

Laboratorní návody k chemickým analýzám dřeva



2024

Česká zemědělská univerzita v Praze



Fakulta lesnická
a dřevařská

Laboratorní návody k chemickým analýzám dřeva

Ing. Kateřina Hájková, Ph.D.

2024

PŘEDMLUVA

Dřevo je zcela nepostradatelným materiálem v mnoha oborech lidské činnosti, jako je stavebnictví, chemický či nábytkářský průmysl, doprava a mnohé další. V celosvětovém měřítku se stává dřevo deficitním materiálem, proto jsou hledány jak efektivnější způsoby pěstování a využití lesa, tak i efektivnější a komplexnější způsoby jeho průmyslového využití. Přechází se od extenzivního využití lesa k intenzivnímu a komplexnímu využití veškeré dřevní hmoty včetně kůry, zeleně a kořenů.

Jedním z velmi efektivních způsobů využití dřeva je jeho využití jako chemické suroviny. Při chemickém zpracování vedle klasických produktů jako buničina, dřevovina, pryskyřice a další organické látky, přichází v současné době v úvahu i jeho využití jako suroviny pro zdroje bílkovin, hlavně v zemích bojujících s nedostatkem potravin.

Předložené návody na laboratorní cvičení navazují na vysokoškolská skripta (Jurczykova a Kačík: Chemické zpracování dřeva; Chemie dřeva) a na přednášky z předmětů zabývajících se chemií dřeva. Cílem publikace je doplnit studentům teoretický základ o experimentální laboratorní část včetně ekologických aspektů. První část je věnována chemii dřeva a jednotlivým jeho složkám. Druhá část předkládá experimentální návody k zpracování dřeva chemickou cestou. V neposlední řadě jsou uvedeny i laboratorní úlohy na charakterizování provozní a odpadní vody odtékající z výrobních procesů.

Publikace je cíleně určena pro studenty Fakulty lesnické a dřevařské České zemědělské univerzity v Praze a je doporučena pro předměty Úvod do chemie pro dřevaře, Chemii dřeva a Chemické zpracování dřeva. Autorka děkuje spolupracovníkům z Katedry zpracování dřeva a biomateriálů, kteří vypomáhali se zlepšením tohoto skriptu. Upřímně děkuji zaměstnancům Oddělení dřeva, celulózy a papíru na Univerzitě Pardubice, kteří svými připomínkami upozornili na některé nepřesnosti v teoreticko-technologickém zpracování dřeva chemickou cestou.

OBSAH

1. část CHEMIE DŘEVA	6
1. Obecné vlastnosti dřeva	7
1.1 Příprava vzorku před analýzou	7
1.2 Stanovení vlhkosti a sušiny	7
2. Anorganické látky dřeva	9
2.1 Stanovení popela	9
2.2 Stanovení silikátů	10
2.3 Stanovení síranů	11
3. Organické látky dřeva	12
3.1 Extraktivní látky rozpustné v nepolárních rozpouštědlech	12
3.2 Extraktivní látky stanovené benzen-ethanolovou směsí	13
3.3 Extraktivní látky stanovené toluen-ethanolovou směsí	14
3.4 Extraktivní látky stanovené acetonem	15
3.5 Extraktivní látky stanovené ethanolem	15
3.6 Extraktivní látky stanovené studenou vodou	16
3.7 Extraktivní látky stanovené horkou vodou	16
3.8 Extraktivní látky stanovené 1% hydroxidem sodným	17
3.9 Třísloviny	18
3.10 Přírodní pryskyřice	19
3.11 Vosky	20
4. Celulóza	22
4.1 Celulóza podle Seiferta	22
4.2 Celulóza podle Crossa-Bevana	23
4.3 Celulóza podle Kürschner-Hoffera	25
4.4 Celulóza podle Kürschner-Popika	25
4.5 Stanovení rozpustnosti celulózy	26
4.6 Stanovení polymeračního stupně celulózy	27
5. Holocelulóza	32
5.1 Stanovení holocelulózy podle Wisea	32
5.2 Stanovení holocelulózy podle Klauditza	33
5.3 Stanovení holocelulózy chlorační metodou	33
5.4 Stanovení holocelulózy pomocí kyseliny peroctové	35
6. Hemicelulózy	36
6.1 Stanovení hemicelulóz	36
6.2 Pentózany	37
7. Lignin	39
7.1 Lignin podle Klasona	39
7.2 Lignin podle Komarova	41
7.3 Lignin podle Storch-Müllera	41
7.4 Lignin podle Jaymeho	42
2. část CHEMICKÉ ZPRACOVÁNÍ DŘEVA	43
8. Výroba papírenské vlákniny	44
8.1 Sulfátová várka	44
8.2 Dusičnано-alkalická várka	47
8.3 Natronová várka	48
8.4 Chemická várka pomocí kyseliny peroctové – Organosolv	51
8.5 Chemicko-mechanická várka	52

9. Rozbor výluhů	53
9.1 Stanovení celkové sušiny, popela a organické sušiny	53
9.1.1 Celková sušina	53
9.1.2 Obsah popela z celkové sušiny	53
9.1.3 Organická sušina z celkové sušiny	54
9.2 Analýza černého louhu	54
9.2.1 Hodnota pH	54
9.2.2 Hustota	54
9.2.3 Dynamická viskozita	55
9.2.4 Povrchové napětí	55
9.2.5 Koncentrace alkalického ligninu	56
9.3 Analýza bílého louhu	56
10. Stanovení vlastností papírenské vlákniny	58
10.1 Stanovení neprovarů	58
10.1.1 Stanovení hrubých neprovarů	58
10.1.2 Stanovení středních a jemných neprovarů	58
10.2 Stanovení celkového výtěžku	59
10.3 Stanovení obsahu zbytkového ligninu v buničině	60
10.3.1 Stanovení stupně provaření – Küngovo číslo	60
10.3.2 Stanovení stupně odvaření – Kappa číslo	61
10.4 Stanovení rheosedimentace papíroviny	63
11. Chemická analýza papírenské vlákniny	65
11.1 Stanovení vlhkosti a sušiny	65
11.2 Stanovení popela	66
11.3 Stanovení extraktivních látek	67
11.4 Stanovení celulózy podle Seiferta	68
11.5 Stanovení ligninu podle Klasona	68
11.6 Stanovení alfacelulózy	69
11.7 Stanovení průměrného polymeračního stupně	70
12. Všeobecné vlastnosti papíru	72
12.1 Stanovení plošné hmotnosti papíru	72
12.2 Stanovení tloušťky papíru	72
12.3 Stanovení objemové hmotnosti papíru	73
12.4 Stanovení objemu vzduchu v papíru	73
12.5 Určení barevnosti papíru	74
12.6 Stanovení nasákavosti papíru	75
13. Analýza odpadních vod	76
13.1 Stanovení konduktivity	76
13.2 Potenciometrické stanovení hodnoty pH	76
13.3 Stanovení rozpuštěných látek	77
13.4 Stanovení nerozpuštěných látek	78
13.5 Chemická spotřeba kyslíku	79
13.6 Manganistanové číslo	80
13.7 Biologická spotřeba kyslíku	81
Symboly	83
Literatura	88

1. ČÁST

CHEMIE DŘEVA

1 OBECNÉ VLASTNOSTI DŘEVA

1.1 PŘÍPRAVA VZORKU PŘED ANALÝZOU

Příprava vzorků dřeva či jednoleté rostliny je uskutečněna podle norem Tappi T 257 cm-02 [1], T 11 wd-76 [2], T 257 sp-14 [3] a T 12 wd-82 [4]. Nejprve je vzorek dřeva upraven na štěrky, rozměr a tvar štěrky se odvíjí podle rozměrů a tvarů použité suroviny. Nejčastěji jsou pro dezintegraci použity štěrky 20 až 40 mm dlouhé a široké, přitom jejich tloušťka by neměla přesáhnout 8 mm [5]. Pokud budou použity menší rozměry štěpek, tak je možné, že budou ovlivněny fyzikální vlastnosti dřeva [6].

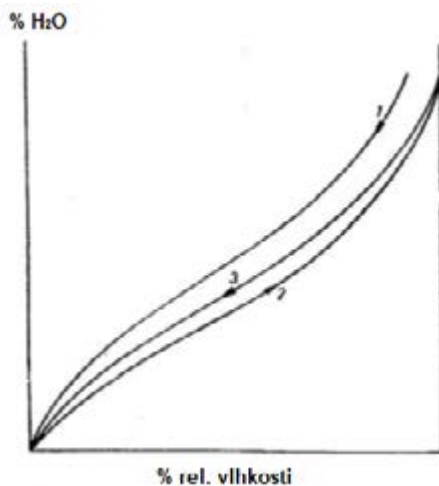
K mletí vzorku u dřeva pro chemické analýzy je použit laboratorní kulový mlýn. Aby nedocházelo k ulpívání vzdušně suchého vzorku dřeva na vnitřních stěnách a na povrchu mlecích tělísek, je dobré vzorky před mletím ponechat v sušárně při teplotě nepřesahující 60 °C po dobu 4 hodin, aby nedocházelo k znehodnocení vzorku [7].

Jednotlivé umleté šarže jsou smíchány a roztříděny pomocí dvou sít. První síto je hrubé, je plechové se čtvercovými otvory se stranou oka cca 3,15 mm. Druhé síto je jemné, tvoří ho drátěná tkaná síť se čtvercovými otvory o straně oka 0,5 mm. Pod jemným sítem je umístěna mísa na propad. K chemické analýze použit vzorek dřeva, který nám propadne sítem s otvory 3,15 mm, ale ulpí na jemném sítu s otvory 0,5 mm, propad pod sítem tvoří dřevní prach, který lze využít například pro diferenciální skenovací kalorimetrii.

1.2 STANOVENÍ VLHKOSTI A SUŠINY

Důležitým parametrem při výrobě štěpek je vlhkost materiálu. Zvýšená vlhkost materiálu snižuje spotřebu energie při sekání, ale narůstající vlhkost dřeva do cca 50 % zlepšuje frakční složení [6].

Dřevo i další suroviny rostlinného původu jsou hygroscopické látky, které ve vlhkém prostředí vlhkost přijímají, a naopak v suchém prostředí se jí zbavují. Se schopností přijmout vlhkost souvisí i rychlost dosažení rovnovážného stavu.



Obrázek 1 Průběh hysterezních smyček (1–původní vlhká surovina, 2–absorpce, 3–desorpce po prvním sušení) [8]

Průběh přijímání vlhkosti v závislosti na relativní vlhkosti prostředí znázorňuje sorpční izoterma zobrazena na Obrázku 1. Sorpční izoterma má dvě větve, z nichž jedna odpovídá ztrátě vlhkosti a druhá přijímání vlhkosti a společně tvoří hysterezní smyčku.

Proto před každou chemickou analýzou je nutné stanovit vlhkost ve vzorku. Při tomto stanovení je postupováno podle norem Tappi T 210 cm-03 [9], Tappi T 12 wd-82 [4] a Tappi T 210 cm-13 [10].

Potřebné zařízení:

- Analytické váhy a sušárna.

Potřebné laboratorní sklo a pomůcky:

- Exsikátor a váženka.

Pracovní postup:

Do předem zvážené váženky s přesností na čtyři desetinná místa je odebráno cca 5 g vzdušně suchého vzorku dřeva. Tento vzorek je ponechán 4 hodiny v sušárně při teplotě 105 °C, což by mělo zaručit konstantní hmotnost vzorku dřeva. Po sušení je vzorek přemístěn do exsikátoru a po vychladnutí zvážen, tím je získána hmotnost absolutně suchého vzorku dřeva.

Sušina vzorku dřeva, x_S , je vyjádřena následujícím vztahem v %

$$x_S = \frac{m_{a.s.}}{m_{v.s.}} \cdot 100, \quad 1)$$

kde $m_{v.s.}$ je hmotnost vzdušně suchého vzorku dřeva v gramech a $m_{a.s.}$ je hmotnost absolutně suchého vzorku dřeva v g. Ze sušiny je pak dopočtena vlhkost podle rovnice

$$x_V = 100 - x_S. \quad 2)$$

2 ANORGANICKÉ LÁTKY DŘEVA

Anorganické látky jsou bezpodmínečně nutné pro růst rostliny. V dřevě jsou anorganické neboli minerální látky jednak rozpuštěné v rostlinných šťávách, ale také vázané na mastné, uronové či pryskyřičné kyseliny, a to především pokud jsou kovového charakteru.

Množství minerálních látek se mění podle druhu dřeva, ale je také závislé na části rostliny, na klimatických podmínkách růstu, na roční období nebo na půdních podmínkách. Extrakcí pomocí vody jsou minerální látky sníženy jen zřídka. Po spálení organické části zůstávají minerální látky jako popel.

Bohužel složení popela není shodné se složením původních minerálních látek, neboť při spálení soli organických kyselin přechází v uhličitany. Tudíž popel dřeva je tvořen primárně uhličitany, ale v menší míře i sírany, křemičitany, fosforečnany či chloridy. Část popela, která lze rozpustit ve vodě je tvořena draselnými a sodnými solemi kyselin a tvoří obvykle menší část popela. Hlavními složkami popela, které jsou rozpustné ve vodě jsou uhličitán sodný a uhličitán draselný. Nerozpustný podíl popela je tvořen obvykle více než z poloviny uhličitánem vápenatým a zbytek tvoří nerozpustné sírany, fosforečnany a křemičitany.

Stanovení popela se provádí většinou pouhým spálením a vyžiháním vzorku dřeva, čímž je získán popel uhličitánový. Pro přesné stanovení popela se převádí uhličitánový popel na popel síranový, a to pokapáním koncentrovanou kyselinou sírovou a jejím odpařením do sucha, tím jsou všechny soli převedeny na sírany. Obsah tohoto, síranového popela, je vždy vyšší než uhličitánového [11,12].

Kromě uhličitánového nebo síranového popela lze stanovit i anorganický podíl v dřevu podle normy Tappi T 245 cm-21 [13], jedná se konkrétně o anorganický podíl nerozpustný v kyselině chlorovodíkové. Tento podíl nám sděluje množství křemičitanů v rostlině, což je další doprovodná složka dřeva, kromě tzv. silikátů, se v nerozpustném podílu mohou případně vyskytnout i sírany olova a jiných solí.

2.1 STANOVENÍ POPELA

Metoda stanovení popela je založena na úplném zpopelnění vzorku. Vzduchosuchý vzorek dřeva je dezintegrován je před jeho navážením. Popel je určen v souladu s normou Tappi T 211 om-02 [14].

Potřebné zařízení:

- Analytické váhy, kahan, muflová pec a sušárna.

Potřebné laboratorní sklo a pomůcky:

- Exsikátor, kleště, spalovací kelímky a trojnožka s trianglem.

Pracovní postup:

Ke stanovení popela jsou použity vzorky o hmotnosti $m_{a,s}$, u nichž je předem stanovena sušina. Vzorky jsou kvantitativně převedeny do předem zvážených spalovacích kelímků. Následně je vzorek spálen v digestoři nad kahanem a potom žihán v muflové peci při 525 °C po dobu 4 hodin neboli do dosažení konstantní hmotnosti. Po zchladnutí v exsikátoru je zvážena hmotnost popele, m_p , a vypočítáno jeho procentuální zastoupení ve vzorku, x_p , ze vztahu

$$x_p = \frac{m_p}{m_{a,s}} \cdot 100. \quad 3)$$

2.2 STANOVENÍ SILIKÁTŮ

Anorganický podíl ve dřevu nám říká nejen kolik je v rostlině popela. Konkrétně anorganický podíl nerozpustný v kyselině chlorovodíkové nám sděluje množství silikátů v rostlině, což je další doprovodná složka dřeva.

Potřebné zařízení:

- Analytické váhy, kahan, muflová pec, plotýnkový vaříč, sušárna a vývěva.

Potřebné laboratorní sklo a pomůcky:

- Büchnerova nálevka, exsikátor, filtrační papír, hodinové sklo, kádinky, kleště, odměrné válce, odsávací láhev, pH papírky, spalovací kelímeček a trojnožka s trianglem.

Chemikálie:

- Kyselina chlorovodíková a voda.

Pracovní postup:

Podíl popela nerozpustného v kyselině chlorovodíkové se stanovuje podle normy ČSN 46 7092-10 [15].

Ke vzorku popela, získáno v předešlé laboratorní úloze 2.1, přidáme do porcelánového kelímku 75 ml kyseliny chlorovodíkové o koncentraci 3 mol·l⁻¹. Tato kyselina se musí přidávat ze začátku pomalu, jelikož dochází k exotermní reakci kyseliny s popelem. Pomocí kyseliny popel kvantitativně převedeme z kelímku do 250ml kádinky, kde je následně vzorek zahříván 15 minut pod hodinovým sklem. Po zahřívání je roztok zfiltrován na Büchnerově nálevce s vloženým, předem zváženým, bezpopelovým filtračním papírem a promyt vodou do neutrální hodnoty pH vystupujícího filtrátu. Zfiltrovaný vzorek s filtračním papírem převedeme do předem zváženého porcelánového kelímku.

Kelímeček s vloženým filtračním papírem včetně koláče po filtraci nejprve sušíme při 105 °C po dobu 30 minut, potom žiháme nad kahanem a následně pálíme v muflové peci při teplotě 700 °C po dobu 4 hodin.

Podíl popela nerozpustného v kyselině chlorovodíkové, je možné vztáhnout k hmotnosti popela stanoveného v předchozí kapitole 2.1, to lze vyjádřit jako

$$x_{Si(p)} = \frac{m_{Si}}{m_p} \cdot 100, \quad 4)$$

kde m_{Si} značí hmotnosti podílu nerozpuštěného v kyselině chlorovodíkové v g a m_p je hmotnost popela v g.

Tato hodnota anorganického podílu nerozpustného v kyselině chlorovodíkové ovšem musí být vyjádřena s ohledem na celkovou hmotnost původního vzorku, tudíž do výpočtu je zapotřebí zohlednit hmotnost absolutně suchého vzorku v g. Tento výpočet popisuje následující rovnice

$$x_{Si} = \frac{m_{Si}}{m_{a,s}} \cdot 100, \quad 5)$$

výsledek této rovnice je uveden v % [13,15].

2.3 STANOVENÍ SÍRANŮ

Obsah síranů lze stanovit jednak ve vodném výluhu vzorku, tak i ve vodném výluhu nespalitelného zbytku. Vychází-li stanovení z nespalitelného zbytku, jde o stanovení celkového obsahu síranů, kdy stanovení probíhá žiháním za přítomnosti alkálie. Stanovení probíhá podle normy ČSN 50 0389 [16,17], Tappi T 229 wd-76 [18] a Tappi T 255 cm-07 [19].

Potřebné zařízení:

- Analytické váhy, kahan, muflová pec, plotýnkový vaříč, sušárna, varná konvice a vývěva.

Potřebné laboratorní sklo a pomůcky:

- Büchnerova nálevka, exsikátor, filtrační papír, hodinové sklo, kádinky, kleště, odměrné válce, odsávací láhev, spalovací kelímky a trojnožka s trianglem.

Chemikálie:

- Chlorid barnatý, kyselina chlorovodíková, uhličitan sodný a voda.

Pracovní postup:

Vzorek dezintegrovaného dřeva je vložen do porcelánového kelímku, vysušen v sušárně do konstantní hmotnosti a po vychladnutí zvážen. Poté je vzorek v kelímku zvlhčen 10 ml 40,9% roztokem uhličitanu sodného a po smočení celého vzorku je kelímek se vzorkem dokonale vysušen.

Vzorek i s kelímkem je nejprve spálen nad kahanem a potom žihán v muflové peci při teplotě 525 °C, dokud nezmizí poslední stopy uhlíku. Po ochlazení se ke vzorku přidá 5 ml horké vody cca o teplotě 60 °C, aby došlo k rozpuštění zbytku.

Kapalina v kelímku i s rozpuštěným zbytkem vzorku je vypláchnuta pomocí horké vody a přenesena do 100ml kádinky. Do kádinky je přidán 1 ml koncentrované kyseliny chlorovodíkové, vzorek je zahříván k varu a následně je přidáno pozvolna 5 ml 10% roztoku chloridu barnatého. Takto připravený vzorek je zahříván při teplotě cca 80 °C po dobu 4 hodin. Poté je sraženina síranu barnatého zfiltrována za horka pomocí bezpopelového filtračního papíru. Filtrát by měl být čirý, proto je sraženina promývána horkou vodou tak dlouho, až vymizí reakce na chloridy.

Filtrační papír se sraženinou je přenesen do předem zváženou kelímku, vysušen, spálen nad kahanem a vyžihán v muflové peci při teplotě 850 až 900 °C do konstantní hmotnosti.

Po vychladnutí kelímku v exsikátoru, je kelímek se vzorkem zvážen a obsah síranů stanoven podle rovnice

$$x_{SO_4^{2-}} = \frac{m_{BaSO_4} \cdot 41,15}{m_{a.s.}}, \quad 6)$$

výsledek této rovnice je uveden v hmotnostních %, m_{BaSO_4} je hmotnost sraženiny v g získána rozdílem kelímku po spálení a prázdného kelímku a $m_{a.s.}$ je hmotnost absolutně suchého vzorku použitého ke stanovení v g [16,17].

3 ORGANICKÉ LÁTKY DŘEVA

Dřevo kromě základních složek obsahuje určité množství látek různého složení. Toto množství látek, je možné z něj vyextrahovat specifickými rozpouštědly organického charakteru nebo vodou. Získané látky se označují jako extraktivní a jsou zejména organického původu [20].

