances. 3. The flow-microcuvette for conditions measurement of lignin concentration in sulphite cooking liquors // Pulp and Paper Mag. Canada. – 1957. – Vol. 58, N 6. – P. 131–134.
77. *Kolboe S., Ellefsen O.* Infrared investigations of lignin. A discussion of some recent results // TAPPI. – 1962. – Vol. 45, N 2. – P. 163–166.
78. *Lea D.C.* On orienting study of the effect of the neutral sulphite semichemical cook on the heimicelluloses of aspenwood // TAPPI. – 1954. – Vol. 37, N 9. – P. 393–399.
79. *Li J., Gellerstedt G.* The contribution to kappa number from hexeneuronic acid groups in pulp xylan // Carbohydrate Research. – 1997. – Vol. 302. – P. 213–218.
80. *Loschbrandt F.* Kokeforsok med avlut. II. Bestemmeelser av «reat-lignin» i blekte masser // Norsk Skogind. – 1950. – Vol. 4. – P. 119–134.
81. *Marton J., Sparks H.E.* Determination of lignin in pulp and paper by infrared multiple internal reflectance // TAPPI. – 1967. – Vol. 50, N 7. – P. 363–368.
82. *Meshitsuka G., Nakano J.* Effect of metal ion on color lignosulfonate and thiolignin // TAPPI. – 1973. – Vol. 56, N 7. – P. 105–108.
83. *Michell A.J.* Kappa number determination in kraft pulping by FTIR spectroscopic measurements on spent liquor // TAPPI. – 1990. – Vol. 4. – P. 235–236.
84. *Michell A.J., Watson A.J., Higgins H.B.* An infrared spectroscopic studies of delignification of eucalyptus regnans // TAPPI. – 1965. – Vol. 48, N 9. – P. 520–532.

85. *Musha Y., Goring D.A.I.* Cell dimension of cross sections of various hardwood species // Post-Graduate Res. Lab. Rep. – 1974. – Vol. 64. – P. 22.
86. *Nakamura T., Kitaura S.* Lignin color reactions // Industr. and Engng. Chem. – 1957. – Vol. 49, N 9. – P. 1388.
87. *Nyok-Saihon D., Glasser W.* On possible chromophoric structures in wood and pulps – a survey of the present state of knowledge // Polym.-Plast. Technol. and Eng. – 1979. – Vol. 12, N 2. – P. 159–179.
88. *Patterson R.F.* et al. Spectrophotometric determination of lignin in sulfite cooking liquor / R.F. Patterson, J.L. Keays, J.S. Hart et al. // Pulp and Paper Mag. Canada. – 1951. – Vol. 52, N 12. – P. 105–111.
89. *Pearl I.A., Benson H.K.* A Nitrosolignin Colorimetric Test for Sulfite Waste Liquor in Sea Water // Paper Trade J. – 1940. – Vol. 111. – P. 235–236.
90. *Procter A.R., Yean W.Q., Goring D.A.I.* The topochemistry of delignification in kraft and sulphite pulping of spruce wood // Pulp and Paper Magazine of Canada. – 1967. – Vol. 68, N 10. – P. T445–T460.
91. *Rice F.A.H., Fishbein L.J.* Spectrophotometric studies on the action of sulfuric acid on reducing sugars and isolation and identification of the ethersoluble substances produced from pentoses under acid conditions // J. Amer. Chem. Soc. – 1956. – Vol. 78, N 5. – P. 1005–1009.
92. *Richtzenhain H., Dryselius E.* Zur Frage der Existenz von saurelöslichem Lignin // Svensk Papperstidn. – 1953. – Vol. 56, N 9. – P. 324–327.
93. *Roffael E., Schaller K.* Beitrag zur quantitative Bestimmung von Ligninsulfonsäure in grosser Verdünnung // Wochenbl. Papierfabr. – 1972. – Bd. 100, N 11–12. – S. 417–418.
94. *Sarcanen K.V., Chang H.-M., Allan G.G.* Species variation in lignin. III. Hardwood lignins // TAPPI. – 1967. – Vol. 50, N 12. – P. 587–590.
95. *Saucedo V.M., Krishnagopalan G.A.* Application of In-Situ Near Infrared Analysis for the Measurement of Cooking Liquor Components During Kraft Pulping // Journal of Pulp and Paper Science. – 2000. – Vol. 26, N 1. – P. 25–30.
96. *Schadenbock W., Prey V.* Eine neue quantitative Ligninbestimmung mit Hilfe der UV-spectrophotometrie // Papier (BRD). – 1972. – Bd. 26, N 3. – S. 116–118.
97. *Schonning A.G., Johanson G.* Absorptiometric determination of acid-soluble lignin in semi-chemical bisulfite pulps and in some woods and plants // Svensk Papperstidn. – 1965. – Vol. 68, N 18. – P. 607–613.
98. *Schonning A.G., Johansson G.* The ultraviolet absorption of sulfite waste cooking liquor // Svensk Papperstidn. – 1959. – Vol. 62. – S. 646–652.
99. *Schultz T.P., Glasser W.G.* Quantitative structural analysis of lignin by Diffuse Reflectance Fourier Transform Infrared Spectrometry // Holzforschung. – 1986. – Vol. 40. – P. 37–44.
100. *Schultz T.P., Templeton M.C., McGinnis G.D.* Rapid determination of lignocellulose by Diffuse Reflectance Fourier Transform Infrared Spectrometry // Anal. Chem. – 1985. – Vol. 57. – P. 2867–2869.
101. *Senzyu R.* Untersuchungen über Lignin und Zellstoff. II. Eine neue Bestimmungsmethode des Lignin und Zellstoffen durch Kolloidtitration // Bull. Chem. Soc. Japan. – 1953. – Vol. 26, N 3. – P. 148–153.
102. *Sjostrom E., Enstrom B.* Spectrophotometric determination of the residual lignin in pulp after dissolution in cadoxen // Svensk Papperstidn. – 1966. – Vol. 69, N 15. – P. 469–476.

