

Brussell-Luxembourg, 1994. - P. 1040 - 1043. [32]. Lignin activated carbons / G. Dobele, N. Bogdanovich, G. Telysheva, T. Osadshaya // 7th European conference on biomass for energy and environment, Agriculture and industry, Florence, 5-9 oct., 1992. - P. 1488. [33]. New carbon sorbent for environment protection / G. Dobele, N. Bogdanovich, G. Telysheva, T. Osadshaya // 11th Intern. congress of chemical engineering, chemical equipment design and automation, CHISA-93. - 1993. - P. 1059.

УДК 543.544:547.992.3

О. М. СОКОЛОВ, Д. Г. ЧУХЧИН, Л. В. МАЙЕР



Соколов Олег Михайлович родился в 1936 г., окончил в 1960 г. Ленинградский технологический институт ЦБП, доктор химических наук, профессор, ректор, заведующий кафедрой биотехнологии Архангельского государственного технического университета, академик Международной инженерной академии наук, РИАН, Академии проблем качества РФ. Имеет более 170 научных трудов в области исследования процессов сульфатной варки, изучения свойств и применения технических лигнинов.

ВЫСОКОЭФФЕКТИВНАЯ ЖИДКОСТНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ ЛИГНИНОВ

Разработана методика проведения анализа молекулярно-массового распределения лигнинов методом ВЭЖХ и программное обеспечение для обработки экспериментальных хроматограмм.

The procedure of carrying out the analysis on molecular weight distribution of lignins has been developed by the method of HPLC, as well as the software for processing the experimental chromatograms.

Молекулярно-массовые свойства лигнинов анализируют методами эксклюзионной хроматографии свободного протекания (ГПХ) и высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ),

отличающимися (при едином механизме разделения) аппаратурным исполнением, сорбентами и требованиями к растворителям. Преимуществами традиционной ГПХ являются высокая селективность, простота и доступность реагентов и оборудования [2]. Как указывается в работе [11], только на используемых в ГПХ сефадексах нет необходимости вводить в элюент низкомолекулярные электролиты (НМЭ), поскольку отсутствует резкое изменение формы хроматограмм и удерживаемого объема при добавлении в элюент НМЭ. На сефадексе G-50 получены воспроизводимые результаты, причем диапазон определяемых молекулярных масс (ММ) вполне достаточен для лигнинов, тогда как использование сферонов марок P100 и P1000 предполагает обязательное введение НМЭ [6, 10].

При определении ММ и молекулярно-массового распределения (ММР) лигнинов методами хроматографии необходимо экспериментально обосновать минимальную концентрацию НМЭ и доказать полноту подавления полиэлектролитных эффектов, так как введение большого количества НМЭ в элюент может значительно ухудшить его качество и привести к трудно учитываемым эффектам, искажающим хроматограмму [1].

ВЭЖХ, являясь точным количественным методом, позволяет выделить из сложной смеси чистые вещества и находит применение в химии, нефтехимии, биологии, биотехнологии, медицине, пищевой промышленности, фармакологии и др. [3, 5, 7–9, 12].

Для проведения эксклюзионной хроматографии, необходимо оптимизировать условия проведения экспериментов по получению молекулярно-массовой характеристики лигнинов, включая математическую обработку хроматограмм.

Для ВЭЖХ лигнинов мы использовали отечественные приборы серии «Милихром», колонку размерами 320 × 2 мм, изготовленную фирмой «Полисеп», и G-гель (размером частиц 20 мкм). Гель – жесткий, выдерживает при работе давление до 50 МПа, по форме и размерам частицы этого геля практически однородны. Эффективность хроматографической колонки, упакованной гелем, составила 2700 теоретических тарелок [13] (для сравнения эффективность колонок свободного протекания, упакованных мягкими гелями, не превышает 1000 [11]). Детектирование выходящего из колонки элюента и запись хроматограмм на регистрирующем приборе (самописец, ЭВМ) осуществляются непрерывно. Продолжительность анализа составляет несколько минут; ошибка определения параметров удерживания – менее 0,5 %.

Из растворителей, отвечающих требованиям проведения ВЭЖХ (ацетонитрил, метанол, диметилформамид, тетрагидрофуран и др.), был выбран диметилформамид, являющийся хорошим растворителем для большинства препаратов лигнинов [6, 10, 12] и имеющий вязкость в 4 раза ниже, чем у диметилсульфоксида, применяемого в ГПХ [4].

Разделение полидисперсного образца по ММ обеспечивается элюентом следующего состава: ДМФА + 5 % ледяной уксусной кислоты + 1 % LiCl (этим достигается подавление адсорбционных и полиэлектролитных эффектов).