Obsah a složení extraktivních anebo akcesorických látek je variabilní dle druhu dřeva. Obsah a složení se mění podle druhu převládajících buněk, např. parenchymatické buňky obsahují tuky a některé glukany, pokud se v epitelových buňkách nachází ve větším množství pryskyřičné kyseliny [21,22].

Extrakce se provádí k odstranění nežádoucích látek ze vzorku, jelikož jejich přítomnost může způsobit odchylku stanovení hlavních složek. Extraktivní látky rozdělujeme do skupin podle chemické povahy a struktury, anebo podle polarit a tím dominantní rozpustnosti v rozpouštědlech. Extraktivní látky se mohou stanovovat pomocí nepolárních rozpouštědel, jako ether, petroether, benzen či toluen. Tato rozpouštědla slouží převážně k odstranění tuků, mastných kyselin a jejich esterů, pryskyřic, pryskyřičných kyselin či vosků a sterolů. Kromě nepolárních rozpouštědel se používá vody (polárního rozpouštědla), ať už horké nebo studené, do které přechází převážně soli a sacharidy. Mezi další polární rozpouštědla patří dále např. ethanol, který vzorek zbavuje tříslovin, glukosidů či barviv. Polární rozpouštědla dobře vnikají do buněčných prostor, způsobují částečné zbotnění buněčné stěny. Rozpouští mastné a pryskyřičné kyseliny (vosky a pryskyřice), v menší míře rozpouští tuky, ale také část sacharidických látek, tříslovin a lignin o nízkém polymeračním stupni [12].

3.1 EXTRAKTIVNÍ LÁTKY ROZPUSTNÉ V NEPOLÁRNÍCH ROZPOUŠTĚDLECH

Mezi látky s dobrou rozpustností v nepolárních rozpouštědlech se řadí tuky, vosky, pryskyřice, steroly, oleje a též i terpeny, pokud neobsahují polární funkční skupiny. Na extrakci se používají rozpouštědla jako diethylether, petroether a chloroform. Extrakce probíhá v aparatuře podle Soxhleta podle normy Tappi T 5 wd-73 [23], Obrázek 2, která umožní kontinuální extrakci s použitím malého objemu rozpouštědla [21].

Potřebné zařízení:

- Analytické váhy, digestoř s přívodem vody, sušárna a topné hnízdo.

Potřebné laboratorní sklo a pomůcky:

- Exsikátor, extrakční patrona, kádinky, odměrný válec, pinzeta, Soxhletův nástavec, varná baňka s korkovým stojanem a zpětný chladič.

Chemikálie:

- Diethylether (C₄H₁₀O)



Obrázek 2 Soxhletova aparatura (1 – varná baňka, 2 – Soxhletův extrakční nástavec, 3 – extrakční patrona, 4 – chladič) [21]

Pracovní postup:

Do extrakční frity (patrony) je naváženo cca 2 g dezintegrovaného vzorku dřeva o známé sušině vzorku. Do varné baňky je přidáno 160 ml diethyletheru, tato baňka je vložena do topného hnízda a na ní je umístěn Soxhletův nástavec, do kterého je vložena extrakční patrona. Poslední část aparatury na Soxhletův nástavec je upevněn zábrusem chladič.

Extrakce probíhá nepřetržitě při teplotě varu použitého rozpouštědla. Ohřev se nastaví tak, aby počet cyklů, kdy je rozpouštědlo přepadovou trubicí ze Soxhletova nástavce vráceno do varné baňky, byl 6 za 1 hodinu. Celková doba extrakce činí 6 až 8 hodin.

Vyextrahovaný vzorek dřeva je přenesen do připravené kádinky a rozpouštědlo je odpařeno. Baňka s extraktem je vysušena v sušárně do konstantní hmotnosti a obsah extraktu je vypočten podle rovnice

$$x_{eNR} = \frac{\Delta m}{m_{a.s.}} \cdot 100, \quad 7)$$

výsledek této rovnice je uveden v %, $m_{v.s.}$ Δm značí rozdíl hmotností ve varné baňce v g a hodnota $m_{a.s.}$ je absolutně suchá navážka dřeva použitá pro extrakci [21].

3.2 EXTRAKTIVNÍ LÁTKY STANOVENÉ BENZEN-ETHANOLOVOU SMĚSÍ

Do benzen-ethanolové směsi přechází látky střední polariry jako jsou nízkomolekulové fenoly, aromatické aldehydy, lignoly, terpenoidy a některá rostlinná barviva a v menší míře i tuky, monosacharidy, či estery [21]. Stanovení bylo v souladu s Tappi normami T 5 wd-73 [23] a Tappi T 6 wd-73 [24].

Potřebné zařízení:

- Analytické váhy, digestoř s přívodem vody, sušárna a topné hnízdo.

Potřebné laboratorní sklo a pomůcky:

- Exsikátor, extrakční patrona, kádinky, odměrný válec, pinzeta, Soxhletův nástavec, varná baňka s korkovým stojanem a zpětný chladič.

Chemikálie:

- Benzen a ethanol.

Pracovní postup:

Pro kvantitativní stanovení je použito cca 2 g dezintegrovaného vzorku dřeva, který je extrahován ve 150 ml směsi benzen-ethanol v poměru 2:1. Extrakce probíhá obdobně v Soxhletově aparatuře jako v případě nepolárních rozpouštědel, kapitola 3.1. Doba extrakce je 6 až 8 hodin, poté je vzorek vysušen, směs z baňky odpařena a extrakt dopočítán podle rovnice

$$x_{e_{BE}} = \frac{\Delta m}{m_{a.s.}} \cdot 100, \quad 8)$$

výsledek této rovnice je uveden v %, Δm značí rozdíl hmotností ve varné baňce v g a hodnota $m_{a.s.}$ je absolutně suchá navážka dřeva použitá pro extrakci [21].

3.3 EXTRAKTIVNÍ LÁTKY STANOVENÉ TOLUEN-ETHANOLOVOU SMĚSÍ

Z důvodu karcinogenity benzenu je poslední dobou využívána směs tvořená toluenem a ethanolom, která umožňuje ze vzorku dřeva vyextrahovat i látky pryskyřičného charakteru [40]. Stanovení probíhá podle norem Tappi T 5 wd-73 [23] a Tappi T 6 wd-73 [24].

Potřebné zařízení:

- Analytické váhy, digestoř s přívodem vody, sušárna a topné hnízdo.

Potřebné laboratorní sklo a pomůcky:

- Exsikátor, extrakční patrona, kádinky, odměrný válec, pinzeta, Soxhletův nástavec, varná baňka s korkovým stojanem a zpětný chladič.

Chemikálie:

- Benzen a toluen.

Pracovní postup:

Před extrakcí jsou zváženy prázdné frity a prázdné baňky s přesností na 4 desetinná místa. Hmotnost dávkovaného dezintegrovaného vzorku dřeva činí cca 2 g, jelikož je touto extrakcí upravován vzorek pro stanovení celulózy (cca 1,1 g). Zároveň se stanoví i vlhkost vzorku.

Binární směs ethanol toluen je namíchána v objemovém poměru 7:3. Do varné baňky je nalito 230 ml takto namíchané směsi. Po sestavení Soxhletovy aparatury, Obrázek 2, a otevření přívodu vodovodní vody do chladiče je nastaven příkon topného hnízda tak, aby docházelo k varu rozpouštědla za atmosférického tlaku a za 1 hodinu bylo dosaženo 4 extrakčních cyklů. Celková doba extrakce činí 6 hodin. Po ukončení extrakce je vzorek sušen a baňka odpařena, vysušena, zvážena a množství extraktu dopočítáno dle rovnice

$$x_{e_{TE}} = \frac{\Delta m}{m_{a.s.}} \cdot 100, \quad 9)$$

výsledek této rovnice je v %, Δm značí rozdíl hmotností ve varné baňce v g a hodnota $m_{a.s.}$ je absolutně suchá navážka dřeva použitá pro extrakci jako v předchozích kapitolách [25].

3.4 EXTRAKTIVNÍ LÁTKY STANOVENÉ ACETONEM

Aceton se využívá k extrakcím převážně kvůli jeho nízkému bodu varu 56 °C a zároveň odstraňuje ze vzorku mastné i pryskyřičné kyseliny a steroly [12].

Potřebné zařízení:

- Analytické váhy, digestoř s přívodem vody, sušárna a topné hnízdo.

Potřebné laboratorní sklo a pomůcky:

- Exsikátor, extrakční patrona, kádinky, odměrný válec, pinzeta, Soxhletův nástavec, varná baňka s korkovým stojanem a zpětný chladič.

Chemikálie:

- Aceton

Pracovní postup:

Extrakce do acetonu probíhá podle Tappi T 280 pm-99 [26] a Tappi T 280 wd-06 [27]. Hmotnost dávkovaného dezintegrovaného vzorku dřeva činí cca 2,0 až 2,5 g, jelikož je touto extrakcí upravován vzorek pro stanovení ligninu (cca 2,0 g), a zároveň se stanoví i jeho vlhkost.

Do varné baňky je nalito 230 ml acetonu. Po sestavení Soxhletovy aparatury, Obrázek 2, a otevření přívodu vodovodní vody do chladiče je nastaven příkon topného hnízda tak, aby docházelo k varu rozpouštědla za atmosférického tlaku a za 1 hodinu se dosáhlo 4 extrakčních cyklů a celková doba extrakce činila 5 hodin. Po ukončení extrakce je vzorek sušen a baňka odpařena, vysušena, zvážena a množství extraktu dopočítáno dle rovnice

$$x_{eA} = \frac{\Delta m}{m_{a.s.}} \cdot 100, \quad 10)$$

výsledek této rovnice je v %, Δm je rozdíl hmotností ve varné baňce v g a hodnota $m_{a.s.}$ značí absolutně suchou navážku dřeva použitou pro extrakci [25].

3.5 EXTRAKTIVNÍ LÁTKY STANOVENÉ ETHANOLEM

Mezi další polární rozpouštědla patří dále např. ethanol, který vzorek zbavuje tříslovin, glukosidů či barviv [12].

Potřebné zařízení:

- Analytické váhy, digestoř s přívodem vody, sušárna a topné hnízdo.

Potřebné laboratorní sklo a pomůcky:

- Exsikátor, extrakční patrona, kádinky, odměrný válec, pinzeta, Soxhletův nástavec, varná baňka s korkovým stojanem a zpětný chladič.

Chemikálie:

- Ethanol

Pracovní postup:

U extrakce do ethanolu je postupováno stejně jako v předešlých kapitolách s rozdílem, že hmotnost dávkovaného dezintegrovaného vzorku dřeva činí cca 5,0 až 5,5 g, jelikož je touto extrakcí upravován vzorek pro stanovení holocelulózy (cca 5,0 g) a zároveň se stanoví i jeho vlhkost.

Do varné baňky je nalito cca 230 ml ethanolu. Po sestavení Soxhletovy aparatury, Obrázek 2, a otevření přívodu vodovodní vody do chladiče, je nastaven příkon topného hnízda tak, aby docházelo ke 4 extrakčním cyklům za hodinu a celková doba extrakce činila 6 hodin. Po ukončení extrakce je vzorek sušen a baňka odpařena, vysušena, zvážena a množství extraktu dopočítáno dle rovnice

$$x_{eE} = \frac{\Delta m}{m_{a.s.}} \cdot 100, \quad 11)$$

výsledek rovnice je v % a označení hmotností je shodné jako v předchozí kapitole [25].

3.6 EXTRAKTIVNÍ LÁTKY STANOVENÉ STUDENOU VODOU

Množství látek rozpustné ve studené vodě je důležité při procesech rozmělnění dřeva za mokra. Vodné extrakce jsou kyselé z důvodu přítomnosti uronových kyselin, kyseliny octové, kyseliny mravenčí apod. vzniklých látek již pouhou hydrolyzou vodou. Dále jsou tvořeny monosacharidy, tříslovinami, minerálními látkami či glykosidy. Pektiny jsou založeny na methylesteru kyseliny galakturonové. Snadno se hydrolyzují a rozpouštějí se již ve studené vodě a částečně i v horké vodě [12].

Potřebné zařízení:

- Analytické váhy, sušárna a vývěva.

Potřebné laboratorní sklo a pomůcky:

- Exsikátor, fritra S2, kádinky, odměrné válce, odsávací láhev, skleněná tyčinka a váženky.

Chemikálie:

- Voda

Pracovní postup:

Do 400ml kádinky je naváženo cca 2 g dezintegrovaného vzorku dřeva s přesností na 4 desetinná místa a přilito 300 ml destilované vody o teplotě v laboratoři. Zároveň je odebrán vzorek na stanovení sušiny. Extrakce do studené vody probíhá 48 hodin za laboratorní teploty a za občasného míchání pomocí skleněné tyčinky. Po 48 hodinách je roztok zfiltrován přes fritu S2 a promyt 200 ml studené destilované vody. Potom je sušen při 105 °C do konstantní hmotnosti a po vychladnutí v exsikátoru je vzorek zvážen.

Výpočet procentuálního množství extraktivních látek přecházejících do studené vody je uskutečněn podle následující rovnice

$$x_{eSV} = \frac{m_{a.s.} - m_R}{m_{a.s.}}, \quad 12)$$

kde výsledek je uveden v %, $m_{a.s.}$ je hmotnost absolutně suchého vzorku dřeva použitého pro analýzu v g, m_R značí hmotnost suchého rafinátu po extrakci v g [28].

3.7 EXTRAKTIVNÍ LÁTKY STANOVENÉ HORKOU VODOU

Do horkého extraktu mohou přecházet polysacharidy o nízké molekulové hmotnosti, které jsou při nízké teplotě nerozpustné [29]. Do horké vody snadněji přecházejí nízkomolekulární sacharidy, polyfenoly a barviva. Naproti tomu škrob, který je nerozpustný ve studené vodě se částečně rozpouští v horké vodě [12].

Potřebné zařízení:

- Analytické váhy, sušárna, varná konvice, vodní lázeň a vývěva.

Potřebné laboratorní sklo a pomůcky:

- Erlenmayerovy baňky, exsikátor, fritra S3, odměrný válec, odsávací baňka a váženky.

Chemikálie:

- Voda

Pracovní postup:

Do 250ml Erlenmayerových baněk je naváženo cca 2 g dezintegrovaného vzorku dřeva s přesností na 4 desetinná místa, přilito 100 ml horké vody, a baňka s analyzovaným vzorkem je zahřívána na vodní lázni ve vroucí vodě po dobu 3 hodiny. Potom je roztok zfiltrován přes fritu S3, promyt 200 ml horké destilované vody, která je sušena při 105 °C v sušárně po dobu 4 hodin, což by mělo zaručit konstantní hmotnost vzorku a po vychladnutí v exsikátoru je zvážena.

Procentuální zastoupení látek extrahovatelných do horké vody, x_{eHV} je určeno obdobně jako u stanovení extraktu studenou vodou, tedy

$$x_{eHV} = \frac{m_{a.s.} - m_R}{m_{a.s.}}, \quad (13)$$

kde $m_{a.s.}$ je hmotnost absolutně suchého vzorku dřeva použitého pro analýzu v g, m_R značí hmotnost suchého rafinátu po extrakci v g [28].

3.8 EXTRAKTIVNÍ LÁTKY STANOVENÉ 1% HYDROXIDEM SODNÝM

Zředěné alkálie extrahují podíly, které nelze úplně přesně definovat, neboť záleží na podmínkách rozpouštění. Extrakt tvoří převážně třísloviny, barviva, proteiny, hemicelulózy pektiny, nízkomolekulární frakce celulózy či ligninu. Alkalické roztoky se vyznačují dobrou penetrací a způsobují vysoké botnání buněčné stěny, také rozpouští i část popela [12].

Jak do vodného extraktu, tak i do roztoku alkálií se vyluhují také smíšené polymery sacharidů a polyuronových kyselin, amorfní polyuronidy. Pentózany je možné částečně izolovat extrakcí zředěnými louhy, právě to může být důvodem, proč množství látek extrahovatelných i do 1% roztoku hydroxidu sodného bývá vyšší než do vody. Navíc lze předpokládat, že v roztoku hydroxidu sodného se částečně rozpouští i lignin [7].

Potřebné zařízení:

- Analytické váhy, sušárna, vodní lázeň a vývěva.

Potřebné laboratorní sklo a pomůcky:

- Exsikátor, fritu S3, kádinky, odměrné válce, odsávací láhev a váženky.

Chemikálie:

- Hydroxid sodný, kyselina octová a voda.

Pracovní postup:

Stanovení extraktu do 1% roztoku hydroxidu sodného je uskutečněno podle normy Tappi T 212 om-02 [30]. Do 400ml kádinky je naváženo cca 2 g dezintegrovaného vzorku dřeva s přesností na 4 desetinná místa. Ke vzorku je přilito 200 ml 1% roztoku hydroxidu sodného, kádinka je přikryta hodinovým sklem, a jednu hodinu je ponořena ve vroucí vodní lázni. Potom je vzorek zfiltrován přes fritu S3, promyt 500 ml horké vody a 50 ml 10% kyseliny octové za vypnutého odsávání, aby promývací kapaliny byly na fritě zadrženy alespoň 2 minuty. Nakonec je vzorek promyt 400 ml horké vody, aby reakce vystupujícího filtrátu byla neutrální. Po filtraci je vzorek dán do sušárny vyhřáté na 105 °C a po vysušení je zvážen.

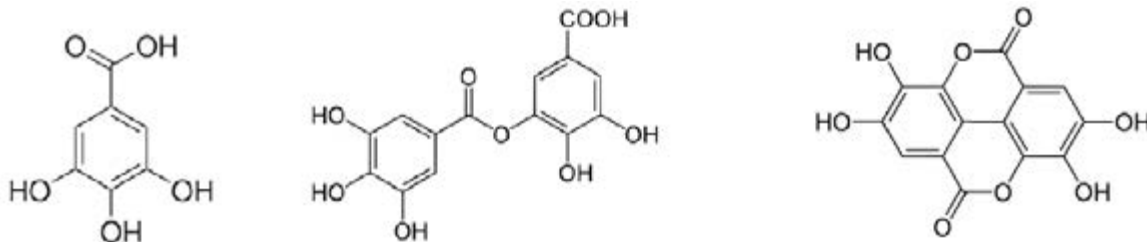
Extrakt v 1% roztoku hydroxidu sodném, x_{eHS} se určí podobně jako u extrakcí do vody, tedy je vypočten podle

$$x_{eHS} = \frac{m_{a.s.} - m_R}{m_{a.s.}}, \quad (14)$$

kde výsledek je v %, $m_{a.s.}$ značí hmotnost absolutně suchého vzorku dřeva použitého pro analýzu v g, m_R je hmotnost suchého rafinátu po extrakci v g [30].

3.9 TŘÍSLOVINY

Třísloviny neboli taniny tvoří skupinu polyhydroxyaromatických sloučenin odvozených od kyseliny gallové, kde je aktivní složkou kyselina gallová, digallová, elagová (Obrázek 3). Tyto sloučeniny jsou v dřevní hmotě, kůře, plodech a semenech vázány esterovou vazbou se sacharidy. Hydrolyzují v kyselém i v zásaditém prostředí.

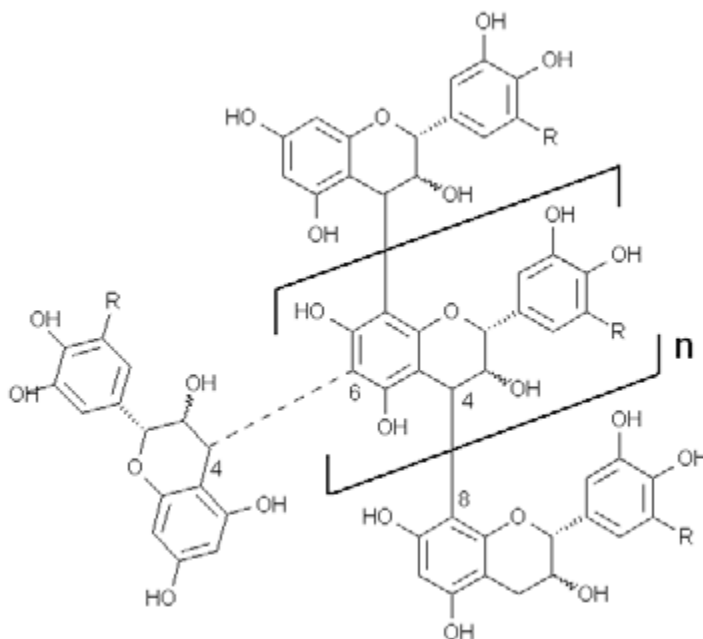


Obrázek 3 Kyselina gallová, kyselina digallová a kyselina elagová [31]

Druhá skupina tříslovin sestává z derivátů z rozdílných polyfenolů odvozených od flavan-3-olů, flavan-3,4-diolů, flavonů, chalkonů a stilbenů obsahujících dvě a více fenolických hydroxylových skupin. Stavební jednotky jsou navzájem vázány uhlíkovými vazbami či éterickými vazbami, takže nepodléhají kyselé ani zásadité hydrolyze. V přírodě se vyskytují ve formě dimerů až oktamerů a řadí se mezi kondenzované třísloviny (Obrázek 4).

