

超声波处理在硫酸法测定汉麻木质素含量中的应用

李 贝, 刘 柳, 向叶平, 张瑞云, 俞建勇

(东华大学, 上海 201620)

摘要: 由于大麻木质素结构不均匀且复杂紧密, 采用硫酸法测定木质素含量时, 很难完全水解纤维素以及半纤维素, 导致大麻木质素含量测定结果不稳定。利用超声波处理大麻原麻, 使大麻木质素物理结构得到开松, 达到大麻结构的均匀化目的, 再结合硫酸法测定大麻原麻木质素含量。主要探究了不同的硫酸浓度、水解时间以及超声波处理时间对大麻原麻木质素含量的影响, 并确定测定大麻木质素含量的最佳条件为: 超声波处理 15 min, 硫酸质量分数 72%, 硫酸水解时间 12 h。采用此方法测得大麻木质素含量相对标准偏差平均值为 0.25%, 结果稳定精准度高, 为大麻木质素定量分析方法标准的建立提供了方向。

关键词: 汉麻; 原麻; 超声波; 木质素; 定量分析; 硫酸

中图分类号: TS127

文献标识码: B

文章编号: 1001-2044(2018)04-0050-03

Application of ultrasonic treatment in determining lignin in raw hemp with sulfuric acid liquid

LI Bei, LIU Liu, XIANG Yeping, ZHANG Ruiyun, YU Jianyong

(Donghua University, Shanghai 201620, China)

Abstract: As the Inhomogeneity and complexity of lignin in raw hemp structure, it is hard to determine lignin of raw hemp with sulfuric acid liquid which can dissolve the cellulose and hemicellulose completely. The determination results are not stable. The ultrasonic treatment is used to treat hemp and raw bast to break the tough structure of lignin in raw hemp to obtain evenness of hemp structure. Then the sulfuric acid method is used to determine lignin in raw hemp. The effects of sulfuric acid concentration, hydrolysis time and processing time of ultrasonic on lignin content from raw hemp are studied. The optimum process of determining lignin in raw hemp is: ultrasonic treatment for 15 min, hydrolysis for 12 h with 72% of sulfuric acid. This method has a relative standard deviation of 0.25%, which means the results are accurate and stable in determining lignin in raw hemp. It provides directions to establish method standard for quantitative analysis of lignin content in raw hemp.

Key words: hemp; raw bast; ultrasonic wave; lignin; quantitative analysis; sulfuric acid

DOI:10.16549/j.cnki.issn.1001-2044.2018.04.015

木质素是存在于纤维素纤维中的一种芳香族高分子化合物, 是细胞壁的重要组成成分之一, 具有增强细胞壁以及黏合纤维的作用, 是影响大麻纤维加工开发及使用的重要成分^[1]。在大麻脱胶过程中, 尽可能多地去除木质素, 有助于提升纤维后续的可纺性, 以及纺织产品的弹性、色泽及强度^[2]。因此, 木质素含量的检测是麻类纤维品质评定不可或缺的重要指标。

大麻织物具有挺括滑爽、通风透气、抗霉防蛀、防静电、易洗快干等优点。在众多麻类纺织品中, 大麻纺织品是欧盟和美国不设限的产品^[3]。然而, 目前大麻化学成分的测定一直沿用 GB 5889—1986《苧麻化学成分定量分析方法》, 没有相应的大麻化学成分定量分析的标准, 并且 GB 5889—1986《苧麻化学成分定量分析方法》测定大麻化学成分的操作过程复杂, 测定结果不稳定。特别是木质素含量测定上波动性很大, 结果不稳定。因此, 探讨适合定量分析大麻化学成