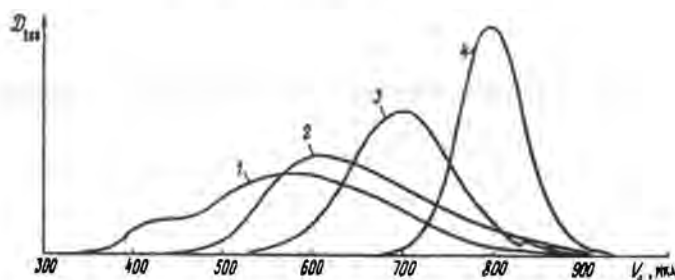
Предварительно исследовано влияние условий проведения хроматографирования (температура, скорость подачи элюента, концентрация лигнина в пробе) на объем выхода вещества из колонки V_R (удерживаемый объем). В качестве оптимальных выбраны следующие условия: скорость подачи 50 мкл/мин, концентрация 0,1 % (изменение температуры от 15 до 70 °С незначительно влияет на процесс).

Обычно связь V_R и ММ принято выражать калибровочной кривой, полученной с помощью полистирольных стандартов, что при анализе лигнинных образцов некорректно вследствие различной химической природы и конформационных характеристик макромолекул.

Для калибровки используемой нами хроматографической системы применяли фракции технических лигнинов от препаративного фракционирования, охарактеризованные по ММ методом аналитического центрифугирования. Границы фракционирования определяли пропусканием смеси ванилина (ММ = 142) и технических лигносульфонатов (ММ = 119 000). Как видно из хроматограмм (см. рисунок), в выбранных условиях осуществляется разделение по ММ, все образцы выходят в пределах фракционирования. Погрешность определения ММ образцов модифицированных лигносульфонатов по данным авторов составляет 5 % (см. с. 94–101).

Разработанное нами программное обеспечение позволяет корректировать границы фракционирования, вычитать фон, определять коэффициент распределения K_d , рассчитывать ММ и ММР, коэффициенты уравнений, выражающих зависимости $K_d = f(\text{ММ})$. Из известных по литературным данным [11] зависимостей наиболее приемлемой для метода ВЭЖХ оказалась логарифмическая:

$$K_d = A - b \lg \text{ММ}.$$



Хроматограммы модифицированных лигносульфонатов (1, 2), сульфатного хвойного лигнина (3) и ванилина (4)

Образец	A	b	σ
Сульфатный лигнин:			
лиственный	1,8457	0,3187	1724
хвойный	1,4899	0,2838	1012
Лигносulfонаты технические	1,8839	0,3134	1050
Диоксанлигнин березы	1,5534	0,2658	2983

Примечание. σ – среднее квадратичное отклонение экспериментально полученных ММ от рассчитанных.

Программа дает возможность калибровать колонки по всем типам средних ММ (M_n , M_w , M_z , M_S , M_η , M_D , $M_{S\eta}$, $M_{D\eta}$, $M_{SD} = M_{ww}$) и впоследствии рассчитывать любые типы средних ММ.

Коэффициенты A и b для различных образцов технических лигнинов представлены в таблице.

Таким образом метод ВЭЖХ позволяет получать достоверные результаты для характеристики молекулярно-массового состава технических лигнинов. Разработанное нами программное обеспечение дает возможность исключить влияние приборного уширения на калибровочную функцию и калибровать хроматографическую систему по полидисперсным фракциям лигнинов с молекулярными массами, определенными различными методами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Гель-проникающая хроматография (сборник статей). - Черноголовка, 1974. - 158 с. [2]. Детерман Г.Н. Гель-хроматография. - М.: Мир, 1970. - 210 с. [3]. Иванов А.К. Оценка молекулярно-массовой и композиционной неоднородности препаратов ЛУК и остаточных лигнинов методами ЭЖХ и ЯМР-спектроскопии: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. - Рига, 1990. - 16 с. [4]. Лабораторное руководство по хроматографическим и смежным методам: Пер. с англ. / Под ред. О. Микеша. - М.: Мир, 1982. - Ч. I. - 381 с. [5]. Медведева С.А., Хуторинский В.А. Анализ ароматических метаболитов – продуктов биодеструкции лигнина и моделирующих его соединений с использованием ВЭЖХ // Химия древесины. - 1990. - № 3. - С. 72 - 75. [6]. Полиэлектролитные эффекты в эксклюзионной хроматографии лигнинов, ЛУК и полисахаридов. 2. Эксклюзионная жидкостная хроматография лигнинов и ЛУК в N,N'-диметилформамиде и ДМСО / А.Е. Русаков, М.А. Лазарева, П.П. Нефедов и др. // Химия древесины. - 1982. - № 5. - С. 89 - 95. [7]. Полиэлектролитные эффекты при анализе фракций эфирорастворимых веществ сульфатных щелоков методом гель-проникающей хроматографии / А.В. Пранович, Т.И. Прохорчук, С.Б. Ардашников, А.И. Киприанов // Химия древесины. - 1985. - № 5. - С. 55 - 57. [8]. Пранович А.В., Прохорчук Т.И., Седых В.И. Разделение фенолсодержащих фракций черных сульфатных щелоков методом колоночной хроматографии // Химия древесины. - 1986. - № 1. - С. 53 - 57.