Třísloviny jsou z chemického hlediska fenolické látky od jednoduchých fenolů až po kondenzované flavonoidy. Rozdělují se na hydrolyzovatelné taniny a na nehydrolyzovatelné neboli kondenzované taniny. Mezi hydrolyzovatelné taniny patří estery kyseliny gallové nebo její dimery s monosacharidy a mezi nehydrolyzovatelné taniny patří struktury, které se skládají ze 4–8 flavonoidních jednotek [31].

Princip stanovení je založen na nepřímém komplexometrickém stanovení mědi komplexně vázané na tříslovinu neboli interakcí fenolických skupin tříslovin s měďnatým aniontem [21].



Obrázek 4 Kondenzované taniny [31]

Potřebné zařízení:

- Analytické váhy, exsikátor a sušárna.

Potřebné laboratorní sklo a pomůcky:

- Byreta včetně stojanu, Erlenmayerova baňka, exsikátor, fritra, kádinka a titrační baňka.

Chemikálie:

- Komplexon III, Murexid, octan měďnatý a voda.

Pracovní postup:

Titrační analýza tříslovin je provedena tak, že se na dezintegrováný vzorek dřeva působí nadbytkem roztoku měďnaté soli. Sraženina komplexu je oddělena, promyta, vysušena a zvážena. Vázaná měď je stanovena jako oxid měďnatý z rozdílu koncentrací Cu^{2+} v 1,5% octanu měďnatém, použitého na srážení. Následně je sraženina titrována roztokem Komplexonu III o koncentraci $0,001 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ na indikátor – Murexid. Procentuální zastoupení tříslovin je vypočteno podle vztahu

$$x_T = \frac{m_T - m_{\text{CuO}}}{m_{a.s.}} \cdot 100, \quad (15)$$

kde m_T značí hmotnost sraženiny tříslovin v g, m_{CuO} je hmotnost oxidu měďnatého použitého pro stanovení v g a $m_{a.s.}$ je absolutně suchá navážka původního vzorku dřeva v g [20,21,32].

3.10 PŘÍRODNÍ PRYSKYŘICE

Dřevné pryskyřice jsou skupina látek hydrofobního charakteru rozpustných v neutrálních rozpouštědlech, které jsou tvořeny terpeny, terpenoidy, mastnými kyselinami, alkoholy a dalšími neutrálními látkami. V dřevu tvoří pryskyřice obsah parenchymatických buněk dřevňových paprsků a obsah buněk pryskyřičných kanálků. Jádro dřeva obsahuje více pryskyřice než běl. Obsah pryskyřičných látek je pro listnáče je obsah obvykle nižší než 1 % a u jehličnanů pryskyřice obsahují značné procento, u některých druhů borovic i více jak 10 %. Chemické složení dřevných pryskyřic je v podstatě roztok vyšších terpenů a terpenoidů včetně pryskyřičných kyselin v prchavém terpenickém rozpouštědle. Zastoupení jednotlivých složek pryskyřice závisí nejen na druhu dřeviny, ale i na jejím poddruhu. Prchavá složka pryskyřic je éterický olej nebo silice. Neprchavá složka pryskyřice, olejovitá až pevná složka, je nazývána kalafunou, smolou.

Existuje několika způsobů pro získání pryskyřice, respektive silice, ze dřeva. Jedním z nich je extrakce. Ta se provádí různými rozpouštědly a extrakt se destilací rozdělí na rozpouštědlo, silici a destilační zbytek – kalafunu, která obsahuje mastné a pryskyřičné kyseliny. K extrakci se používají některé části rostlin, bohaté na silici jsou např. pařezy.

Dalším způsobem získání silice je suchá destilace. Při suché destilaci dřeva vznikají jednak plynné zplodiny, které nemají žádný technický význam, jednak kapalné zplodiny jako voda, dehet a terpentýnová silice a pevný zbytek – uhlí. Přestože se chemické složení terpentýnové silice liší podle druhu dřeva, tak je všeobecně nazýváno terpentýnem.

Posledním způsobem je destilace pomocí vodní páry, té se podrobují části rostliny, které jsou bohaté na silici nebo se jí podrobuje hmota, která vytéká z poraněné rostliny. Destilací vodní parou je získána terpentýnová silice a kalafuna, což je zbytek po jejím oddestilování [12].

Potřebné zařízení:

- Analytické váhy, digestoř s přívodem vody, sušárna, topné hnízdo a vývěva.

Potřebné laboratorní sklo a pomůcky:

- Büchnerova nálevka, exsikátor, filtrační papír, kádinky, odměrné válce, odsávací baňka, Petriho miska, skleněná tyčinka, Soxhletův chladič, varná baňka s korkovým stojanem, váženky a zpětný chladič.

Chemikálie:

- Diethylether, ethanol, kyselina chlorovodíková a voda.

Pracovní postup:

Extrakce vzorku dřeva za účel získání kvantitativního stanovení pryskyřice je prováděna v Soxhletově extrakčním přístroji směsí, a to koncentrovanou kyselinou chlorovodíkovou a ethanolem. Stanovení probíhá v souladu s normou Tappi T 493 cm-10 [33].

Pro analýzu je použit vzorek dezintegrovaného dřeva. Vzorek dřeva je nejprve nechán reagovat s 10% kyselinou chlorovodíkovou po dobu 5 minut, poté je vzorek promyt destilovanou vodou a vysušen při okolní teplotě.

Z takto upraveného vzorku je naváženo cca 2 g pro extrakci, které jsou vloženy do extrakčního nástavce, současně je stanovena ze zbytku upraveného vzorku i sušina vzorku. Vlastní extrakce trvá 2 až 2,5 hodiny a je třeba, aby za 1 hodinu bylo dosaženo 15 extrakčních cyklů. Po skončení extrakce je ethanol z větší části oddestilován a jeho zbytek odpařen, až je odstraněn jak ethanol, tak i kyselina. Baňka s extraktem je vložena na 15 minut do sušárny vyhřáté na teplotu 105 °C, následně je ochlazena, a pak je do ní přidáno 20 ml bezvodého diethyletheru. Pryskyřice jsou snadno rozpuštěny, ale někdy je nutné použít k odstranění z baňky skleněnou tyčinku. Roztok vzorku je zfiltrován přes filtrační papír, který je vložený do Büchnerovy nálevky, a to tak dlouho, dokud filtrát není čirý, tudíž za pomoci ředění destilovanou vodou. Filtrát je jímán do předem zvážené kádinky a filtr je nakonec promyt dalšími 20 ml bezvodého diethyletheru. Filtráty jsou odpařeny a odparek je sušen při teplotě 105 °C po dobu 15 minut. Sušení je v časových intervalech opakováno až po dosažení konstantní hmotnosti.

Procentuální zastoupení pryskyřice je dopočítáno podle vzorce

$$x_{PR} = \frac{m_{PR}}{m_{a.s.} \cdot 0,95} \cdot 100, \quad 16)$$

kde m_{PR} je hmotnost pryskyřice v g, $m_{a.s.}$ je hmotnost absolutně suchého vzorku dřeva v g a 0,95 je korekce na nezmýdelnitelný podíl v pryskyřici [17].

3.11 VOSKY

Parafin, mikrokrystalické vosky, syntetické vosky apod. jsou stanoveny jako nezmýdelnitelný podíl extraktu v tetrachlormethanu [17].

Potřebné zařízení:

- Analytické váhy, digestoř s přívodem vody, sušárna, topné hnízdo a vodní lázeň.

Potřebné laboratorní sklo a pomůcky:

- Dělicí nálevka, exsikátor, extrakční patrona, Petriho miska, Soxhletův nástavec, varná baňka s korkovým stojanem, váženky a zpětný chladič.

Chemikálie:

- Ethanol, hydroxid draselný, chlorid sodný, petroether, tetrachlormethan a voda.

Pracovní postup:

Do extrakční patrony je naváženo cca 5 g dezintegrovaného vzorku dřeva, u kterého je zároveň stanovena i sušina. Analýza probíhá pomocí Soxhletovy aparatury zobrazené na Obrázku 2, a to tak, že je vzorek extrahován 6 až 7 hodin dostatečným množstvím tetrachlormethanu.

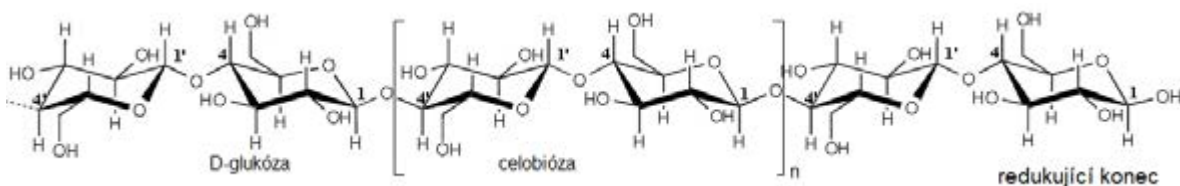
Extrakt po extrakci je ve varné baňce odpařen do sucha, do varné je přidáno 50 ml 3% ethanolového roztoku hydroxidu draselného. Varná baňka je ponořena do vodní lázně, na varnou baňku je nasazen zpětný chladič, a obsah baňky je zahříván po dobu 30 minut. Po ochlazení baňky se vzorkem jsou do baňky přidány cca 2 g chloridu sodného, a přilito cca 100 ml destilované vody. Ethanol je dalším zahříváním odehnán, zbytek obsahu baňky je kvantitativně převeden do dělicí nálevky, kde je několikrát vytřepán malým množstvím petroetheru. Spojené etherové vrstvy jsou vytřepány s přibližně stejným množstvím chloridu sodného a objemem destilované vody tak dlouho, až jsou obě vrstvy čiré. Petroetherová vrstva je přelita do předem zvážené misky, odpařena na vodní lázni, a odparek je sušen do konstantní hmotnosti při 105 °C. Procentuální zastoupení vosků je stanovena dle rovnice

$$x_V = \frac{m_V}{m_{a.s.}} \cdot 100, \quad 17)$$

kde m_V je hmotnost vosku v g a $m_{a.s.}$ je hmotnost absolutně suchého vzorku dřeva v g [17].

4 CELULÓZA

Dřevo se skládá z hlavních složek a doprovodných složek. Význam celulózy spočívá především v tom, že je to nejrozšířenější, obnovitelný a biodegradovatelný polymer. Celulóza je jednou z hlavních složek dřeva, která je obsažena v dřevinách téměř z poloviny, 35–50 %. Samozřejmě záleží, o jaký typ dřeva se jedná (jehličnany obecně obsahují více celulózy než listnáče), jeho stáří dřeviny, lokalitu apod. Makromolekuly celulózy, Obrázek 5, sestávají z β -D-glukopyranózových jednotek, vázaných 1,4- β -D-glykosidovou vazbou, které jsou navzájem pootočené o 180°. Tato vazba umožňuje lineární prodlužování řetězce. Řetězec celulózy probíhá přes krystalická a amorfní místa. Celulóza obsahuje až cca 70 % krystalického podílu. Čím větší je délka polymerního řetězce celulózy, tím je vyšší pevnost dřeva. Řetězce celulózy jsou delší u jehličnatých dřevin a mohou obsahovat 5000 až 12000 jednotek. Řetězce celulózy jsou navzájem postranně drženy sekundárními vodíkovými vazbami. Tyto sekundární spojení jsou příčinou anizotropie pružnostních a pevnostních vlastností celulózy a mají vliv na anizotropii mechanických vlastností dřeva jako celku [12,22,31].



Obrázek 5 Schématické znázornění řetězce celulózy [31]

Přestože je celulóza chemicky stabilní sloučenina, podléhá různým typům degradace, jako je působení kyselin či alkálií, zvýšené teplotě, mechanickému působení nebo radiaci.

Izolace celulózy je velmi závislá na spojení látek v buněčné stěně. Chemické sloučeniny, jako tuky, vosky, proteiny a pektiny, lze snadno odstranit extrakcí organickými rozpouštědly a zředěnými alkáliemi. Celulóza je pojena prostřednictvím různých polysacharidických vazeb s hemicelulózami a prostřednictvím hemicelulózy i s ligninem. Jejich separace vyžaduje intenzivní chemické působení [31].

4.1 CELULÓZA PODLE SEIFERTA

Seifertova metoda, poskytuje přibližně stejný obsah celulózy v buničině uvařené z listnáčů jako chromatografická metoda, která je považována za nejpřesnější metodu. Zbytky získané Seifertovou metodou obsahují nejmenší množství ostatních látek a velice dobře korelují s výtěžky dosahovanými pro sulfátové buničiny [34,35].

Potřebné zařízení:

- Analytické váhy, digestoř s přívodem vody, pipetky případně automatické pipety, sušárna, varná konvice, vodní lázeň, a vývěva.

Potřebné laboratorní sklo a pomůcky:

- 50ml baňka se zábrusem, exsikátor, pipety, frita S3, odměrné válce, odsávací láhev a zpětný chladič.

Chemikálie:

- Acetylaceton, 1,4-dioxan, kyselina chlorovodíková, methanol a voda.

Pracovní postup:

Před stanovením celulózy podle Seiferta je nutné provedení extrakce do binární směsi ethanol-toluen, kapitola 3.3.3, aby ze vzorku dřeva byly odstraněny nežádoucí látky, které by mohly způsobovat odchylky.

Do 50ml baňky s plochým dnem a širokým zábrusem je naváženo cca 1 g extrahovaného vzorku dřeva a k němu je napipetováno 6 ml acetylacetonu, 2 ml 1,4-dioxanu a 1,5 ml koncentrované kyseliny chlorovodíkové. Tato baňka je částečně ponořena do vroucí vodní lázně a na ní je nasazen zpětný chladič. Od začátku varu je vzorek vařen 30 minut – Obrázek 6. Poté je baňka se vzorkem vyjmuta z vodní lázně a nechá se na vzduchu vychladnout.



Obrázek 6 Stanovení Seifertovy celulózy [36]

K vychladlému vzorku je přidáno 40 ml methanolu a obsah baňky je zfiltrován na předem zvážené fritě S3. Pak se tuhý vzorek na fritě postupně promývá 100 ml methanolu, 40 ml horké vody, 40 ml dioxanu a 50 ml methanolu. Každý stupeň promývání je uskutečněn za atmosférického tlaku, kdy hnací silou filtrace je pouze hydrostatický tlak kapaliny nad fritou, aby byl tuhý vzorek ve styku s promývací látkou nejméně 2 minuty. Teprve potom je filtrát odsát. Promytý vzorek je přes noc sušen v laboratoři a následující den je dosušen při teplotě 105 °C po dobu 90 minut v horkovzdušné sušárně a zvážen. Procentuální zastoupení Seifertovy celulózy, x_{SC} znázorňuje vztah

$$x_{SC} = \frac{\Delta m}{m_{a.s.}} \cdot 100, \quad 18)$$

který je vypočten z rozdílu hmotnosti frity s vysušeným tuhým vzorkem a hmotnosti prázdné frity, Δm a navážky absolutně suchého vzorku dřeva použitého pro extrakci v binární směsi ethanol-toluen $m_{a.s.}$ [34,37].

4.2 CELULÓZA PODLE CROSSA-BEVANA

Přestože se při delignifikačních postupech jako první začala používat chlorová voda, všeobecné použití halogenace při izolaci vysvětlili jako první Cross a Bevan [38], tento postup byl zahrnutý i standardní metodou TAPPI T 201 wd-76 [39].

Princip této metod je založen na střídavém působení plynného chloru na dezintegrovaný vzorek dřeva ve vlhkém prostředí, po kterém následuje extrakce siřičitanem sodným. Po dobu chlorace reaguje chlor s ligninem za vzniku oxidačních a substituovaných produktů které jsou rozpustné v absolutním ethanolu, ve vodných roztocích hydroxidů anebo ve vroucím roztoku siřičitanu sodného. Cross a Bevan ve své metodě zvolili siřičitan sodný, jelikož při této metodě vzniká charakteristické zbarvení, které indikuje neúplné odstranění ligninu. Hemicelulózy jsou při tomto stanovení hydrolyzovány vzniklou kyselinou chlorovodíkovou [21,38].

Potřebné zařízení:

- Analytické váhy, digestoř s přívodem vody, ledovač, trojcestný ventil, sušárna, varná konvice a vodní lázeň.

Potřebné laboratorní sklo a pomůcky:

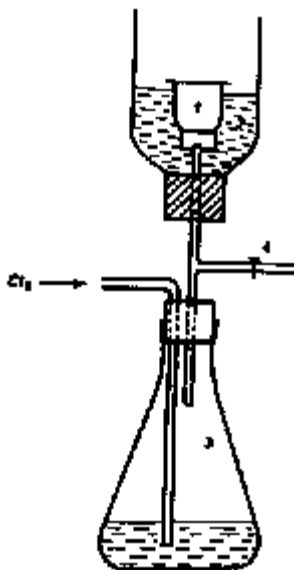
- Filtrační patrona, Soxhletův nástavec, zpětný chladič, varná baňka, odměrné válce, chlorační aparatura včetně filtru, baňka a exsikátor.

Chemikálie:

- Diethylether, ethanol, chlor, oxid siřičitý, siřičitan sodný a voda.

Pracovní postup:

Do filtrační patrony jsou naváženy cca 2 g dezintegrovaného vzorku dřeva, současně je odebrán i vzorek na stanovení sušiny, a vzorek dřeva je extrahován 4 hodiny ethanolom v Soxhletové aparatuře – Obrázek 2. Po extrakci je vzorek promyt nejprve 500 ml horké vody a potom destilovanou studenou vodou do neutrální reakce filtrátu a vloží se do chlorační aparatury (Obrázek 7).



Obrázek 7 Chlorační aparatura (1-skleněný filtr, 2-chladicí lázeň, 3-Erlenmayerova baňka, 4-ventil na regulaci průtoku chlóru) [21]

Skleněný pórovitý filtr s vlhkým vzorkem dezintegrovaného dřeva je přikryto hodinovým sklíčkem a současně spojenou s trojcestným ventilem. Chladicí koupel je naplněna ledovou vodou tak, aby voda sahala asi 1 až 1,5 cm pod vrchní hranu skleněného filtru. Po zapojení aparatury je opatrně puštěn chlor přes Erlenmayerovu baňku po dobu 5 minut, kdy za pomoci ventilu je jeho průtok regulován. Filtr je opatrně odebrán z aparatury, chlorované dřevo je za současného odsávání promyto postupně 50 ml vody, 3% roztokem oxidu siřičitého, vodou a 2% roztokem siřičitanu sodného. Po promytí je vzorek dřeva kvantitativně převeden do 250ml baňky pomocí 100 ml 2% roztoku siřičitanu sodného. Takto připravená směs je zahřívána ve vodní lázni 30 minut. Vzorek je potom kvantitativně převeden do předem zváženého filtračního kelímku, a promyt 250 ml destilované vody. Chlorace a promývání je opakováno, dokud vzorek neposkytuje po přidavku roztoku siřičitanu sodného jen slabě fialové zbarvení. Nakonec je celulóza promyta horkou vodou cca 500 ml, 50 ml ethanolu a 50 ml diethyletheru. Celulóza je sušena do konstantní hmotnosti při teplotě 105 °C. Procentuální zastoupení celulózy podle Crossa-Bevana je dopočteno podle vztahu

$$x_{CBC} = \frac{\Delta m}{m_{a.s.}} \cdot 100, \quad (19)$$

který je vypočten z rozdílu hmotnosti frity s vysušeným tuhým vzorkem a hmotnosti prázdné frity, Δm a navážky absolutně suchého vzorku dřeva použitého pro extrakci ethanolom $m_{a.s.}$ [21,37,39].

4.3 CELULÓZA PODLE KÜRSCHNER-HOFFERA

Kürschner-Hofferova metoda je nitrační metoda stanovení celulózy, při které kyselina dusičná v ethanolu reaguje s ligninem, rozpouští ho, a poskytuje preparát obsahující celulózu s určitým podílem hemicelulóz. Dřevo je vařeno v ethanolovém roztoku kyseliny dusičné, vzniká nitrolignin, který je částečně oxidován a přechází do roztoku ethanolu. Hemicelulózy jsou při této metodě hydrolyzovány ve velké míře. Alkoholické prostředí zmírňuje oxidaci a hydrolytické působení kyseliny dusičné na celulózu. Výhoda této metody je její rychlost a jednoduchost [21].

Potřebné zařízení:

- Analytické váhy, digestoř s přívodem vody, sušárna, varná konvice, vodní lázeň a vývěva.

Potřebné laboratorní sklo a pomůcky:

- Erlenmayerova baňka, exsikátor, fritra S3, odměrné válce, odsávací baňka a zpětný chladič.

Chemikálie:

- Ethanol, floroglucinol, kyselina dusičná, kyselina chlorovodíková a voda.

Pracovní postup:

Navážka cca 2 g extrahovatelného dezintegrovaného vzorku dřeva je vložena do Erlenmayerovy baňky, a je přidáno 25 ml roztoku, který je složen z koncentrované kyseliny dusičné a ethanolu v objemové poměru 1:4. Baňka se vzorkem je zahřívána ve vodní lázni pod zpětným chladičem, přičemž hladina směsi by měla být cca 1 cm pod hladinou vodní lázně.

Po uplynutí 1 hodiny je var přerušen a roztok přefiltrován přes předem zváženou fritu S3. Vzorek dřeva, který prošel na fritu je kvantitativně spláchnut zpět do Erlenmayerovy baňky pomocí 25 ml roztoku kyseliny dusičné a ethanolu, a opět vařen pod zpětným chladičem po dobu 1 hodiny. Tento proces je třikrát až čtyřikrát opakován.