分的方法对准确评价纤维品质、纺纱加工以及新产品开发均具有重要意义^[4]。

本文根据大麻纤维木质素结构复杂且紧密的特点, 提出一种经过超声波处理后利用硫酸法测定大麻木质素含量的方法, 为大麻化学成分定量分析方法标准的制定提供参考。

1 试验

1.1 试验材料及试剂

黑龙江成熟的大麻原麻纤维, 苯(AR)、无水乙醇(AR)、氯化钡(AR)、质量分数 98% 的浓硫酸(AR)、去离子水。

1.2 试验仪器

天平(感度 0.0001 g)、电热恒温鼓风干燥箱、干燥器、加热板、三相可变频超声清洗仪、定性滤纸、具塞三角烧瓶、砂芯漏斗。

1.3 试验方法

从麻样中随机选取 4~6 个点, 称取 10 g 的原麻, 按照 GB 5889—1986《苧麻化学成分定量分析方法》去除脂蜡质。将去除脂蜡质后的麻样风干后放入 45 kHz

收稿日期: 2017-07-26

作者简介: 李贝(1992—), 男, 在读硕士研究生, 主要从事大麻生化脱胶技术的研究。

通信作者: 张瑞云。E-mail: ryzhang@dhu.edu.cn。

100 W 的超声波清洗仪中处理,然后放入电热恒温鼓风干燥箱内烘干 3 h。

将上述经过超声波处理烘干的麻样,随机选取 4~6 个点,称取 5 g 的样品剪碎(长度在 5 mm 以下)。称取每个质量约 1 g 的试样,共 3 个,分别放入已知质量的有塞三角烧瓶中,烘至恒重后取出迅速放入干燥器中冷却,称重。之后缓缓加入 30 mL 72% 的浓硫酸溶液。在 8℃~15℃ 下放置 12 h,然后移至三角烧瓶中,用蒸馏水稀释至 300 mL,装好球型冷凝管煮沸 1 h,冷却,用已知质量的玻璃砂芯漏斗反复抽滤、洗涤,直至滤液中不含硫酸根离子为止(用 10% 氯化钡溶液检验)。取下玻璃砂芯漏斗烘至恒重后取出,迅速放入干燥器中冷却,称重并记录^[5]。

按照 GB 5889—1986《苧麻化学成分定量分析方法》,木质素含量 w 的计算方法见式(1):

$$w = \frac{G'' - G'}{G_0'' - G_0'} \times 100\% \quad (1)$$

式中: w ——试样木质素含量,%;

G'' ——试样的木质素与玻璃砂芯漏斗总干重,g;

G' ——玻璃砂芯漏斗干重,g;

G_0'' ——试样与有塞三角烧瓶总干重,g;

G_0' ——有塞三角烧瓶干重,g

2 结果与讨论

根据 GB 5889—1986,苧麻纤维采用质量分数为 72% 的浓硫酸水解 24 h,使得苧麻纤维内的纤维素以及半纤维素水解成葡萄糖等单糖小分子溶解于溶液中,通过砂芯漏斗抽滤得到剩余硫化木质素,并计算得出苧麻木质素含量。大麻纤维的木质素含量约为苧麻纤维的 7 倍左右,且其木质素物理结构更加复杂^[6]。因此在测定化学成分时,不能完全沿用 GB 5889—1986《苧麻化学成分定量分析方法》中的测试方法进行测定。

2.1 硫酸质量分数对木质素含量的影响

本文采用 3 种不同质量分数(64%、72%、80%)的浓硫酸测定木质素含量,测得木质素含量见图 1。可以看出,当硫酸质量分数为 72% 时,大麻木质素含量最低,说明大麻纤维素以及半纤维素在硫酸作用下水解成葡萄糖等单糖小分子,剩余成分即为硫化木质素^[7]。而当硫酸质量分数过大时,木质素含量逐渐增大,这是由于大麻纤维中的纤维素以及半纤维素被过浓的硫酸碳化混入木质素中,导致木质素含量的测定

值偏大;而硫酸质量分数过小时,木质素含量也偏大,主要是因为硫酸浓度过稀,导致大麻纤维素和半纤维素水解不完全,生成部分多糖混入木质素中,使得木质素含量的测定值偏大。