103. *Sjostrom E., Haglund P.* Spectrophotometric determination of the dissolution of lignin during sulfite cooking // TAPPI. – 1964. – Vol. 47, N 5. – P. 286–291.

104. *Swan B.* Isolation of acidsoluble lignin from the Klason lignin determination // Svensk Papperstidn. – 1965. – Vol. 68, N 22. – P. 791–795.

105. *Trojanowski J., Leonowicz A.* Plosciowe oznaczanie ligniny Bjorkmana w roztworze przy pomocy reakcji z floroglucyna // Ann. Univ. M. Curie-Sklodowska. – 1962. – Vol. 17. – P. 121–126.

106. *Vodnansky J., Slabina M., Scheider B.* Investigation of the changes in composition and structure of cellulose and wood by infrared spectroscopy // Collect. Szechosl. Chem. Communs. – 1963. – Vol. 28, N 12. – P. 3245–3256.

107. *Wegener G., Przyklenk M., Fengel D.* Hexafluoropropanol as valuable solvent for lignin in UV and IR spectroscopy // Holzforschung. – 1983. – Bd. 37, N 6. – S. 303–307.

108. *Williams D.J.* The application of the UV-absorption characteristic of lignin to the control of pulp uniformity // Appita. – 1968. – Vol. 22, N 2. – P.46–52.

109. *Yoshira Kozutoshi et al.* Лигнин Класона. Новая методика количественного определения лигнина / Kozutoshi Yoshira, Takeshi Kobayashi, Toshiro Fujii, Isao Akamatsu // Камипа гикеси. – 1984. – Vol. 38, N 4. – P. 466–475 (РЖХ, 1985, реферат 2П10).

Архангельский государственный
технический университет

Поступила 25.02.04

Yu.G. Khabarov

Methods of Lignin Determination

Data on methods of determining lignins both in lignocellulose materials and water solutions are provided.