Delignifikační proces končí, kdy je roztok floroglucinolu a kyseliny chlorovodíkové již neindikuje červené zbarvení na přítomnost ligninu. Roztok pro indikaci je připraven rozpuštěním 1 g floroglucinolu v 10 ml 12% kyseliny chlorovodíkové a smícháním s 10 ml 10% ethanolového roztoku floroglucinolu.

Po posledním působení směsi je celulóza zfiltrována přes již zváženou fritu S3, promyta 10 ml směsi kyseliny dusičné a ethanolu a horkou vodou do neutrální reakce. Vzorek na fritě je vysušen při teplotě 105 °C do konstantní hmotnosti a procentuální zastoupení celulózy podle Kürschnera-Hoffera je dopočteno podle rovnice

$$x_{KHC} = \frac{\Delta m}{m_{a.s.}} \cdot 100, \quad (20)$$

ktej je vypočten z rozdílu hmotnosti frity s vysušeným tuhým vzorkem a hmotnosti prázdné frity, Δm a navážky absolutně suchého vzorku dřeva použitého pro extrakci ethanolom $m_{a.s.}$ [21].

4.4 CELULÓZA PODLE KÜRSCHNER-POPIKA

Metoda podle Kürschera a Popika je také nitrační metoda stanovení celulózy předběžným zpracováním dřeva hydroxidom draselným, která je zkrácena na 75 minut. Na dřevo je působeno 25% roztokem hydroxidu draselného po dobu 3 minut při teplotě 0 °C, přičemž velká část hemicelulóz přechází do roztoku. Působením hydroxidu je natolik uvolněná struktura dřeva, že následující jednododinovou nitrací dřeva směsí ethanolu a kyseliny dusičné poskytuje čistý bílý celulózový produkt. Tato metoda je používána zejména pro listnaté dřeviny, které obsahuje vysoké procento pentózanů [21].

Potřebné zařízení:

- Analytické váhy, digestoř s přívodem vody, ledovač, sušárna, varná konvice, vodní lázeň a vývěva.

Potřebné laboratorní sklo a pomůcky:

- Erlenmayerova baňka, exsikátor, fritra, kádinka, odměrné válce, odsávací baňka a zpětný chladič.

Chemikálie:

- Ethanol, kyselina dusičná a voda.

Pracovní postup:

Po extrakci do směsi benzen-ethanolu je 1 g vzorku vložen do kádinky. Vzorek extrahovaného dřeva je vložen na 15 minut do prostředí s teplotou 0 °C, je přidáno 20 ml 25% hydroxidu draselného ochlazeného na teplotu 0 °C, a za občasných míchání je nechán hydroxid se vzorkem 3 minuty reagovat. Poté je vzorek zfiltrován přes skleněnou fritu, promyt horkou vodou do neutrální reakce, potom studenou vodou a ethanolom. Takto připravený vzorek je převeden do Erlenmayerovy baňky, zalit 25 ml směsí kyseliny dusičné a ethanolu v objemovém poměru 4:1, vařen po dobu 1 hodiny na vodné lázni pod zpětným chladičem.

Po ukončení jednohodinového vaření je vzorek dřeva přefiltrován přes předem zváženou skleněnou fritu S3, je promyt horkou vodou, studenou vodou a ethanolom. Izolovaná celulóza je sušena při 105 °C do konstantní hmotnosti. Po vychladnutí vzorku v exsikátoru je produkt zvážen a procentuální zastoupení celulózy podle Kürschnera-Popika je dopočteno podle vztahu

$$x_{KPC} = \frac{\Delta m}{m_{a.s.}} \cdot 100, \quad (21)$$

který je vypočten z rozdílu hmotnosti frity s vysušeným tuhým vzorkem a hmotnosti prázdné frity, Δm a navážky absolutně suchého vzorku dřeva použitého pro extrakci binární směsí benzen-ethanol $m_{a.s.}$ [21,37].

4.5 STANOVENÍ ROZPUSTNOSTI CELULÓZY

Jako alfacelulózu označujeme nerozpustný podíl celulózy v 17,5 % NaOH při 20 °C. Rozpustný podíl celulózy se označuje jako betacelulóza a gamacelulóza, přičemž gama-celulóza po okyselení zůstává v roztoku.

Z chemického hlediska je alfacelulóza v podstatě celulóza ve smyslu definice, ale obsahuje i malé množství hemicelulóz. Gamacelulóza je složena z hemicelulóz a betacelulóza se původně v dřevu nenachází a vzniká destrukcí celulózy, tudíž má nízký polymerační stupeň a skládá se zejména z β -D-glukopyranózových jednotek a produktů, které vznikají při odbourání celulózy [21].

Potřebné zařízení:

- Analytické váhy, pipetík či automatická pipeta, plotýnkový vařič, stopky, sušárna, varná konvice, vodní lázeň a vývěva.

Potřebné laboratorní sklo a pomůcky:

- Büchnerova nálevka, byreta včetně stojanu, exsikátor, filtrační papír, fritu S2, kádinky, odměrná baňka, odměrné válce, odsávací láhev, pH papírky, pipety, skleněná tyčinka a váženka.

Chemikálie:

- Dichroman draselný, jodid draselný, hydroxid sodný, kyselina octová, kyselina sírová, škrob, thiosíran sodný a voda.

Pracovní postup:

Stanovení alfacelulózy probíhá pomocí 17,5 % hydroxidu sodného podle normy Tappi T 203 cm-99 [40]. Vzorek dezintegrovaného dřeva, cca 1 g, je navážen a převeden do 100ml kádinky, u tohoto vzorku je také stanovena i jeho vlhkost. Nejprve ke vzorku je odpipetováno 6 ml 17,5% hydroxidu sodného a vzorek je nechán 3 minut stát. Po této době je vzorek rozvláknován pomocí skleněné tyčinky 3 minuty, pohybem nahoru dolů, aby nedocházelo k ulpívání vzorku na stěnách kádinky. Dále jsou ke vzorku odpipetovány 2 ml 17,5 % hydroxidu sodného a vzorek je rozvláknován po dobu 2,5 minuty. Tento proces je znovu opakován, tudíž opět jsou přidány 2 ml 17,5% hydroxidu sodného, a za tímto přídatkem následuje 2,5minutové rozvláknování skleněnou tyčinkou. Na závěr jsou odpipetovány ještě 2 ml 17,5% hydroxidu sodného, ale rozvláknování trvá již pouze 1 minutu, a poté je vzorek nechán odležet po dobu 30 minut.

K takto připravenému vzorku je přidáno 15 ml destilované vody, vzorek je promíchán a zfiltrován přes předem zváženou fritu o velikosti pórů S2. Filtrát přelijeme do 500ml odměrné baňky, kde ho zachováme pro stanovení betacelulózy a gamacelulózy. Nerozpustný podíl na fritě je prolit 1000 ml destilované vody, tímto množstvím je doplněna odměrná baňka, poté neutralizujeme 40 ml 10% kyseliny octové za přerušovaného odsávání a 1000 ml destilované vody, aby vystupující filtrát měl neutrální pH.

Frita se vzorkem neboli s nerozpuštěná alfacelulóza, je sušena v sušárně při 105 °C po dobu 4 hodin. Z hmotnosti je dopočteno procentuální zastoupení alfacelulózy rovnicí

$$x_{\alpha} = \frac{m_{\alpha}}{m_{a.s.}} \cdot 100, \quad (22)$$

kde m_{α} je hmotnost alfacelulózy v g a $m_{a.s.}$ je hmotnost absolutně suchého vzorku použitého ke stanovení v g [25,40].

Betacelulózu stanovujeme z filtrátu, tudíž z 500ml odměrné baňky odpipetujeme 50 ml na společné stanovení betacelulózy i gamacelulózy a 50 ml na stanovení samotné gamacelulózy. Do 50ml filtrátu přidáme 10 ml dichromanu draselného o koncentraci 0,001667 mol l⁻¹ a potom za stálého míchání velmi opatrně 5 ml koncentrované kyseliny sírové. Roztok povaříme přesně 5 minut od počátku varu. Po vychladnutí roztoku přidáme 20 ml jodidu draselného a vyloučený jód ztitrujeme thiosíranem sodným o koncentraci 1 mol l⁻¹ za použití škrobového mazu jako indikátoru do přechodu temně modré barvy v šedomodrou barvu chromitých solí. Spotřeba thiosíranu sodného je hodnota A ml.

Dalších 50 ml filtrátu zneutralizujeme 5 ml koncentrované kyseliny octové. Po neutralizaci roztok zahříváme 30 minut na vodní lázni, vysráženou celulózu zfiltrujeme přes filtrační papír a promyjeme horkou destilovanou vodou a filtrát zpracujeme stejným postupem, jak již bylo výše uvedeno, povaříme, přidáme jodid a vyloučený jód ztitrujeme thiosíranem. Spotřeba thiosíranu sodného je hodnota B ml.

Posledním úkolem je dopočítat hodnoty betacelulózy a gamacelulózy, podle následujících vztahů

Spotřeba thiosíranu sodného A v ml je dosazena do vztahu

$$x_{\gamma} = \frac{(10-A) \cdot 0,00675 \cdot 1000}{m_{a.s.}}, \quad (23)$$

kde $m_{a.s.}$ je hmotnost absolutně suchého vzorku použitého ke stanovení v g a výsledná hodnota gamacelulózy vychází v % [40,41].

Spotřeba thiosíranu sodného B v ml je dosazena do vztahu

$$x_{\beta\gamma} = \frac{(10-B) \cdot 0,00675 \cdot 1000}{m_{a.s.}}, \quad (24)$$

kde $m_{a.s.}$ je hmotnost absolutně suchého vzorku použitého ke stanovení v g a k výsledné hodnotě betacelulózy je použita rovnice

$$x_{\beta} = x_{\beta\gamma} - x_{\gamma}. \quad (25)$$

Výsledek betacelulózy vyjadřuje rovnice v % [40,41].

4.6 STANOVENÍ POLYMERACNÍHO STUPNĚ CELULÓZY

Struktura celulózy způsobuje nerozpustnost celulózy v běžných rozpouštědlech, proto jsou na rozpuštění celulózy použita taková rozpouštědla, která proniknou do její nadmolekulární struktury. Rozpouštědla současně nesmí celulózu degradovat, jelikož by byly zkresleny výsledky původní hodnoty relativní molekulové hmotnosti a polymeračního stupně. Mezi tyto rozpouštědla patří vodou rozpustné komplexní sloučeniny s objemnými molekulami, které obsahují měď, kadmium, kobalt, nikl anebo železo [21].

V následujících kapitolách je uvedena příprava třech těchto rozpouštědel, pomocí nichž je určeno nejprve limitní viskozitní číslo suroviny, celulózy či alfacelulózy, které je zároveň i mírou pevnostních vlastností v souvislosti s molekulovou hmotností celulózy. Limitní viskozitní číslo lze vyjádřit jako průměrný polymerační stupeň, respektive stupeň degradace celulózy [42].

Potřebné zařízení:

Příprava rozpouštědla FeTNa

- Analytické váhy, ledovač, míchadlo, teploměr a vývěva.

Příprava Cadoxenu

- Analytické váhy, ledovač, teploměr a vývěva.

Příprava Kuenu

- Analytické váhy, ledovač, míchadlo, teploměr, topné míchadlo a vývěva.

Pracovní postup

- Analytické váhy, pipetík či automatická pipeta, stopky, Ubbelohdeho viskozimetr včetně stojanu a balonku, a třepačka.

Potřebné laboratorní sklo a pomůcky:

Příprava rozpouštědla FeTNa

- Frita S2, kádinky, odměrná baňka, skleněná tyčinka a vývěva.

Příprava Cadoxenu

- Byreta včetně stojanu, frita S3, titrační baňka a vývěva.

Příprava Kuenu

- Erlenmayerova baňka, frita S3, kádinky a odsávací baňka.

Pracovní postup

- Mlecí tělíska (skleněné kuličky), nálevka, polyethylenové lahvičky a odměrné baňky.

Chemikálie:

Rozpouštědlo FeTNa (teatrát sodný s komplexy železa)

- Dusičnan železitý, hydroxid sodný, vinan sodný a voda.

Rozpouštědlo Cadoxen

- Ethylendiamin, kyselina chlorovodíková, methylčerveň, oxid kademnatý a voda.

Rozpouštědlo Kuen (kupriethylendiamin) – varianta A

- Ethylendiamin a hydroxid měďnatý.

Rozpouštědlo Kuen (kupriethylendiamin) – varianta B

- Ethylendiamin, fenolftalein, hydroxid amonný, hydroxid sodný, chlorid barnatý, síran měďnatý a voda.

Pracovní postup:

Příprava rozpouštědla FeTNa

Rozpouštědlo FeTNa bylo vyvinuté v rozsáhlé výzkumné práci Jaymeho v roce 1956. Roztok je složen z vinanu sodného, dusičnanu železitého a hydroxidu sodného. Tyto látky společně tvoří komplexní sloučeninu, Obrázek 8.

během neustálého míchání 850 ml 20% hydroxidu sodného vytemperovaného na cca 10–14 °C. Sraženina tvořená hydroxidem měďnatým je dekantována destilovanou vodou, dokud promývací voda dává zbarvení na fenolftalein a je tvořena sraženina po přidání roztoku chloridu barnatého. Promytý hydroxid měďnatý je převeden do baňky a k němu je přidáno 160 ml 70% ethylendiaminu za stálého chlazení. Po přidání veškerého objemu ethylendiaminu je roztok míchán 12 až 16 hodin, poté se nechá odstát 8 hodin a poté je zfiltrován přes fritu S3. Toto rozpouštědlo je uchováváno v chladu a temnu a do 1 až 2 měsíců by mělo být spotřebováno [42].

Pracovní postup

Průměrný polymerační stupeň je stanoven nepřímo na základě změření doby výtoku samotného rozpouštědla a rozpouštědla s rozpuštěným vzorkem dřeva, celulózy či alfacelulózy. Protože doba výtoku závisí na teplotě testované kapaliny, jsou jak rozpouštědlo, tak i roztoky vlákniny udržovány při teplotě laboratoře. Pro analýzu polymeračního stupně je použit propad vzorků po síťování, tyto vzorky jsou naváženy na analytických vahách o hmotnosti v rozsahu cca 0,01–0,05 g. Vzorky jsou přeneseny do polyethylenových lahvíček o objemu 50 ml, ve kterých jsou smočeny 10 ml rozpouštědla. Po nabotnění je přidáno ještě dalších 20 ml rozpouštědla vytemperovaného na laboratorní teplotu. Polyethylenové lahvičky se vzorky a vloženými mlecími tělisky (25 skleněných kuliček o průměru 5 mm) jsou upevněny do laboratorní třepačky. Frekvenci kmitů a jejich amplitudu je třeba nastavit tak, aby se skleněná náplň pohybovala v celém objemu kapaliny a nedocházelo pouze k jejímu převalování po dně polyethylenové nádoby. Po rozpuštění suroviny je obsah lahviček převeden do 50ml odměrných baněk a doplněn po rysku rozpouštědlem. Měřena je doba průtoku pomocí Ubbelohdeho viskozimetru s kapilárou o průměru 1,15 mm. Nejdříve je změřen čas průtoku rozpouštědla a potom i doby průtoku pro jednotlivé vzorky, kterými je nutné předem viskozimetr vypláchnout, přičemž před nalitím vzorku je nutné vzorek důkladně promíchat. Každé měření doby průtoku vzorku kapilárou probíhá minimálně pětkrát (Obrázek 9).



Obrázek 9 Měření polymeračního stupně pomocí Ubbelohdeho viskozimetru [36]

Na základě doby výtoku testovaného roztoku o dané koncentraci suroviny a doby výtoku samotného rozpouštědla je vypočítán viskozitní poměr z následujícího vztahu

$$\eta_{rel} = \frac{\tau_1}{\tau_0}, \quad (27)$$

kde τ_1 je doba výtoku vzorku rozpuštěného v rozpouštědle, τ_0 značí dobu výtoku samotného rozpouštědla a viskozitní poměr je η_{rel} .

Relativní rozdíl viskozity neboli specifická viskozita je definována jako

$$\eta_{sp} = \eta_{rel} - 1. \quad (28)$$

Viskozitní číslo neboli redukováná viskozita η_{red} je definováno vztahem ve tvaru

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{\rho}, \quad (29)$$

v němž koncentrace suroviny ρ je vyjádřena v g na 100 ml roztoku. Jednotkou viskozitního čísla pak je $\text{dl}\cdot\text{g}^{-1}$.

Limitní viskozitní číslo LVN v $\text{dl}\cdot\text{g}^{-1}$ je definováno rovnicí

$$LVN = \lim_{\rho \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{\rho}. \quad (30)$$

Hodnotu limitního viskozitního čísla je možné určit graficky jako hodnotu úseku na ose souřadnic, vynese-li se viskozitní číslo, η_{red} proti koncentraci vlákniny, ρ vyjádřené v g na 100 ml. Aproximací experimentálně získané závislosti pro $\rho = 0$ je odečteno na ose souřadnic, na níž jsou znázorněny hodnoty limitního viskozitního čísla neboli hodnota úseku [25].

Podle Kačíka a Solára [21] je průměrný polymerační stupeň stanoven následující rovnicí

$$PPS = 193,5 \cdot LVN^{1,064}. \quad (31)$$

5 HOLOCELULÓZA

Holocelulóza je tvořena celulózou a hemicelulózami, které by měli po delignifikaci zůstat nezměněné v porovnání se stavem, v jakém se nachází ve dřevu. Ideální delignifikace by měla úplně odstranit lignin bez působení na polysacharidy, ale dosud není známá metoda, která by úspěšně splnila tyto kritéria. Izolovanou holocelulózu posuzujeme podle třech důležitých kritérií, a to minimální množství zbytkového ligninu, minimální ztráta polysacharidů, zejména hemicelulóz, a minimální oxidační a hydrolytická degradace celulózy. Kromě celulózy a hemicelulóz se nachází v holocelulóze i polyuronové kyseliny, které si liší od hemicelulóz [21,43].

Při laboratorním stanovení celulózy se nejčastěji používají tyto metody, a to delignifikace chloritanem sodným v prostředí kyseliny octové, chlorace zahrnující extrakci horkými alkoholovými roztoky organických zásad, anebo delignifikace kyselinou peroxycetovou [21,43]

5.1 STANOVENÍ HOLOCELULÓZY PODLE WISEA

Metoda stanovení holocelulózy podle Wisea je chloritanová metoda. Tato Wiseho metoda umožňuje získat holocelulózu bez větších ztrát polysacharidů [44].

Potřebné zařízení:

- Analytické váhy, digestoř s přívodem vody, ledovač, pipetky případně automatické pipety, plotýnkový vaříč, sušárna, teploměr, vodní lázeň, a vývěva.

Potřebné laboratorní sklo a pomůcky:

- Erlenmayerova baňka, exsikátor, fritra S3, kádinky, odměrná či Erlenmayerova baňka jako víčko, odměrné válce a odsávací baňka.

Chemikálie:

- Aceton, ethanol, chloritan sodný, kyselina octová a voda.

Pracovní postup:

Ke stanovení holocelulózy je použit vzorek dezintegrovaného extrahovatelného dřeva po extrakci do ethanolu – kapitola 3.3.5. Vzorek po extrakci je převeden do 250ml Erlenmayerovy baňky, do níž je dále přidáno 160 ml destilované vody, 0,55 ml 99% kyseliny octové a 1,5 g chloritanu sodného. Jelikož vzniká při delignifikaci toxický oxid chloričitý, je delignifikace vykonávána v digestoři. Do hrdla 250ml Erlenmayerovy baňky je vložena 10ml nebo 25ml Erlenmayerova baňka, aby se zabránilo úniku oxidu chloričitého do okolí. Erlenmayerova baňka s analyzovaným vzorkem je částečně ponořena do vodní lázně. Vodní lázeň je zahřívána na plotýnkovém vaříči, teplota vodní lázně je udržována v mezích od 74 do 79 °C.

Baňka je zahřívána jednu hodinu při reakční teplotě a její obsah je po cca 10 minutách promícháván. Po jedné hodině zahřívání je přidáno 0,55 ml 99% kyseliny octové a 1,5 g chloritanu sodného. Kyselina octová se musí přidávat jako první, aby bylo v roztoku stále kyselé prostředí. Po další hodině se opět přidává kyselina octová a chloritan sodný. Doba delignifikace činí 3 hodiny.

Na konci třetí hodiny chlorace je baňka přenesena do ledové lázně a obsah baňky je ochlazen na teplotu nižší než 10 °C. Holocelulóza je filtrována přes skleněnou pórovitou fritu S3. Na kvantitativní přenesení celého množství celulózy z Erlenmayerovy baňky a na odstranění zabarvení a zápachu oxidu chloričitého je použito, co nejmenší množství ledové destilované vody.

Takto získaný preparát na předem zvážené fritě je promyt cca 50 ml acetonu, cca 100 ml horkého ethanolu a 50 ml ledové destilované vody za přerušovaného odsávání, aby promývací kapaliny cca 5 minut reagovala s preparátem. Potom je fritra se vzorkem sušena při teplotě 105 °C do konstantní hmotnosti. Procentuální zastoupení holocelulózy ve vzorku je dopočítáno podle vztahu

$$x_{hol(W)} = \frac{\Delta m}{m_{a.s.}} \cdot 100, \quad 32)$$

z rozdílu hmotnosti frity s promytým a vysušeným koláčem a hmotnosti prázdné frity, Δm navážky vzorku dřeva vztaženého na absolutně suchou hmotnost vzorku, $m_{a.s.}$ [25,45].