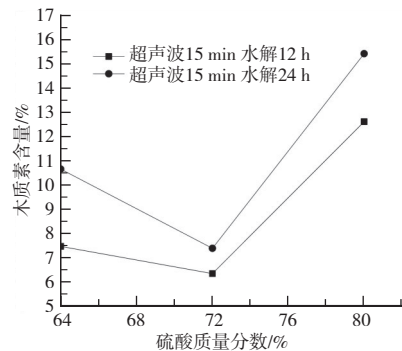


图1 硫酸质量分数对木质素含量测定的影响

2.2 硫酸水解时间对木质素含量测定的影响

大麻原麻经过超声波处理,部分胶质由于空化作用而被分解,木质素结构也被开松破坏,使得大麻木质素结构变得均匀,硫酸能够更好地与纤维素以及半纤维素发生水解反应。因此设定不同的 72% 硫酸水解时间梯度(6、12、18、24、36 h)测定超声波处理 15 min 对木质素含量的影响。测得木质素的含量见图 2。

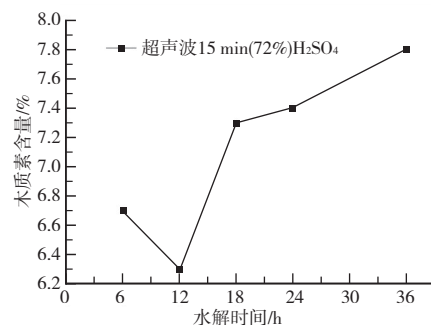


图2 水解时间对木质素含量测定的影响

从图 2 可以看出,经过超声波处理后的大麻木质素含量由于水解时间不同而有较大的变化。当水解 12 h 时,大麻原麻内的纤维素以及半纤维素水解较完全。当水解时间低于 12 h 时,由于水解反应不充分,部分纤维素以及半纤维素未完全水解,混杂在木质素当中,导致大麻木质素含量偏大;当水解时间超过 18 h 后,由于水解生成的葡萄糖分子发生回聚作用,生成其他多糖等大分子成分混杂在木质素中,导致木质素含量偏大^[8]。随着反应时间的增加,水解反应的回聚作用越大,测量值与反应时间几乎呈线性增长。因此,大麻原麻在超声波处理后,用 72% 硫酸水解 12 h 较合适。

2.3 超声波处理时间对木质素含量测定的影响

由于超声波的空化作用对麻类作物的胶质成分有很好的分解作用,因此常用于麻纤维的脱胶处理。据文献记载,超声波处理对大麻残胶率有影响,且对大麻木质素物理结构有一定破坏,而对木质素含量无明显影响。因此,选用最低超声波频率处理大麻原麻,尽可能减少对木质素含量测定的影响。本文采用 45 kHz 100 W 超声波对去除脂蜡质后的大麻原麻进行不同处理时间(15、30 min)试验,试验结果为:残胶率 34.57%、30.05%;木质素含量 6.41%、6.45%。其中:残胶率测定采用一煮法,NaOH 质量浓度 14 g/L,常压,温度 100℃,时间 2.5 h;木质素含量按照 72% 硫酸水解 12 h 进行测定。

从试验结果可以看出,当超声波处理时间从 15 min 增加到 30 min 后,大麻残胶率由原来的 34.57% 下降到 30.05%,而大麻木质素含量并没有太大变化。由此证明超声波处理的空化作用对大麻的果胶等物质有分解作用,使大麻残胶率下降;而超声波处理对大麻木质素物理结构上的破坏,使得木质素结构更均匀,且对含量不会造成影响。因此,超声波处理 15 min 即可达到处理效果。

2.4 大麻木质素含量测定精准度分析

按照 GB 5889—1986《苧麻化学成分定量分析方法》标准,将大麻原麻经过超声波处理 15 min 后用 72% 硫酸水解 12 h,进行木质素含量测定结果的精准度分析。按照不同方法,分别选取 3 个样品代表 3 个不同水平,进行精准度测定。在最佳试验条件下,每个样品重复测定 6 次,并计算标准偏差(SD)及相对标准偏差(RSD),结果见表 1。

表 1 大麻木质素含量不同试验方法精准度分析对照表

重复次数	GB 5889—1986 苧麻化学成分分析方法			超声波处理硫酸法		
	水平 1	水平 2	水平 3	水平 1	水平 2	水平 3
1	0.130 456	0.114 028	0.185 021	0.067 553	0.064 571	0.065 322
2	0.192 127	0.122 745	0.132 885	0.063 118	0.064 351	0.063 583
3	0.202 742	0.059 140	0.109 952	0.061 158	0.063 458	0.061 254
4	0.142 536	0.115 689	0.140 085	0.062 460	0.062 875	0.062 330
5	0.131 740	0.199 664	0.185 423	0.061 818	0.065 193	0.061 856
6	0.061 654	0.130 523	0.163 848	0.065 245	0.064 125	0.063 557
平均值	0.143 544	0.123 633	0.152 869	0.063 559	0.064 096	0.062 984
SD	0.046 336	0.045 039	0.030 393	0.002 408	0.000 824	0.001 473
RSD	0.322 801	0.364 295	0.198 818	0.037 886	0.012 850	0.023 385

由表 1 可见,按照 GB 5889—1986《苧麻化学成分

定量分析方法》测得 3 组大麻原麻样品木质素含量的波动性十分大,精准度不够,用此方法测得的木质素含量平均值为 14.00%,标准偏差平均值为 4.06%,相对标准偏差平均值为 29.53%。而按照超声波处理后的硫酸法,测得 3 组大麻原麻样品木质素含量波动很小,测量值稳定性高,更加精准。用此方法测得的木质素含量的平均值为 6.35%,标准偏差平均值为 0.15%,相对标准偏差平均值为 0.25%。比较发现:经过超声波处理后利用硫酸法测得的木质素含量更加稳定,精准度更高;且按照 GB 5889—1986《苧麻化学成分定量分析方法》测得的木质素含量明显高于经过超声波处理后硫酸法测得的木质素含量,说明 GB 5889—1986《苧麻化学成分定量分析方法》在大麻木质素含量测定上有误差,亟需建立新的大麻化学成分定量分析的方法标准。

3 结 语

(1) 大麻原麻经过超声波处理去除了部分胶质,同时木质素结构被破坏,使得硫酸能更充分地与大麻原麻内的纤维素以及半纤维发生水解反应。并且,经过超声波处理后的硫酸法与 GB 5889—1986《苧麻化学成分定量分析方法》相比,得到的木质素含量的相对标准偏差平均值为 0.25%,测量值更加稳定,结果更加精准。

(2) 对大麻原麻进行硫酸法水解的浓度、水解时间以及超声波处理时间的单因素试验,得出最佳的测试条件为:超声波处理 15 min,硫酸质量分数为 72%,水解时间为 12 h。



参考文献:

- [1] 温桂清,孙小寅,郝凤鸣.大麻生物酶——化学联合脱胶工艺研究[J].广西纺织科技,2001(4):8-10.
- [2] 高洁,汤烈贵.我国纤维素科学发展近况[J].纤维素科学与技术,1993(1):1-11.
- [3] 李春光,王彦秋,李宁,等.玉米秸秆纤维素提取及半纤维素与木质素脱除工艺探讨[J].中国农学通报,2011(1):199-202.
- [4] 陈育如,夏黎明,吴绵斌,等.植物纤维素原料预处理技术的研究进展[J].化工进展,1999(4):24-26.
- [5] 朱昆.大麻纤维的强力与其化学组分关系的研究[D].大连:大连工业大学,2010.
- [6] 王华清,陈文.大麻高温蒸煮脱胶工艺研究[J].现代纺织技术,2006(6):1-3.
- [7] 张军伟.木质纤维素酸水解研究[D].无锡:江南大学,2008.
- [8] 薛惠琴,杭怡琼,陈谊.稻草秸秆中木质素、纤维素测定方法的研讨[J].上海畜牧兽医通讯,2001(2):15.