5.2 STANOVENÍ HOLOCELULÓZY PODLE KLAUDITZA

Klauditzova metoda je založena na dlouhodobém působení chloritanu sodného o vysoké koncentraci a teplotě 35 až 30 °C.

Potřebné zařízení:

- Analytické váhy, sušárna, vodní lázeň a vývěva.

Potřebné laboratorní sklo a pomůcky:

- Exsikátor, frity S3, kádinka, hodinové sklo, odměrné válce, odsávací láhev a varná baňka s korkovým stojanem.

Chemikálie:

- Ethanol, chloritan sodný, kyselina octová a voda.

Pracovní postup:

Ke stanovení holocelulózy podle Klauditza je použit vzorek dezintegrovaného extrahovatelného dřeva po extrakci do binární směsi benzen-ethanol – kapitola 3.3.2. Vzorek po extrakci je promyt ethanolom a vysušen při teplotě 50 °C. Z takto upraveného vzorku je navážen 1 g do 50ml baňky, do níž je dále přidáno 35 až 40 ml roztoku chloritanu sodného, který je připraven rozpuštěním 80 g chloritanu sodného a 15 g kyseliny octové v 1000 ml destilované vody. Baňka je přikryta hodinovým sklíčkem a umístěna do vodní lázně. Delignifikační proces probíhá při teplotě 35 až 40 °C po dobu 40 hodin. Po skončení delignifikační reakce je směs přefiltrována přes předem zváženou fritu S3 a promyta 1000 ml ledové destilované vody a malým množstvím ethanolu. Potom je frity se vzorkem sušena při teplotě 105 °C do konstantní hmotnosti. Procentuální zastoupení holocelulózy podle Klauditza ve vzorku je dopočítáno podle vztahu

$$x_{hol(K)} = \frac{\Delta m}{m_{a.s.}} \cdot 100, \quad 33)$$

z rozdílu hmotnosti frity s promytým a vysušeným koláčem a hmotnosti prázdné frity, Δm navážky vzorku dřeva vztaženého na absolutně suchou hmotnost vzorku, $m_{a.s.}$ [21,45].

5.3 STANOVENÍ HOLOCELULÓZY CHLORAČNÍ METODOU

Při první chlorační metodě stanovení celulózy byl aplikován alkoholový roztoku pyridinu na extrakci rozpustného ligninu, tento postup byl během 20. století několikrát modifikován.

Potřebné zařízení:

- Analytické váhy, ledovač, sušárna a vývěva.

Potřebné laboratorní sklo a pomůcky:

- Exsikátor, frity S2, chlorační aparatura, odměrné válce a odsávací láhev.

Chemikálie:

- Ethanol, chlor, monoethanolamin a voda.

Pracovní postup:

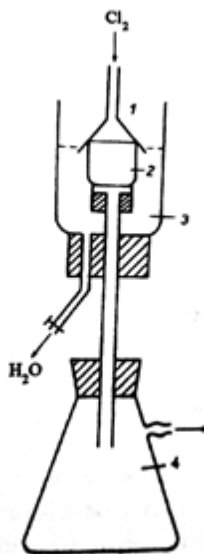
Stanovení chlorační metodou je podle normy ASTM D 1104-56 [45], mezi její nedostatky patří sorpce malého množství monoethanolaminu holocelulózou a mírný zbytek pentózanů v průběhu stanovení. Na stanovení holocelulózy chlorační metodou je použita aparatura zobrazená na Obrázku 10.

Do předem zváženého skleněného pórovitého filtru S2 jsou naváжены 2 g vzduchsuchého extrahovatelného dezintegrovaného dřeva. Vzorek je navlhčen destilovanou vodou o teplotě 10 °C a zbytek vody je odsán. Za pomalého odsávání je chlorován vzorek, tak, že se připoustí plynný chlor přes obrácený skleněný kelímek. Po třech minutách chlorování je vzorek na filtru dobře promíchán a chlorace probíhá ještě 2 minuty. Potom je ke vzorku přidán ethanol, aby se nadbytek chloru rozpustil a kyselina chlorovodíková, která vznikla během chlorace je po jedné minutě odsána.

Po těchto operacích je vypnuto vakuum, je přidáno dostatečné množství 3% roztoku monoethanolaminu v ethanolu, aby se vzorek dřeva úplně promyl, poté je vzorek promíchán, a nechán odstát. Po 2 minutách je roztok odsán a celý postup s aplikací směsi ethanol–monoethanolaminu je opakován. Zbylý roztok je odstraněn ze vzorku dvojnásobným promytím ethanolu a dvojnásobným promytím studenou destilovanou vodou o teplotě 10 °C. Nadbytek vody je odsán a vzorek na fritě je sušen do konstantní hmotnosti při teplotě 105 °C. Procentuální zastoupení holocelulózy chlorační metodou ve vzorku je dopočítáno podle vztahu

$$x_{hol(Cl)} = \frac{\Delta m}{m_{a.s.}} \cdot 100, \quad 34)$$

z rozdílu hmotnosti frity s promytým a vysušeným koláčem a hmotnosti prázdné frity, Δm navážky vzorku dřeva vztaženého na absolutně suchou hmotnost vzorku, $m_{a.s.}$ [21,45,46].



Obrázek 10 Aparatura pro chlorační metodu při stanovení holocelulózy (1-skleněný kelímek, 2-skleněný pórovitý filtr, 3-chladič, 4-odsávací láhev) [21]

5.4 STANOVENÍ HOLOCELULÓZY POMOCÍ Kyseliny peroxyoctové

Tato metoda je založena na oxidaci ligninu kyselinou peroxyoctovou, která je získána reakcí anhydridu kyseliny octové s peroxidem vodíku. Holocelulóza získaná tímto způsobem obsahuje méně karboxylových skupin, ale více karbonylových skupin, než holocelulóza izolovaná chloritanovými způsoby [21].

Potřebné zařízení:

- Analytické váhy, sušárna, teploměr, vodní lázeň a vývěva.

Potřebné laboratorní sklo a pomůcky:

- Erlenmayerova baňka, exsikátor, fritra S3, odměrné válce a odsávací láhev.

Chemikálie:

- Benzen, ethanol, kyselina peroxyoctová a voda.

Pracovní postup:

Navážka cca 2 g extrahovatelného dezintegrovaného vzorku dřeva je 60 minut zahřívána v baňce s 50 ml 3,5 až 4,5% kyseliny peroxyoctové na vodní lázni při teplotě 80 °C. Roztok je potom zředěn 100 ml destilované vody, zfiltrován přes předem zváženou fritu S3 a promyta 1000 ml destilované vody. Nakonec je holocelulóza promyta několika malými dávkami 25 ml směsi aceton-ethanol (1:1) a pak je vzorek sušen do konstantní hmotnosti při teplotě 105 °C. Procentuální zastoupení holocelulózy stanovené kyselinou peroxyoctovou je dopočítáno podle vztahu

$$x_{hol(PAA)} = \frac{\Delta m}{m_{a.s.}} \cdot 100, \quad 35)$$

z rozdílu hmotnosti frity s promytým a vysušeným koláčem a hmotnosti prázdné frity, Δm navážky vzorku dřeva vztáženého na absolutně suchou hmotnost vzorku, $m_{a.s.}$ [21,45].

6 HEMICELULÓZY

Hemicelulózy představují skupinu látek polysacharidického charakteru, rozpustných ve ředěných loužích a snadno hydrolyzovatelných zředěnými kyselinami. Hemicelulózy lze rozdělit na nativní hemicelulózy, ty se nacházejí přímo v rostlinných materiálech, a na hemicelulózy ve vláknech, které jsou izolované z rostlinných zdrojů chemickou cestou. Z důvodu, že nativní hemicelulózy jsou ve dřevě vázány převážně ve formě lignin–sacharidického komplexu, mají úplně jiné vlastnosti než hemicelulózy v izolovaných vláknech.

Z chemického hlediska jsou hemicelulózy tvořeny pentózany (xylan, araban a další), hexózany (manan, galaktan a jiné), polyuronovými kyselinami a poslední skupinou je celulóza o nižším průměrném polymeračním stupni než 200, která je rovněž rozpustná v louhu a má vlastnosti podobné hemicelulózám [12].

Hemicelulózy jsou považovány za doprovodné látky celulózy. Jedná se v podstatě o polysacharidy s krátkými postranními řetězci, některé z nich jsou kopolymery. Složení a zastoupení hemicelulóz ve dřevu jehličnatých a listnatých rostlin se liší. V listnatém dřevu je v hemicelulózách nejvíce zastoupená skupina xylanů, které se od xylanů jehličnanů liší tím, že mají vázané acetylové skupiny. Xylanové řetězce u jehličnatých dřevin jsou kratší a méně rozvětvené. U hemicelulóz jehličnanů je nejvíce zastoupená skupina mananů, které se od mananů listnáčů liší tím, že jejich hlavní řetězec molekuly je tvořený jedním druhem monosacharidu [47].

6.1 STANOVENÍ HEMICELULÓZ

Jako standardní metoda na izolaci a stanovení hemicelulóz je považovaná extrakce holocelulózy podle Wisea 5% a 24% hydroxidem draselným [44]. Při této metodě jsou alkalické roztoky hemicelulóz neutralizovány kyselinou octovou a vysráženy v nadbytku ethanolu. Vysrážené frakce jsou označovány jako hemicelulóza A (po extrakci 5% hydroxidem draselným) a hemicelulóza B (po extrakci 24% hydroxidem draselným [21,44].

Potřebné zařízení:

- Analytické váhy, dusík, vývěva, sušárna, varná konvice a vývěva.

Potřebné laboratorní sklo a pomůcky:

- Exsikátor, fritu S3, odměrné válce, odsávací baňka, promývačka a váženka.

Chemikálie:

- Aceton, dusík, hydroxid draselný a voda.

Pracovní postup:

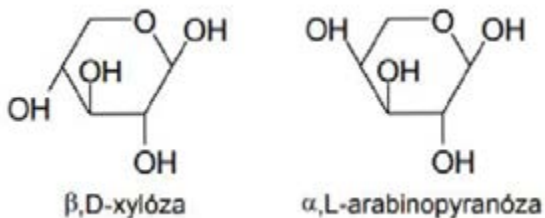
Navážka vzorku holocelulózy 1 g je v promývačce zalita 60 ml 5% hydroxidem draselným a probublána dusíkem 2 hodiny při laboratorní teplotě. Po této době je roztok zfiltrován přes předem zváženou fritu S3, odsán a je získán filtrát A, který je ponechán stranou pro další zpracování. Zbytek na fritě je kvantitativně přenesen zpět do promývačky pomocí 60 ml 24% hydroxidu draselného, a také je probubláván dusíkem po dobu 2 hodin. Po ukončení extrakce je vzorek zfiltrován přes tu samou fritu S3 a filtrát B je ponechán pro další zpracování. Zbytek vzorku na fritě je promyt horkou vodou do neutrální reakce, potom 50 ml acetonu a následně je sušen při teplotě 105 °C do konstantní hmotnosti. Procentuální zastoupení hemicelulóz je dopočteno nepřímou metodou podle vztahu

$$x_{hem} = 100 - \frac{(m_{zb} \cdot 100)}{m_{hol(W)}} = \frac{(m_{hol(W)} - m_{zb})}{m_{hol(W)}} \cdot 100, \quad (36)$$

kde $m_{hol(W)}$ je hmotnost absolutně suché holocelulózy použité pro analýzu stanovené metodou podle Wisea a m_{zb} je hmotnost absolutně suchého zbytku po extrakci 5% a 24% hydroxidem sodným [21,44].

6.2 PENTÓZANY

Pentózany jsou polysacharidické látky, které při hydrolyze vytváří pentózy, konkrétně arabinózu a xylózu, Obrázek 11.



Obrázek 11 Pentózy [12]

Dřevní hmota listnáčů a některých jednoletých rostlin je tvořena značnou částí právě pentózany. Tudíž lze tvrdit, že hemicelulózy právě těchto rostlin jsou tvořeny převážně pentózany. Pokud je polysacharid založený na xylóze nazývá se xylan, pokud je polysacharid založen na arabinóze jmenuje se araban. Molekuly xylanu a arabanu se příliš neliší od molekuly celulózy, jsou kratší, mají menší polymerační stupeň, jejich struktura je podobná, až na to, že u pentóz chybí šestý uhlík v základním cyklu.

Pentózany s ostatními hemicelulózami je možné izolovat extrakcí zředěnými louhy, z těchto roztoků jsou pentózany sráženy alkoholem nebo kyselinami na látky, které se snadno hydrolyzují na xylózu a arabinózu. V případě působení koncentrovaných kyselin na pentózany dochází k hydrolyze, vzniklé pentózy se dehydratují za odštěpení třech molekul vody a přechází na furfural [12].

Potřebné zařízení:

- Analytické váhy, digestoř s přívodem vody, míchadlo, ledovač, sušárna a teploměr.

Potřebné laboratorní sklo a pomůcky:

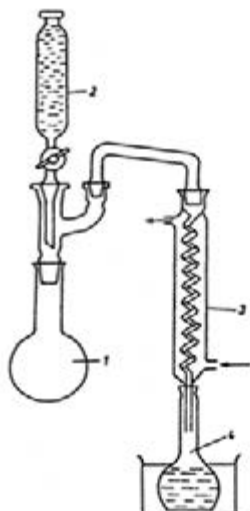
- Byreta včetně stojanu, dělicí nálevka, destilační aparatura, destilační baňka, exsikátor, odměrné baňky včetně zátky a odměrné válce.

Chemikálie:

- Bromičnan draselný, bromid draselný, jodid draselný, chlorid sodný, kyselina chlorovodíková, škrob, thiosíran sodný a voda.

Pracovní postup:

Nejprve probíhá destilace, kdy je k analýze naváženo cca 0,3 g extrahovatelného vzorku dřeva v binární směsi toluen-ethanol, kapitola 3.3.3. Vzorek navážený s přesností na čtvrté desetinné místo, u něhož známe sušinu, je přenesen do destilační baňky a je přidáno 20 g chloridu sodného, 100 ml 13,5% kyseliny chlorovodíkové a několik varných kamínků. Baňka je připojena na aparaturu zobrazenou na Obrázku 8.3 a na baňce je vyznačena poloha hladiny analyzovaného roztoku. Do dělicí nálevky je nalito 250 ml 13,5% kyseliny chlorovodíkové. Destilační baňka je zahřívána v topném hnízdě, než začne destilace. Po dobu destilace je v baňce udržován přibližně konstantní objem, čehož je dosaženo přidáváním cca 25 ml 13,5% kyseliny chlorovodíkové ve dvacetiminutových intervalech. Destilace je ukončena po 120 až 150 minutách, kdy je získán destilát o objemu cca 225–235 ml.



Obr. 1 Destilační aparatura na stanovení pentózanů
1 - destilační baňka, 2 - dělicí nálevka, 3 - zpětný chladič, 4 - odměrná baňka

Obrázek 12 Destilační aparatura pro stanovení pentózanů
(1-destilační baňka, 2-dělicí nálevka, 3-zpětný chladič, 4-odměrná baňka) [21]

Nejprve je uskutečněn slepý pokus, kdy do litrové odměrné baňky je nalito 250 ml 13,5% kyseliny chlorovodíkové, 50 ml destilované vody a přidáno 250 g ledové tříště připravené z destilované vody. Potom je opatrně přidáno 20 ml směsi, která obsahuje bromid draselný o koncentraci 0,2 mol·l⁻¹ a bromičnan draselný o koncentraci 0,04 mol·l⁻¹. Potom je odměrná baňka uzavřena zátkou, její obsah je důkladně promíchán a ponechán 5 minut reagovat. Pak je přidáno 10 ml jodidu draselného o koncentraci 10 hm. %. Důkladným protřepání je dosaženo absorpce jódových par. Roztok je titrován roztokem thiosíranu sodného o koncentraci 0,05 mol·l⁻¹ na škrobový indikátor, dokud není dosaženo přechodu tmavě fialového až hnědého zbarvení do odbarvení – průhledně čirý roztok.

Při vlastním stanovení je do litrové odměrné baňky vlit 230 ml destilátu, přidáno 50 ml destilované vody a 250 g ledové tříště připravené z destilované vody, tím je dosaženo teploty vzorku cca 0 °C. Dále je postupováno stejně jako v případě slepého pokusu, tj. nejprve je opatrně přidáno 20 ml směsi bromidu draselného a bromičnanu draselného, baňka je uzavřena zátkou, kapalina je důkladně promíchána a ponechána reagovat 5 minut. Po přidání 10 ml jodidu draselného a protřepání je roztok titrován thiosíranem sodným na škrobový indikátor, dokud roztok není odbarven z tmavofialové barvy do průhledně čiré barvy.

Procentuální zastoupení pentózanů ve vzorku je vypočteno podle vztahu

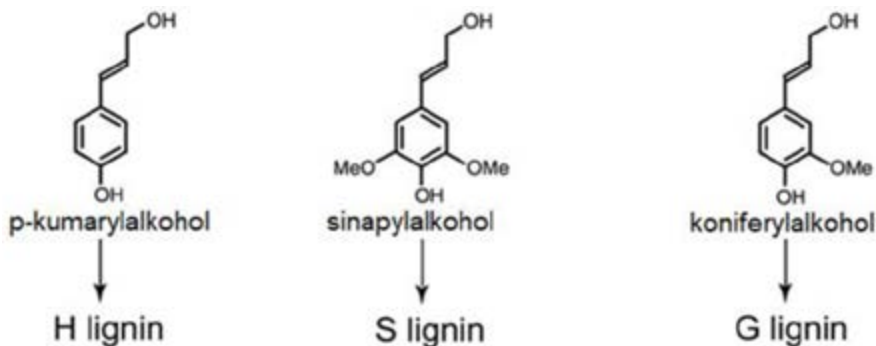
$$x_{pen} = \frac{7,5\rho (b_{Na_2S_2O_3} - a_{Na_2S_2O_3})}{m_{a.s.}} - 1, \quad (37)$$

kde ρ značí koncentraci thiosíranu sodného v mol·l⁻¹, $b_{Na_2S_2O_3}$ je spotřeba thiosíranu sodného při slepém pokusu v ml, $a_{Na_2S_2O_3}$ je spotřeba thiosíranu sodného při vlastním stanovením v ml a $m_{a.s.}$ je hmotnost absolutně suchého vzorku použitého pro analýzu. Hodnota 1 na pravé straně rovnice představuje korekci na 5-hydroxymethyl-2-furaldehyd, který vznikl při destilaci z hexózanů a součinitel 7,5 představuje faktor pro přepočítání množství 2-furaldehydu na pentózan [21,43,48].

7 LIGNIN

Dřevo se skládá z hlavních složek a doprovodných složek. Lignin je jednou z hlavních složek dřeva, 15–35 %, a je tedy nejrozšířenějším aromatickým polymerem na Zemi a druhým nejrozšířenějším polymerem po celulóze. Jeho rozložení v buněčné stěně nebo v jednotlivých částech stromu není rovnoměrné. Lignin je charakteristickou chemickou i morfologickou složkou tkání vyšších rostlin, kde se převážně vyskytuje ve vodivostních pletivech, které zajišťují, jak transport kapalin, tak i pevnostní vlastnosti. Vedle mechanické funkce má také funkci ochrannou, mechanicky zabraňuje penetraci mikroorganismů do dřeva.

Z hlediska chemického složení a struktury se jedná o velmi nepravidelný, náhodně zesíťovaný trojrozměrný polymer, který je složen z fenylpropanových jednotek spojených dvěma typy vazeb, tj. uhlík-uhlík (C–C) a etherového typu (C–O–C), a obsahujících dva základní typy funkčních skupin, tj. hydroxylové (–OH) a methoxylové (–OCH₃). Jednotlivé struktury ligninu jsou znázorněny na Obrázku 13.



Obrázek 13 Schématické znázornění struktury ligninu [49]

Nedostatky v metodách izolace ligninu značně ztěžují určení struktury tohoto přírodního materiálu, to je způsobeno tím, že lignin je látka mimořádně citlivá na jakékoliv chemické a fyzikální působení a při izolaci se více či méně mění. Původní lignin přítomný ve dřevě je určen tzv. protolignin. Pro izolaci ligninu je známo několik postupů, které mohou být rozděleny do dvou skupin. První skupina zahrnuje metody založené na odstranění celulózy a dalších složek dřeva chemickým způsobem a zachování ligninu jako nerozpuštěného zbytku. Druhá skupina zahrnuje metody, při nichž je lignin selektivně převeden do roztoku a z něho pak izolován [12,22].

7.1 LIGNIN PODLE KLASONA

Izolace ligninu v nezměněné podobě a bez samotné destrukce makromolekuly zatím není známa. Proto se využívají delignifikační postupy. Delignifikace je nevratný proces, jehož konečným produktem je lignin. Laboratorně se nejčastěji stanovuje metodou dle Klasona, tzv. Klasonův lignin [31].

Klasonův lignin je získán hydrolyzou sacharidů kyselinou sírovou o koncentraci 66 až 72 % při pokojové teplotě. Následují další operace, při kterých dochází k uvolnění esterových vazeb ligninu kyselinou sírovou [12].

Potřebné zařízení:

- Analytické váhy, digestoř s přívodem vody, muflová pec, pipetky případně automatické pipety, sušárna, topné hnízdo a vývěva.

Potřebné laboratorní sklo a pomůcky:

- Büchnerova nálevka, exsikátor, filtrační papír, kádinky, nálevka, odměrné válce, odsávací láhev, pipety, spalovací kelímky, varná baňka s korkovým stojanem, váženky a zpětný chladič.

Chemikálie:

- Kyselina sírová a voda.

Pracovní postup:

Klasonův lignin je stanoven podle normy Tappi T 222 om-11 [50], a to tak, že k vysušenému vzorku po extrakci acetonem, kapitola XXX, je přidáno takové množství 72% kyseliny sírové, aby na 1 g analyzovaného vzorku odpovídal přídavek 15 ml kyseliny sírové. Po 2 hodinách za občasného promíchávání je vzorek kvantitativně převeden z kádinky do 2000 ml baňky. Do ní je nejprve nalito cca 400 ml destilované vody, pak přidán analyzovaný vzorek reagující v koncentrované kyselině sírové, a nakonec je dolit zbytek destilované vody. Celkové množství přidávané destilované vody je vypočtené tak, aby bylo přidáno 575 ml vody na 1 g vzorku po extrakci a koncentrace kyseliny sírové tak klesla na cca 3 %.

Namíchané vzorky jsou vařeny 4 hodiny pod zpětným chladičem (Obrázek 14) a vychladlé baňky jsou pak vynášeny z topných hnízd a nechány odstát do dalšího dne. Další den jsou vzorky zfiltrány pomocí Büchnerovy nálevky s vloženým bezpopelovým filtračním papírem, který je předem zvážen. Vzorek je promýván 800 ml destilované vody, to by mělo zaručit neutrální hodnotu pH odcházejícího filtrátu.

Filtrační papír s vlhkým filtračním koláčem je převeden do předem zváženého kelímku, ve kterém je filtrační papír nejprve sušen při teplotě 105 °C do konstantní hmotnosti, což odpovídá cca 4 hodinám sušení. Po zvážení je možné stanovit procentuální zastoupení Klasonova ligninu, x_{KLL} podle následujícího vztahu

$$x_{KLL} = \frac{\Delta m}{m_{a.s.}} \cdot 100, \quad (38)$$

ve kterém je vypočten Δm je rozdíl suchého filtračního papíru s tuhým vzorkem a hmotností samotného filtračního papíru a $m_{a.s.}$ je absolutně suchá navážka vzorku pro stanovení.



Obrázek 14 Stanovení Klasonova ligninu [51]

Ovšem takto vypočtený lignin je i včetně popela přítomného ve vzorku, který je nerozpustný v koncentrované kyselině sírové. Proto pro přesnější stanovení je vzorek v kelímku ještě spálen v digestoři nad kahanem a následně žíhán v peci při teplotě 525 °C, tím je stanovena hmotnost popela, m_p . Procentuální zastoupení ligninu včetně korekce na popel je vypočteno rovnicí

$$x_{KLL(P)} = \frac{\Delta m - m_p}{m_{a.s.}} \cdot 100, \quad (39)$$

kde je od rozdílu prázdného a filtračního papíru po filtraci odečten i stanovený popel a následně je vše poděleno absolutně suchou navážkou původního vzorku ke stanovení [25,50,52].

7.2 LIGNIN PODLE KOMAROVA

Komarova metoda je modifikace metody Klasonovy, kdy je doba analýzy zkrácena.

Potřebné zařízení:

- Analytické váhy, digestoř s přívodem vody, muflová pec, sušárna, topné hnízdo a vývěva.

Potřebné laboratorní sklo a pomůcky:

- Büchnerova nálevka, exsikátor, filtrační papír, kádinky, nálevka, odměrné válce, odsávací baňka, pipety, spalovací kelímek, varná baňka, váženka a zpětný chladič.

Chemikálie:

- Kyselina sírová a voda.

Pracovní postup:

Je naváženo 1 g vysušeného vzorku po extrakci acetonem, kapitola 3.3.4, ke vzorku je přidáno 15 ml 72% kyseliny sírové, a vzorek je nechán 2,5 hodiny reagovat. Vzorek je čas od času promíchán, aby hydrolyza probíhala rovnoměrněji, a aby nedošlo k tvorbě hrudek materiálu. Směs je pomocí 200 ml destilované vody kvantitativně převedena do varné baňky a vařena 1 hodinu vařena pod zpětným chladičem, vychladlé baňky jsou vyndány z topných hnízd a nechány odstát do dalšího dne. Další den jsou vzorky zfiltrány pomocí Büchnerovy nálevky s vloženým bezpopelovým filtračním papírem, který je předem zvážen. Vzorek je promýván 800 ml destilované vody, což by mělo zaručit neutrální hodnotu pH odcházejícího filtrátu.

Filtrační papír s vlhkým filtračním koláčem vzorku je převeden do předem zváženého kelímku, ve kterém je filtrační papír nejprve sušen při teplotě 105 °C do konstantní hmotnosti, to odpovídá cca 4 hodinám. Po zvážení je možné stanovit procentuální zastoupení Komarova ligninu, x_{KOL} podle následujícího vztahu

$$x_{KOL} = \frac{\Delta m}{m_{a.s.}} \cdot 100, \quad (40)$$

v kterém je vypočten Δm je rozdíl suchého filtračního papíru s tuhým vzorkem a hmotností samotného filtračního papíru a $k_{a.s.}$ je absolutně suchá navážka vzorku pro stanovení.

Stejně jako u stanovení Klasonova ligninu, tak i v tomto případě je vypočtený lignin i včetně popela přítomného ve vzorku, který je nerozpustný v koncentrované kyselině sírové. Proto pro přesnější stanovení je vzorek v kelímku ještě spálen v digestoři nad kahanem a následně žihán v peci při teplotě 525 °C, tím je stanovena hmotnost popela, m_p . Procentuální zastoupení ligninu včetně korekce na popel je vypočteno rovnicí

$$x_{KOL(P)} = \frac{\Delta m - m_p}{m_{a.s.}} \cdot 100, \quad (41)$$

kde je od rozdílu prázdného a filtračního papíru po filtraci odečten i stanovený popel a následně je vše poděleno absolutně suchou navážkou původního vzorku ke stanovení [21,52].

7.3 LIGNIN PODLE STORCH-MÜLLERA

Při stanovení ligninu v listnatých dřevinách se někdy využívá tzv. Storch-Müllerova metoda, kdy je koncentrace kyseliny sírové snížena [42].

Potřebné zařízení:

- Analytické váhy, digestoř s přívodem vody, sušárna, topné hnízdo a vývěva.

Potřebné laboratorní sklo a pomůcky:

- Erlenmayerova baňka, exsikátor, fritra S3, hodinové sklo, odměrné válce, odsávací baňka a varná baňka.

Chemikálie:

- Kyselina sírová a voda.

Pracovní postup:

Je naváženo do Erlenmayerovy baňky 1 g vysušeného vzorku po extrakci acetonem, kapitola 3.3.4, ke vzorku je přidáno 25 ml 64% kyseliny sírové, baňka je zakryta hodinovým sklíčkem, a nechána 24 hodin odstát při teplotě 20 °C za občasného promíchávání. Obsah baňky je pomocí 200 ml destilované vody kvantitativně převeden do 500ml varné baňky a je zahříván k varu. Vzorek je vařen přesně 3 minuty a poté je obsah baňky zfiltrován přes předem zváženou fritu S3, na které je promyt do neutrální reakce destilovanou vodou. Neutralizovaný vzorek je sušen v sušárně při teplotě 105 °C do konstantní hmotnosti. Po zvážení je možné stanovit procentuální zastoupení Storch-Müllerova ligninu, x_{SML} , podle následujícího vztahu

$$x_{SML} = \frac{\Delta m}{m_{a.s.}} \cdot 100, \quad (42)$$

v kterém je vypočten Δm je rozdíl suché frity s tuhým vzorkem a hmotností prázdné frity a $m_{a.s.}$ je absolutně suchá navážka vzorku pro stanovení [21,43,52].

7.4 LIGNIN PODLE JAYMEHO

Princip tohoto stanovení spočívá v hydrolyze polysacharidů směsí kyseliny sírové a kyseliny fosforečné [43].

Potřebné zařízení:

- Analytické váhy, digestoř s přívodem vody, sušárna, topné hnízdo, varná konvice a vývěva.

Potřebné laboratorní sklo a pomůcky:

- Exsikátor, fritu S3, kádinka, odměrné válce, odsávací baňka, skleněná tyčinka, varná baňka s korkovým stojanem a zpětný chladič.

Chemikálie:

- Chlorid sodný, kyselina fosforečná, kyselina sírová a voda.

Pracovní postup:

Do kádinky je naváženo 1 g vysušeného vzorku po extrakci acetonem, kapitola 3.3.4, ke vzorku je přidáno 15 ml směsi kyselin (75% kyselina sírová ku 89% kyselině fosforečné v objemovém poměru 6:1), obsah je ihned promícháván, aby nedocházelo ke vzniku shluků po dobu 30 sekund a poté je vzorek ponechán 5 minut v klidu při teplotě 25 °C. Promíchání vzorku je zopakováno a vzorek je ponechán v klidu 35 minut při stejné teplotě. Poté je obsah kádinky převeden do varné baňky, je přidáno 400 ml destilované vody, a vzorek je 15 minut vařen pod zpětným chladičem. Baňka je odstavena na 10 minut a lignin je oddělen přes předem zváženou fritu S3, na které je promýván horkou vodou s malým přídatkem chloridu sodného, aby nevznikl koloidně dispergovaný lignin. Nakonec je vzorek promyt 20 ml destilované vody a vzorek je sušen v sušárně při teplotě 105 °C po dobu 4 hodin, což by mělo zaručit jeho konstantní hmotnost. Po zvážení je možné stanovit procentuální zastoupení Jaymeho ligninu, x_{JAL} , podle následujícího vztahu

$$x_{JAL} = \frac{\Delta m}{m_{a.s.}} \cdot 100, \quad (43)$$

v kterém je vypočten Δm je rozdíl suché frity s tuhým vzorkem a hmotností prázdné frity a $m_{a.s.}$ je absolutně suchá navážka vzorku pro stanovení [21,43,52].

2. ČÁST

CHEMICKÉ ZPRACOVÁNÍ DŘEVA

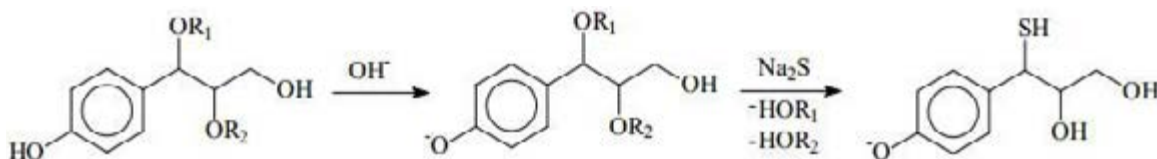
8 VÝROBA PAPIRENSKÉ VLÁKNINY

Vlákniny jsou vyrobené z vláknovin mechanickou, termomechanickou nebo chemickou cestou. Jsou zpracovávány pomocí rozvlákňování či mletí. Mohou se barvit, klížit či se k nim mohou přidávat další pomocné chemické prostředky. Chemický způsob zpracování dřeva spočívá v delignifikaci štěpků v roztoku chemikálií. Výsledným produktem je tzv. buničina, což jsou téměř čistá celulózová vlákna [53].

8.1 SULFÁTOVÁ VÁRKA

Smyslem sulfátového varného procesu je separovat dřevná vlákna rozpuštěním ligninu obsaženého v buněčných stěnách. Základní reakcí varného procesu je delignifikace. Delignifikace dřeva během várky je v podstatě extrakčním procesem, ve kterém se výchozí surovina skládá z ligninu a polysacharidového podílu. Na výchozí surovinu působí varný louh, kterým se ze dřeva odstraňuje lignin a současně i částečně polysacharidový podíl v poměru, který závisí na výchozí surovině, roztoku, teplotě a času působení. V počátečním stádiu várky se hydrolyzují jen hemicelulózy a lignin se začíná rozpouštět až po dosažení teplot okolo 140 °C. Chemické vaření buničiny se zaměřuje na odstranění ligninu nejenom ze stěn vlákna, ale také ze střední lamely tak, aby se vlákna dřeva mohla oddělit.

U ligninu nejprve dochází k neutralizaci kyselých hydroxylových skupin (-OH) a pak k hydrolyze za vzniku ve vodě rozpustných sodných solí, jak je schematicky znázorněno na Obrázku 15. V druhé fázi delignifikace dochází k úbytku ligninu kolem 90 %. V poslední fázi klesá významnost delignifikace, a naopak výrazně vzrůstá depolymerizace celulózy. Ztráta celulózy je při sulfátovém způsobu výroby buničiny přibližně 10–15 %. Nakonec také dochází ke vzniku nových vazeb mezi ligninem a polysacharidy, které jsou často velmi stabilní [54].



Obrázek 15 Neutralizace při delignifikaci u sulfátové várky [55]

Potřebné zařízení:

- Analytické váhy, digestoř s přívodem vody, pipetíky případně automatické pipety, rozvlákňovač případně ruční mixér, sušárna a topné hnízdo s varnou nádobou.

Potřebné laboratorní sklo a pomůcky:

- Exsikátor, lžice, násypka, pipety, plastové kbelíky, plastové nádoby, sítko, teploměr, varná nádoba, váženky a zpětný chladič.

Chemikálie:

- Deriváty antrachinonu, hydroxid sodný, sulfid sodný a voda.

Pracovní postup:

Příprava varného louhu

K přípravě varného louhu je důležité znát sušinu štěpek ve varných nádobách. S pomocí sušiny je bilančními rovnicemi dopočítáno složení příslušného varného louhu přidávaného do varných nádob. K objemu varného louhu je potřeba připočítat i vodu obsaženou ve dřevě. Sušina štěpek se zjistí podle návodu uvedeného v kapitole věnované vlhkosti.

Varný louh je připraven z vodovodní vody a bílého louhu. Objem jednotlivých kapalin je dopočítán pomocí bilančních rovnic. Pro výpočet je nutné znát hodnotu hydromodulu 1:3,5 až 4 a zanášku aktivních alkálií 18,5 %.

Bílý louh je pro várku ředěn vodou na potřebný objem a koncentraci, tak aby zanáška alkálií byla vztažena na absolutně suchý vzorek. Bílý louh je silně zásaditá sloučenina, kde hlavní složkou jsou aktivní alkálie – hydroxid sodný a sulfid sodný. Vedlejší složky bílého louhu jsou uhličitán sodný, síran sodný, thiosíran sodný, chlorid sodný, uhličitán vápenatý a další vzniklé soli a nečistoty [6].

Várka

Surovina je vložena pomocí násypky do varné nádoby a k ní je přidáno pipetou vypočtené množství varného louhu, smíchaného bezprostředně před várkou z bílého louhu a vodovodní vody podle hodnoty hydromodulu. Po uzavření varné nádoby začíná varný proces, který sestává ze čtyř period. V první periodě probíhá zavárka, při níž dochází k ohřevu lázně na teplotu cca 110 °C. Ve druhé periodě probíhá impregnace štěpky při teplotě 110–115 °C po dobu cca 30 minut. Poté následuje ohřev na 170 °C, přičemž je zvolena intenzita ohřevu tak, aby této teploty bylo dosaženo během 30–60 minut. Posledním krokem várky je dovárka při teplotě 170 °C, při které je štěpka dovařována na požadovaný stupeň odvaření, který je dopočítán pomocí tzv. H-faktoru.

Celý průběh várky je zaznamenáván v pětiminutových intervalech, kdy je odečítána teplota. Po dosažení 100 °C je potřeba pomocí relativní rychlostní konstanty pro sulfátovou várku, dopočítat již zmíněný H-faktor pro daný čas od začátku várky. H-faktor v jednotce hodina je definován následující rovnicí

$$H = \frac{1}{60} \int_{\tau=0}^{\tau=\tau} k_r d\tau \quad 44)$$

do níž se dosazuje čas v minutách.

H-faktor, jehož hodnota sloužila k identifikaci konce várky, tudíž k vyjímání varných nádob, byl odhadnut s využitím lichoběžníkového pravidla podle následujícího vztahu

$$H_i = H_{i-1} + \frac{\tau_i - \tau_{i-1}}{60} \cdot \frac{k_{r,i} + k_{r,i-1}}{2} \quad 45)$$

kde značí H_i , resp. H_{i-1} H-faktor pro daný, resp. předchozí časový interval v hodinách; τ_i resp. τ_{i-1} čas, při kterém byla odečtena aktuální, resp. předchozí teplota, v minutách; $k_{r,i}$ resp. $k_{r,i-1}$ relativní rychlostní konstantu odečtenou z Tabulky 1 pro aktuální, resp. předchozí teplotu.

Tabulka 1 Relativní rychlostní konstanty pro sulfátovou várku [56]

t, °C	k _r	t, °C	k _r	t, °C	k _r	t, °C	k _r
100	1,0	120	9,0	140	65,6	160	397,8
101	1,1	121	10,0	141	72,1	161	433,4
102	1,3	122	11,1	142	79,2	162	472,0
103	1,4	123	12,3	143	86,9	163	513,9
104	1,6	124	13,6	144	95,4	164	559,2
105	1,8	125	15,1	145	104,6	165	608,3
106	2,0	126	16,7	146	114,7	166	661,5
107	2,2	127	18,5	147	125,7	167	719,1
108	2,5	128	20,4	148	137,7	168	781,3
109	2,8	129	22,6	149	150,8	169	848,7
110	3,1	130	24,9	150	165,0	170	921,4
111	3,5	131	27,5	151	180,6	171	1000,1
112	3,8	132	30,4	152	197,4	172	1085,1
113	4,3	133	33,5	153	215,8	173	1176,9
114	4,8	134	36,9	154	235,8	174	1275,9
115	5,3	135	40,7	155	257,5	175	1382,8
116	5,9	136	44,8	156	281,2	176	1498,1
117	6,6	137	49,3	157	306,8	177	1622,5
118	7,3	138	54,3	158	334,7	178	1756,6
119	8,1	139	59,7	159	365,0	179	1901,1

Po dosažení požadovaného H-faktoru je vypnut ohřev vařáku a následuje chlazení varné nádoby ve vodě zhruba po dobu 15 minut. Po ochlazení varné nádoby je uvařený obsah kvantitativně převeden do připravených plastových nádob. Varná nádoba je vypláchnuta cca 100 ml vodovodní vody [7].

Praní, rozvláknění, separace

Uvařená buničina je nejprve odebrána z plastové nádoby po částech a ručně z ní je odstraněn nadbytek výluhu vymačkáním. Poté je buničina kvantitativně převedena do kbelíku, zředěna 1000 ml vodovodní vody a rovnoměrně promíchávána pomocí lžice. Suspenze buničiny je po 5 minutách vyluhování zfiltrována přes sítko a ručně vyždímána.

Po prvním stupni praní je buničina kvantitativně převedena do nádoby rozvlákňovače, nebo do nádoby, ve které se bude suspenze buničiny rozvláknovat pomocí mixéru. Vložené množství buničiny je zalito cca 1500 ml vodovodní vody a po dobu 10 minut probíhá rozvláknování. Rozvlákněná suspenze je zfiltrována přes sítko a ručně vyždímána. Abychom ze suspenze buničiny dostali převážně všechno množství výluhu je zapotřebí buničinu vyprat pomocí diskontinuálního zředovacího a zahušťovacího praní. Rozvlákněná buničina je kvantitativně převedena do kbelíku, zředěna 2000 ml vodovodní vody a rovnoměrně promíchávána. Takto připravená suspenze je ponechána po dobu 10 minut, aby mohlo docházet k vyluhování látek z vláken do prací vody. Po uplynutí této doby je suspenze přelita přes sítko, ručně zahuštěna vymačkáním výluhu. Tento postup opakujeme ještě třikrát, pokaždé doba vyluhování činí 10 minut.

8.2 DUSIČNANO-ALKALICKÁ VÁRKA

Zředěná kyselina dusičná uvolňuje hydrolyticky lignin-sacharidové vazby. Lignin se nitruje a částečně oxiduje na nitrolignin, který je rozpustný v alkáliích. Přitom nastává hydrolyza hemicelulózy na monosacharidy a z části též hydrolyza samotné celulózy. Po rozpuštění nitroligninu v louhu zůstává poměrně čistá celulóza [57].

Potřebné zařízení:

- Analytické váhy, digestoř s přívodem vody, rozvlákňovač případně ruční mixér, plotýnkový vařič či topné hnízdo pro kádinky, sušárna a topné hnízdo s varnou nádobou.

Potřebné laboratorní sklo a pomůcky:

- Exsíkátor, hodinové sklo, násypka, plastové kbelíky, plastové nádoby, sítko, skleněná tyčinka, varná nádoba, váženky a zpětný chladič.

Chemikálie:

- Hydroxid sodný, kyselina dusičná, kyselina octová a voda.

Pracovní postup:

Příprava varných chemikálií

Varnou chemikálií je 6% kyselina dusičná, na extrakci je použit 5% hydroxid sodný a ke konci procesu výroby je buničina neutralizována 1% kyselinou octovou, proto je zapotřebí si před várkou namíchat roztoky o uvedených koncentracích [57].

Várka

Várka se stává ze dvou procesů, a to z vlastní vaření a extrakce. Při vlastní várce jsou do 2000ml varné baňky vloženy štěpky s předem známou sušinou, o zvážené hmotnosti cca 100 g (u jednoletých rostlin 50 g) a doplněny 1000 ml 6% HNO₃. Tato směs je vařena od 20 do 50 minut pod zpětným chladičem, podle toho jaký chceme dosáhnout stupeň odvaření. Po vlastní várce je obsah baňky kvantitativně převeden na sítko a štěpky jsou promyty proudem tekoucí vody.

Následuje druhý proces – extrakce louhem, kdy promyté štěpky jsou převedeny do kádinky o objemu 2000 ml a zality 1000 ml 5% roztoku hydroxidu sodného, poté je roztok přiveden k varu a 10 minut probíhá vaření. Toto zahřátí a provaření je prováděno bez chladiče na plotýnkovém vařiči. Po extrakci je obsah kádinky zfiltrován pomocí sítko a opět promyt proudem tekoucí vody [57].

Rozvláknění, separace

Promyté štěpky jsou vloženy do nádoby rozvlákňovače (popř. mixéru), a zality 1000 ml vody a 3 minuty rozvláknovány.

U této várky probíhá po rozvláknění ještě neutralizace buničiny, kdy je rozvlákněná buničina zfiltrována přes sítko a rukou vyždímána. Poté je buničina vložena do 2000ml kádinky. Do kádinky je přidáno 1000 ml 1% kyseliny octové. Buničina je v kyselině dobře rozmíchána a ponechána v klidu 5 minut působení kyseliny octové, aby byly neutralizovány zbytky louhu. Posléze je buničina zfiltrována pomocí sítko a pořádně promyta pomocí vlažné vody.

8.3 NATRONOVÁ VÁRKA

Natronový proces výroby je známý od roku 1853, kdy byl přihlášen patent na alkalický rozklad dřeva za zvýšeného tlaku a teploty. Studené alkálie se však při přípravě buničiny používaly ještě dříve na delignifikaci bezdřevých rostlin. Dokonce se uvádí, že tento způsob pochází z období okolo roku 750, kdy se Arabové naučili vyrábět papír od čínských zajatců. První celulózka s natronovým procesem výroby byla v Pensylvánii, začala pracovat roku 1860 a na dřevo se působilo 5,5% NaOH při teplotě 150 °C.

Když se začal používat sulfátový proces, který byl v porovnání s natronovým hospodárnější z důvodu levnějších chemikálií a výroby buničiny s vyšším výtěžkem, natronový způsob už nedosahoval významné průmyslového postavení ve výrobě buničiny.

Výhodou natronového způsobu výroby buničiny je i jednoduché zpracování jednoletých rostlin na buničiny nejen dřevní suroviny. Proto se tento způsob komerčně využívá hlavně pro výrobu buničiny z jednoletých rostlin [31].

Potřebné zařízení:

- Analytické váhy, digestoř s přívodem vody, pipetíky případně automatické pipety, rozvlákňovač případně ruční mixér, sušárna a topné hnízdo s varnou nádobou.

Potřebné laboratorní sklo a pomůcky:

- Exsikátor, lžice, násypka, pipety, plastové kbelíky, plastové nádoby, sítko, teploměr, varná nádoba, váženky a zpětný chladič.

Chemikálie:

- Deriváty antrachinonu, hydroxid sodný a voda.

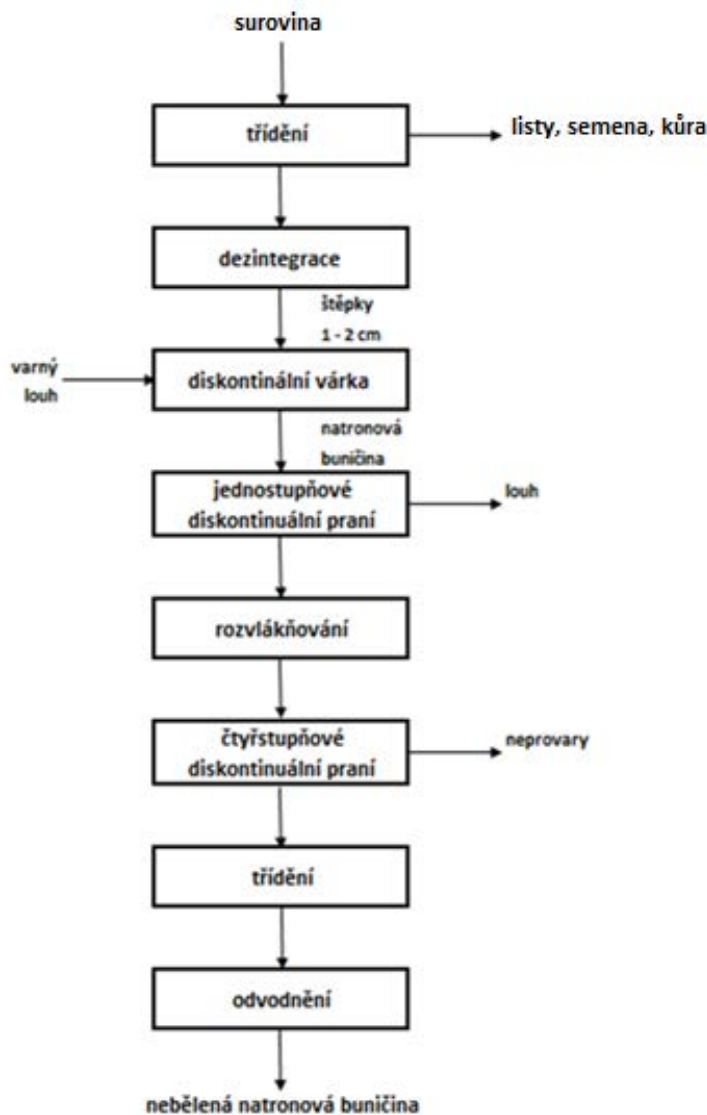
Pracovní postup:

Příprava varné chemikálie

Varný louh k delignifikaci je roztok hydroxidu sodného nebo vápenatého a vody, ke kterému může být přidáno i malé množství antrachinonu jako katalyzátoru. Do varného roztoku je započítána i voda obsažená ve vzorku, toto množství je zohledněno při určení vhodného hydromodulu. Objem jednotlivých kapalin je dopočítán pomocí bilančních rovnic. Pro výpočet je nutné znát hodnotu hydromodulu (většinou 1:5, 1:7 nebo 1:9) a zanášku aktivních alkálií (od 17 % do 19 %). Hydromodul udává poměr objemu vzorku a varného louhu. Nejčastěji se pro výrobu jako roztok používá 25% hydroxid sodný [58].

Várka

Celkový postup práce od přípravy vzorků, přes provedení várky až po zpracování získané buničiny, včetně analýzy buničiny, je téměř shodný jako v kapitole 8.1 Sulfátová várka a je znázorněn na následujícím schématu, Obrázek 16.



Obrázek 16 Zjednodušené schéma přípravy natronové buničiny [58]

Postup je obdobný jako u sulfátové várky, tudíž jsou naplněny varné nádoby materiálem. Varný louh je připraven bezprostředně před várkou smícháním roztoku hydroxidu sodného a vodovodní vody v předepsaném poměru. Při dávkování varného louhu do varných nádob je třeba roztok dávkovat na surovinu rovnoměrně.

Celý varný proces opět tvoří čtyři periody. V první dochází k ohřevu na teplotu 105 °C, při této teplotě začíná druhá část varného procesu – impregnace po dobu cca 30 minut. Ve třetí periodě probíhá ohřev v případě natronové várky pouze na 160 °C a následuje dovárka na požadované H-faktor, který se počítá podle rovnic uvedených v předchozí kapitole 8.1 Sulfátová várka, pouze s tím rozdílem, že pro natronovou várku se používají jiné relativní rychlostní konstanty, které uvádí Tabulka 2 [58].

Tabulka 2 Relativní rychlostní konstanty pro natronovou várku [59]

t, °C	k _r	t, °C	k _r	t, °C	k _r
100	1,0	124	17,32	148	216,75
101	1,13	125	19,36	149	239,32
102	1,29	126	21,63	150	264,11
103	1,46	127	24,15	151	291,34
104	1,65	128	26,95	152	321,33
105	1,87	129	30,06	153	354,02
106	2,11	130	33,51	154	389,97
107	2,38	131	37,33	155	429,39
108	2,69	132	41,57	156	472,58
109	3,04	133	46,27	157	519,89
110	3,43	134	51,47	158	571,67
111	3,86	135	57,22	159	628,34
112	4,35	136	63,58	160	690,32
113	4,90	137	70,62	161	758,09
114	5,51	138	78,39	162	832,15
115	6,20	139	86,98	163	913,06
116	6,96	140	96,45	164	1001,41
117	7,82	141	106,91	165	1097,84
118	8,77	142	118,44	166	1203,06
119	9,84	143	131,15	167	1317,81
120	11,03	144	145,15	168	1442,92
121	12,36	145	160,57	169	1579,25
122	13,84	146	177,54	170	1727,76
123	15,49	147	196,22	171	1889,47

Po dosažení požadovaného H-faktoru nastává konec várky, varné nádoby jsou vychlazeny a zpracovány shodně jako v kapitole 8.1 Sulfátová várka.

8.4 CHEMICKÁ VÁRKA POMOCÍ KYSELINY PEROCTOVÉ – ORGANOSOLV

Pro tento způsob vaření jsou vhodné i nedřevné rostliny, které mohou být při chemické várcce považovány za vhodnou alternativu dřeva za účelem získání vláknitých materiálů. Při získání buničiny pomocí kyseliny peroctové, je při kyselé delignifikaci nižší spotřeba energie, než je požadována u tradičních metod výroby buničiny (sulfátový a sulfíťový proces).

Při tomto procesu vaření se během oxidace ligninu kyselina octová spotřebovává na kyselinu peroctovou. Peroxid vodíku je spotřebován při tvorbě kyseliny peroctové, nicméně je současně ztracen při rozkladu během vaření, což má za následek uvolnění molekulárního kyslíku. Získaná buničina je charakterizována vyšším stupněm bělosti. To souvisí se schopností kyseliny peroctové, která nejen oxiduje lignin, ale také redukuje či eliminuje jeho chromoforové skupiny [60].

Potřebné zařízení:

- Analytické váhy, digestoř s přívodem vody, pipetky případně automatické pipety, rozvlákňovač případně ruční mixér, sušárna a vodní lázeň.

Potřebné laboratorní sklo a pomůcky:

- Exsikátor, lžice, násypka, pipety, plastové kbelíky, plastové nádoby, sítko, teploměr, varná nádoba, váženky a zpětný chladič.

Chemikálie:

- Ledová kyselina octová, peroxid vodíku 30% a voda.

Pracovní postup:

Příprava varné chemikálie

Varná chemikálie pro vaření této chemické várky vznikne smícháním 30% koncentrovaného peroxidu vodíku předchlazeného na $-2\text{ }^{\circ}\text{C}$ s ledovou kyselinou octovou v objemovém poměru 7:3. Takto připravený roztok je připravován dopředu a uchován na tmavém a chladném místě, aby se dosáhlo koncentrace kyseliny peroctové 8 % a koncentrace peroxidu vodíku 6 % [60].

Várka

Varný proces neboli delignifikace suroviny je prováděna v tepelně odolné baňce umístěné ve vodní lázni o teplotě $95\text{ }^{\circ}\text{C}$ pod zpětným chladičem, aby se zabránilo ztrátám varné chemikálie při vaření. Postup je shodný jako u předcházejících kapitol, tj. naváží se materiál, u kterého se zároveň stanoví sušina, poté se přidá dopočtené množství chemikálií podle objemu varné baňky (pro 2l varnou baňku: materiál cca 100 g; množství varné chemikálie 1 litr, tudíž v poměru 1:10 varná chemikálie a voda.

Hydromodul je 1:10 a doba vaření je od 60 do 180 minut, podle toho, jaký je požadován výsledný stupeň odvaření. Prodloužení doby delignifikace z 90 na 180 minut vede ke snížení výtěžku buničiny, ale i ke snížení zbytkového ligninu. Na konci procesu vaření je uvařená suspenze promyta vodou přes sítko k odstranění zbytkové varné chemikálie [60].

Rozvláknění

Rozvláknění probíhá v rozvlákňovači nebo pomocí mixéru v 1500 ml vodovodní vody. Poté je buničina zfiltrována přes sítko a vyždímána.

8.5 CHEMICKO-MECHANICKÁ VÁRKA

Tato vláknina má velmi nízkou pevnost, tudíž nelze použít pro výrobu papíru nižších plošných hmotností než $100 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$. V celulózo-papírenském průmyslu však lze využít tuto vlákninu pro tvorbu lisovaných produktů.

Jelikož tyto způsoby tvorby vlákniny probíhají za studena nedochází k takové delignifikaci, jako u chemických způsobu probíhající za zvýšené teploty. Avšak výtěžnost těchto procesů je výrazně vyšší než u varných metod [61].

Potřebné zařízení:

- Analytické váhy, nožový mlýn, pipetíky případně automatické pipety, rozvlákňovač případně ruční mixér, sušárna a zařízení na síťovou analýzu.

Potřebné laboratorní sklo a pomůcky:

- Exsikátor, nádoba k sušení štěpek, plastové kbelíky, síta na síťovou analýzu.

Chemikálie:

Studený neutrálně sulfitový způsob

- Siřičitan sodný, uhličitan sodný a voda.

Studený alkalický sulfitový způsob

- Siřičitan sodný a voda.

Studený natronový způsob

- Hydroxid sodný a voda.

Pracovní postup:

Příprava chemikálie

Záleží, jaký způsob tvorby chemo-mechanické vlákniny za studena je vybrán, v případě neutrálního sulfitového procesu je vytvořena směs ze siřičitanu a uhličitanu sodného, u ostatních jen z uvedených chemikálií pro daný způsob. Roztok k louhování je vhodný vytvořit v rozmezí 10 až 15 hmotnostních % oxidu sodného na absolutně suchý vzorek [61].

Louhování

Z materiálu k vaření jsou vytvořeny štěpky o velikosti cca 2 cm. Tyto štěpky jsou nejprve sušeny při teplotě $60 \text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 5 hodin, po sušení jsou štěpky pomlety pomocí mlýnu. Pomletá surovina je přesítována a zádrž na sítu o straně oka cca 0,3 mm je použita k procesu louhování.

Hydromodul pro louhování je 1:15 a vyluhování probíhá v kbelících při laboratorní teplotě po dobu cca 18 hodin. Po louhování je vláknina pomleta pomocí ručního mixéru a je vytvořena suspenze pro výrobu archů, které se poté vyrábí pomocí lisu.

9 ROZBOR VÝLUHŮ

Výluhy z várek obsahují velké množství složek, z nichž nejpodstatnější jsou voda, volný oxid siřičitý, obsah lignosulfonátů či alkalického ligninu a sacharidů. Dále mohou obsahovat organické kyseliny, 2-furaldehyd, alkoholy a jiné látky v menším množství [11,42].

9.1 STANOVENÍ CELKOVÉ SUŠINY, POPELA A ORGANICKÉ SUŠINY

9.1.1 CELKOVÁ SUŠINA

Potřebné zařízení:

- Analytické váhy, sušárna a vodní lázeň.

Potřebné laboratorní sklo a pomůcky:

- Exsikátor, odměrné válce a spalovací kelímky.

Chemikálie:

- Analyzovaný vzorek a voda.

Pracovní postup:

Hmotnost celkové sušiny louhu se stanoví pomocí odpaření, a to tak, že nalijeme 10 ml výluhu do předem zváženého a vysušeného kelímku. Výluh převedený do kelímku je zvážen, poté zahříván pomocí vodní lázně a následně sušen do konstantní hmotnosti, tudíž 4 hodiny při teplotě 105 °C. Celková sušina je poté stanovena rovnicí

$$CS = \frac{\Delta m}{m_V} \cdot 100, \quad (46)$$

kde Δm je rozdíl hmotnosti kelímku po sušení a prázdného kelímku v g a m_V je hmotnost výluhu v g a CS je celková sušina v % [25].

9.1.2 OBSAH POPELA Z CELKOVÉ SUŠINY

Potřebné zařízení:

- Analytické váhy, kahan, muflová pec a sušárna.

Potřebné laboratorní sklo a pomůcky:

- Exsikátor, kleště, Pasteurovy pipety a spalovací kelímky.

Chemikálie:

- Analyzovaný vzorek a kyselina sírová.

Pracovní postup:

Obsah popela je stanoven tak, že celková sušina výluhu v kelímku (viz předchozí analýza, kapitola 9.1.1. Celková sušina) je pokapána několika kapkami koncentrované kyseliny sírové, tím je dosaženo toho, že všechny soli jsou převedeny na sírany. Takto upravená sušina je nejprve v kelímku odpařena nad kahanem a následně žihána v muflové peci při teplotě 600 °C po dobu 3 hodin. Po vychladnutí v exsikátoru je zvážen popel a jeho zastoupení vypočteno podle rovnice

$$P = \frac{m_P}{m_V \cdot \frac{CS}{100}} \cdot 100, \quad (47)$$

kde m_P je hmotnost popela po žihání, m_V je hmotnost výluhu v g, CS je celková sušina a P je obsah popela v % [25].

9.1.3 ORGANICKÁ SUŠINA Z CELKOVÉ SUŠINY

Potřebné zařízení:

- žádné

Potřebné laboratorní sklo a pomůcky:

- žádné

Chemikálie:

- žádné

Pracovní postup:

Podíl organické sušiny je vypočten na základě celkové sušiny a popela, které jsou popsány v předcházejících analýzách, a to podle vztahu

$$OS = 100 - P, \quad 48)$$

kde P je obsah popela a OS je organická sušina, obě hodnoty jsou v %. Obě hodnoty také lze vyjádřit dopočtením procentuálního zastoupení v celkové sušině [25].

9.2 ANALÝZA ČERNÉHO LOUHU

Analýza černého louhu se provádí z důvodu ekologického. Kvůli možnosti porovnat veličiny, které vstupují do výroby, a které naopak vystupují z výroby. Proto se provádí analýza fyzikálních veličin, jako je pH, hustota, viskozita, mezipovrchové napětí a koncentrace alkalického ligninu [25].

9.2.1 HODNOTA PH

Potřebné zařízení:

- pHmetr.

Potřebné laboratorní sklo a pomůcky:

- Kádinky.

Chemikálie:

- Analyzovaný vzorek a voda.

Pracovní postup:

Hodnota pH černého louhu je nejprve stanovena pomocí pH papírku a poté je provedeno stanovení pomocí pHmetru. Měření je provedeno tak, že kalibrovaná elektroda je vložena do kádinky s nalitým vzorkem výluhu a po ustálení hodnoty na displeji přístroje je odečtena příslušná hodnota pH. Poté je elektroda očištěna pomocí destilované vody, osušena hadříkem a měření je provedeno znovu. Pro každý vzorek je ideální pět měření, z kterých se pak stanoví průměrná hodnota [25].

9.2.2 HUSTOTA

Potřebné zařízení:

- Analytické váhy a pyknometr.

Potřebné laboratorní sklo a pomůcky:

- Kádinky.

Chemikálie:

- Analyzovaný vzorek a voda.

Pracovní postup:

Hustota černého louhu je určena pyknometrickým stanovením. Po zvážení suchého pyknometru (hmotnost m_1) je pyknometr naplněn destilovanou vodou a opětovně zvážen (hmotnost m_3). Potom je pyknometr naplněn měřenou kapalinou o stejné teplotě a také zvážen (hmotnost m_2). Na základě zjištěných hmotností je vypočtena hustota černého louhu podle vztahu

$$\rho = \frac{m_2 - m_1}{m_3 - m_1} \rho_w, \quad 49)$$

kde ρ je hustota černého louhu v $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$, ρ_w je hustota vody při teplotě v laboratoři v $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ [25].

9.2.3 DYNAMICKÁ VISKOZITA

Potřebné zařízení:

- Ubbelohdeho viskozimetr včetně stojanu a balonku, a stopky.

Potřebné laboratorní sklo a pomůcky:

- Kádinky a nálevka.

Chemikálie:

- Analyzovaný vzorek a voda.

Pracovní postup:

Viskozita černého louhu je měřena kapilárním Ubbelohdeho viskozimetrem. Nejprve je měřena destilovaná voda o známé teplotě, a tedy i známé viskozitě.

Destilovaná voda je nasáta nad rysku v Ubbelohdeho viskozimetru a následně je měřena doba průchodu mezi rýskami na viskozimetru. Ten stejný postup je použit i při měření černého louhu o stejné teplotě, jakou měla destilovaná voda. Z podílu dob průtoku destilované vody a černého louhu a ze známé viskozity destilované vody je stanovena viskozita černého louhu podle vztahu

$$\mu = \frac{\mu_w}{\rho_w t_w} \rho t, \quad 50)$$

kde μ značí dynamickou viskozitu měřené kapaliny v Pa·s, μ_w je dynamická viskozita vody v Pa·s, ρ je hustota měřené kapaliny v $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$, ρ_w je hustota vody v $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$, t je doba průtoku měřené kapaliny v s a t_w je doba průtoku vody v s [25].

9.2.4 POVRCHOVÉ NAPĚTÍ

Potřebné zařízení:

- Analytické váhy a stalagmometr.

Potřebné laboratorní sklo a pomůcky:

- Balonek pro nasátí kapaliny, kádinky a Petriho misky.

Chemikálie:

- Analyzovaný vzorek a voda.

Pracovní postup:

Povrchové napětí u černého louhu je stanoveno stalagmometricky. Tato kapková metoda je založená na porovnání hmotnosti jedné kapky kapaliny známého povrchového napětí (destilované vody) a jedné kapky kapaliny s neznámým povrchovým napětím (černého louhu).

Stalagmometr je naplněn vodou o teplotě v laboratoři o známém povrchovém napětí. Povrchové napětí pro destilovanou vodu je vypočteno podle vztahu

$$\gamma_w = 75,621 - 0,15t_w - 1,0266 \cdot 10^{-4} t_w^2, \quad 51)$$

kde t_w je teplota vody ve °C.

Na základě zvažení 50-ti kapek vyteklé destilované vody je zjištěna hmotnost jedné kapky vody. Stejný postup je použit i v případě měření povrchového napětí černého louhu. Ze známých hmotností jedné kapky destilované vody a měřené kapaliny při známém povrchovém napětí destilované vody je určeno povrchové napětí černého louhu podle vztahu

$$\gamma = \gamma_w \frac{m}{m_w}, \quad 52)$$

kde γ značí povrchové napětí měřené kapaliny v $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$, γ_w se týká vody v $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$, m je hmotnost kapky měřené kapaliny v g a m_w je hmotnost kapky vody v g [25].

9.2.5 KONCENTRACE ALKALICKÉHO LIGNINU

Důležitou charakteristikou uvařené buničiny je obsah zbytkového ligninu, do varného louhu zase přechází alkalický lignin, který lze stanovit spektrofotometricky. Množství alkalického ligninu neovlivňuje pouze stupeň odvaření buničiny, ale ve velké míře i jiné složky rostlin, které jsou v louhu vařeny [62].

Potřebné zařízení:

- Analytické váhy a UV-VIS spektrofotometr.

Potřebné laboratorní sklo a pomůcky:

- Kádinky, kyveta, odměrné baňky a třecí miska s tloučkem.

Chemikálie:

- Černý louh, hydroxid sodný, kyselina sírová a voda.

Pracovní postup:

Koncentrace alkalického ligninu je stanovena pomocí vysrážení. A to tak, že ze vzorku černého louhu je alkalický lignin vysrážen koncentrovanou kyselinou sírovou. Z takto vysráženého alkalického ligninu je připraven roztok, kdy 100 mg alkalického ligninu je rozpuštěno v 1000 ml vodného roztoku hydroxidu sodného o koncentraci 1 mol l^{-1} . Dalším ředěním roztoku vzniknou roztoky o koncentracích 1 až 30 mg alkalického ligninu na litr.

Koncentrace alkalického ligninu je pro připravené vzorky zjištěna spektrofotometricky, kdy je důležitá hodnota absorbance při vlnové délce 280 nm pro natronový louh a 290 nm pro sulfátový louh. Tyto hodnoty jsou vyneseny do grafu proti koncentraci a ze vzniklé závislosti je určena koncentrace alkalického ligninu natronového či sulfátového výluhu [25].

9.3 ANALÝZA BÍLÉHO LOUHU

Před přípravou varného louhu u sulfátové várky je zapotřebí stanovit složení bílého louhu, a to konkrétně: koncentrace síranu sodného, hydroxidu sodného, uhličitanu sodného, koncentraci aktivních, efektivních a celkových alkálií a sulfiditu.

Potřebné zařízení:

- Pipetíky případně automatická pipeta

Potřebné laboratorní sklo a pomůcky:

- Byreta včetně stojanu, kádinky, nálevka, odměrné válce, pipety a titrační baňka.

Chemikálie:

- Bílý louh, bromkrezolová zeleň, fenolftalein, formaldehyd, chlorid barnatý, kyselina chlorovodíková, thymolftalein a voda.

Pracovní postup:

Do titrační baňky je odpipetováno 5 ml bílého louhu, k němu je přidáno 30 ml destilované vody a 20 ml roztoku chloridu barnatého o koncentraci $1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$. Vzniklý roztok je ztitrován na indikátor thymolftalein kyselinou chlorovodíkovou do zmizení modrého odstínu (spotřeba titrační kyseliny V_A).

Poté je přidáno 5 ml zneutralizovaného formaldehydu, vznikne modré zbarvení a opět následně je vzorek ztitrován na indikátor fenolftalein do slabě růžového zbarvení (spotřeba titrační kyseliny V_B).

Poslední titrace je na indikátor bromkrezolovou zeleň do žlutého či krémového zbarvení (spotřeba titrační kyseliny V_C).

Z předešlých titrací jsou postupně dopočteny všechny koncentrace a množství alkálií.

Koncentrace Na_2S ($\text{g Na}_2\text{O}\cdot\text{l}^{-1}$)

$$c_{\text{Na}_2\text{S}} = 12,4(V_B - V_A). \quad (53)$$

Koncentrace NaOH ($\text{g Na}_2\text{O}\cdot\text{l}^{-1}$)

$$c_{\text{NaOH}} = 6,2(2V_A - V_B). \quad (54)$$

Koncentrace Na_2CO_3 ($\text{g Na}_2\text{O}\cdot\text{l}^{-1}$)

$$c_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 6,2(V_C - V_B). \quad (55)$$

Koncentrace aktivních alkálií ($\text{g Na}_2\text{O}\cdot\text{l}^{-1}$)

$$c_{AA} = c_{\text{Na}_2\text{S}} + c_{\text{NaOH}}. \quad (56)$$

Koncentrace efektivních alkálií ($\text{g Na}_2\text{O}\cdot\text{l}^{-1}$)

$$c_{EA} = \frac{1}{2}c_{\text{Na}_2\text{S}} + c_{\text{NaOH}}. \quad (57)$$

Koncentrace celkových alkálií ($\text{g Na}_2\text{O}\cdot\text{l}^{-1}$)

$$c_{CA} = c_{\text{Na}_2\text{S}} + c_{\text{NaOH}} + c_{\text{Na}_2\text{CO}_3}. \quad (58)$$

Sulfidita (%)

$$S = \frac{c_{\text{Na}_2\text{S}}}{c_{\text{Na}_2\text{S}} + c_{\text{NaOH}}} \cdot 100. \quad (59)$$

10 STANOVENÍ VLASTNOSTÍ PAPIRENSKÉ VLÁKNINY

10.1 STANOVENÍ NEPROVARŮ

Po varném procesu probíhá separace neprovarů. Tato separace lze rozdělit na tři frakce, a to na jemné, střední a hrubé neprovary. Dosažení jednotlivých frakcí je popsáno v následujících podkapitolách.

10.1.1 STANOVENÍ HRUBÝCH NEPROVARŮ

Potřebné zařízení:

- Analytické váhy a sušárna.

Potřebné laboratorní sklo a pomůcky:

- Exsikátor, Petriho miska a pinzeta.

Chemikálie:

- Žádné.

Pracovní postup:

Při posledním stupni praní je provedeno ruční třídění neprovarů, tzv. hrubé, a to jejich vybíráním pomocí pinzety. Touto metodou jsou odstraněny pouze neprovary o velikosti cca 5 mm, které pomocí pinzety jsou vkládány na předem zvážené Petriho misky. Neprovary umístěné na Petriho misce jsou vloženy do sušárny, kde jsou sušeny 4 hodiny při teplotě 105 °C.

Koncentrace hrubých neprovarů je stanovena na základě hmotnosti hrubých neprovarů, které byly ručně pinzetou vytříděny a hmotnosti absolutně suchých štěpek, které byly použity pro varný proces. Zastoupení neprovarů je dopočteno podle vztahu

$$x_{HN} = \frac{m_{HN}}{m_{a.s.}} \cdot 100, \quad (60)$$

kde m_{HN} je hmotnost absolutně suchých hrubých neprovarů v g a $m_{a.s.}$ je hmotnost absolutně suchých štěpek v g, které byly použity pro proces vaření. Výsledná hodnota koncentrace neprovarů je v % [7].

10.1.2 STANOVENÍ STŘEDNÍCH A JEMNÝCH NEPROVARŮ

Potřebné zařízení:

- Analytické váhy, rozvlákňovač, případně ruční mixér, sušárna a vývěva.

Potřebné laboratorní sklo a pomůcky:

- Büchnerova nálevka, exsikátor, filtrační papír, odsávací láhev, plastová nádoba, plastový kbelík, sítko a skleněná tyčinka.

Chemikálie:

- Voda

Pracovní postup:

Při stanovení koncentrace středních a jemných neprovarů probíhá dvoustupňové třídění buničiny na sítích. Po varném procesu je odebrán vysušený vzorek buničiny o hmotnosti cca 1 g absolutně suché buničiny. Toto množství je převedeno do nádoby o objemu 1000 ml a je zalito cca 50 ml vodovodní vody a pomocí skleněné tyčinky je z prostoru mezi vlákny odstraněn vzduch. Poté je vzorek doplněn na objem 250 ml a suspenze buničiny je 2 minuty intenzivně rozvlákňována. Teprve po tomto procesu nastává až samotné třídění.

K prvnímu třídění, tzv. střednímu, je použito plastové sítko se čtvercovými otvory o straně oka 2,5 mm a roztečí 5 mm, volná plocha sítko činí 24,5 %. Odpad na sítku je promyt proudem vodovodní vody. Odpad zadržovaný sítkem tvoří neprovary o délce cca 3 mm. Tyto neprovary jsou přefiltrovány pomocí Büchnerovy nálevky přes předem zvážený filtrační papír. Po filtraci je filtrační papír včetně neprovarů vložen do sušárny, kde vzorek sušíme 4 hodiny při teplotě 105 °C. Koncentrace středních neprovarů je vypočtena podle rovnice

$$x_{SN} = \frac{m_{SN} \cdot m_B}{m_{a.s.}} \cdot 100, \quad (61)$$

kde m_{SN} je hmotnost absolutně suchých středních neprovarů v g, m_B je hmotnost celkové buničiny bez hrubých neprovarů, která je vztažena na absolutní sušinu a $m_{a.s.}$ je hmotnost absolutně suchých štěpek v g, které byly použity pro proces vaření. Výsledná hodnota koncentrace neprovarů je v %.

Propad z prvního stupně třídění je podroben druhému třídění, kdy je zjištěno množství jemných neprovarů. Druhé třídění je provedeno přes drátěné sítko se čtvercovými oky o straně oka 1,3 mm. Průměr drátu u sítko je 0,262 mm a volná plocha zaujímá cca 70 %. Stejně jako u stanovení středních neprovarů, tak i v případě jemných neprovarů probíhá intenzivní promývání obsahu sítko silným proudem vodovodní vody. Na sítku jsou zadrženy svazky vláken obsahující neprovary o velikosti cca 1 až 3 mm. Tyto neprovary jsou ze sítko vyprány pomocí vody a následně je prací voda zfiltrována na Büchnerově nálevce přes předem zvážený filtrační papír. Po odsátí vody je filtrační papír se zastoupením jemných neprovarů sušen při teplotě 105 °C 4 hodiny v sušárně. Po vysušení vzorku je zvážena jeho hmotnost a stanoveno hmotnostní zastoupení jemných neprovarů podle vztahu

$$x_{JN} = \frac{m_{JN} \cdot m_B}{m_{a.s.}} \cdot 100, \quad (62)$$

kde m_{JN} je hmotnost absolutně suchých jemných neprovarů v g, m_B je hmotnost celkové buničiny bez hrubých neprovarů, která je vztažena na absolutní sušinu a $m_{a.s.}$ je hmotnost absolutně suchých štěpek v g, které byly použity pro proces vaření. Výsledná hodnota koncentrace neprovarů je v % [7].

10.2 STANOVENÍ CELKOVÉHO VÝTĚŽKU

Celkový výtěžek je jedna ze základních veličin charakterizující vlákninu. Často se vlákniny rozdělují na nízkovýtěžkové a vysokovýtěžkové. Vysokovýtěžkové vlákniny jsou obecně převážně ty, které jsou zpracovány mechanickým způsobem. Nižší výtěžek mají vlákniny, které se zpracovávají chemickou cestou.

Kromě způsobu zpracování vlákniny je důležitá i surovina, nejen zda vstupuje do výroby dřeva jehličnanů či listnáčů, anebo jednoletých rostlin, ale také stáří suroviny a místo, kde byla surovina vypěstována apod.

Potřebné zařízení:

- Analytické váhy a sušárna.

Potřebné laboratorní sklo a pomůcky:

- Exsikátor a Petriho miska.

Chemikálie:

- žádné

Pracovní postup:

Buničina po várce a po odstranění hrubých neprovarů je vysušena do konstantní hmotnosti. Z takto získané hmotnosti buničiny je vypočten celkový výtěžek várky jako poměr hmotnosti absolutně suché buničiny a odstraněných hrubých neprovarů k hmotnosti absolutně suchého vzorku vneseného do varné nádoby před várkou, tedy

$$CV = \frac{m_B + m_{HN}}{m_{a.s.}} \cdot 100, \quad (63)$$

kde m_B je hmotnost absolutně suché buničiny v g, m_{HN} je hmotnost absolutně suchých hrubých neprovarů v g a $m_{a.s.}$ je hmotnost absolutně suchého vzorku použitého pro varný proces v g, výsledný celkový výtěžek CV je uveden v % [7].

10.3 STANOVENÍ OBSAHU ZBYTKOVÉ LIGNINU V BUNIČINĚ

10.3.1 STANOVENÍ STUPNĚ PROVAŘENÍ – KÜNGOVO ČÍSLO

Stupeň provaření neboli tzv. Küngovo číslo určuje množství inkrustačních látek, zvláště ligninu, které zůstanou v buničíně po ukončení vaření. Zjišťuje se buď stanovením zbylého ligninu, nebo množstvím oxidačního činidla potřebného k oxidaci ligninu. Jelikož jde o provozní metodu, která musí být rychlá a zároveň jednoduchá, je používáno výhradně stanovení oxidovatelnosti ligninu. Oxidace je provedena buď chlorem nebo manganistanem v kyselém prostředí. Manganistanová metoda je použitelnější, jelikož má kratší reakční dobu a není závislá na teplotě.

Na stupni provaření buničiny je závislá její bělitelnost, tudíž množství aktivního chloru, potřebného k úplnému vybělení buničiny. Výsledek tohoto stanovení se označuje jako P-Cl číslo, protože množství manganistanu spotřebovaného při zpětné titraci odpovídá 1 % aktivního chloru potřebného k úplnému vybělení buničiny vztaženo na absolutně suchou buničinu [63].

Potřebné zařízení:

- Analytické váhy, míchadlo, rozvlákňovač případně ruční mixér, sušárna a vývěva.

Potřebné laboratorní sklo a pomůcky:

- Byreta včetně stojanu, exsikátor, fritra S2, kádinky, odměrné válce, odsávací láhev, plastová nádoba, Petriho miska, skleněná tyčinka a titrační baňka.

Chemikálie:

- Kyselina sírová, manganistan draselný, Mohrova sůl (síran železnato-amonný) a voda.

Pracovní postup:

Před analýzou je vzorek vyprán, vylišován nebo odstředěn a vysušen do konstantní hmotnosti při teplotě 105 °C. Na analýzu jsou odebrány 2 g absolutně suché buničiny.

Do kádinky jsou vloženy cca 2 g absolutně suché buničiny, 90 ml destilované vody a 10 ml kyseliny sírové o koncentraci 0,5 mol·l⁻¹. Tato vodná suspenze je míchána do úplného rozvlákňení až do doby, kdy nejsou patrné shluky vláken.

Než je buničina rozvlákňena jsou připraveny chemikálie: 100 ml manganistanu draselného o koncentraci 0,02 mol·l⁻¹, 100 ml Mohrovy soli (síran železnato-amonný) o koncentraci 0,1 mol·l⁻¹ a destilovaná voda do odměrných baněk. Všechny kapaliny by měly mít stejnou teplotu cca 30 °C. Když ve vzorku nejsou patrné shluky vláken, je přidáno nejprve 100 ml manganistanu draselného a vlákna s manganistanem jsou míchána přesně 1 minutu. Poté je přidán roztok Mohrovy soli a následuje míchání 30 sekund. Nakonec je přidána destilovaná voda a opět je celý vzorek míchán 30 sekund. Obsah kádinky je zfiltrován přes skleněnou fritu S2 a z čirého filtrátu je odebráno 71 ml do titrační baňky. Titrace probíhá manganistanem draselným do růžového odstínu. Současně se vzorkem je stanoven i slepý pokus, který je využit při výpočtu vlastního stanovení podle vztahu

$$P - Cl = b_{KMnO_4} - a_{KMnO_4}, \quad (64)$$

kde a_{KMnO_4} je spotřeba manganistanu při vlastním stanovení v ml a b_{KMnO_4} je spotřeba manganistanu při slepém pokusu v ml [63,64].

10.3.2 STANOVENÍ STUPNĚ ODVAŘENÍ – KAPPA ČÍSLO

Stupeň odvaření buničiny neboli Kappa číslo je úměrné stupni delignifikace dřeva, respektive toto číslo vyjadřuje informaci o množství ligninu obsaženého v buničině. Kappa číslo vyjadřuje množství ml manganistanu draselného spotřebovaného k oxidaci látek obsažených v 1 g absolutně suché buničiny. Takto stanovené Kappa číslo slouží k vyjádření stupně delignifikace, bělitelnosti, případně relativní tvrdosti buničiny či obsahu ligninu v buničině.

Při stanovení stupně odvaření se ve vodě rozvlákněný vzorek buničiny oxiduje v přítomnosti kyseliny sírové s přesně odměřeným množstvím manganistanu draselného a nespotebovaný zbytek manganistanu se titračně stanoví. Přesný výsledek se získá pouze u takových navážek buničin, při kterých je spotřebována polovina přidaného manganistanu. Jelikož by bylo získání přesné navážky zdlouhavé slouží k zjištění výsledků korelační Tabulka 6.1. Při oxidaci reaguje převážně lignin, tudíž je možné dopočítat jeho přibližný obsah [63].

Potřebné zařízení:

- Analytické váhy, míchadlo, pipetky případně automatické pipety a rozvlákňovač případně ruční mixér.

Potřebné laboratorní sklo a pomůcky:

- Byreta včetně stojanu, exsikátor, kádinky, odměrné válce, pipety, plastová nádoba, skleněná tyčinka a titrační baňka.

Chemikálie:

- Dichroman draselný, jodid draselný, kyselina chlorovodíková, kyselina sírová, manganistan draselný, thiosíran sodný, škrobový maz a voda.

Pracovní postup:

Stanovení faktoru thiosíranu sodného

Ke stanovení faktoru je do titrační baňky odpipetováno 25 ml dichromanu draselného o výše uvedené koncentraci $0,001667 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ a okyseleno 6 ml 25% kyseliny chlorovodíkové, která je odměřena v odměrném válci. Tato směs je titrována thiosíranem sodným o koncentraci $2,0 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$. Konec titrace je indikován 0,2% škrobovým mazem, který umožňuje zřejmý přechod z oranžové do šedomodré až zelené barvy. Titrace a výpočet faktoru je provedena u každého vzorku dvakrát. Faktor thiosíranu sodného je vypočten jako

$$f = \frac{5 \cdot V_{K_2Cr_2O_7} \cdot c_{KMnO_4}}{b_{Na_2S_2O_3} \cdot c_{Na_2S_2O_3}}, \quad (65)$$

kde $V_{K_2Cr_2O_7}$ značí odpipetovaný objem $K_2Cr_2O_7$, c_{KMnO_4} koncentraci $KMnO_4$, $b_{Na_2S_2O_3}$ značí spotřebu $2 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ $Na_2S_2O_3$ v ml, $c_{Na_2S_2O_3}$ koncentraci $Na_2S_2O_3$ a součinitel 5 respektuje změnu mocností u manganistanu draselného ze VII na II.

Slepý pokus

Do 2000ml skleněné kádinky je nalito cca 790 ml destilované vody. Do kádinky o objemu 250 ml je odpipeováno 100 ml manganistanu draselného o koncentraci $0,02 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ a toto množství je smícháno s cca 100 ml kyseliny sírové o koncentraci $2 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, která je odměřena odměrným válcem. Tato směs je přelita k destilované vodě a kádinka po směsi je vypláchnuta 10 ml destilované vody, která je přidána do dvoulitrové kádinky, aby tak vzniklo 1000 ml reakční směsi. Za stálého míchání je do kádinky z odměrného válce přidáno 20 ml roztoku jodidu draselného o koncentraci $1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ a vše je titrováno roztokem thiosíranu sodného o koncentraci $2,0 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$. Konec titrace je indikován škrobovým mazem, který umožnil přechod do čírého odbarvení [65].

Vlastní stanovení

Postupováno je podle ČSN ISO 302 (50 0258) [66]. Podle předpokládaného stupně odvaření je ke stanovení použit vzorek absolutně suché buničiny o hmotnosti 0,7 až 1,3 g, který je převeden do plastové nádoby o objemu 1000 ml a zalit 50 ml destilované vody. Takto připravený vzorek je ponechán 1 minutu botnat. Během této doby

jsou svazky vláken rozduřovány pomocí tyčinky s rozšířeným koncem. Potom je suspenze doplněna na objem 250 ml destilovanou vodou a je intenzivněji rozvlákněována laboratorním rozvlákněovačem po dobu 2 minut.

Po rozvláknění je vzorek kvantitativně převeden do skleněné kádinky o objemu 2000 ml, plastová nádoba je vypláchnuta destilovanou vodou, která je rovněž přidána do kádinky, a celkový objem suspenze je doplněn na 790 ml.

Do kádinky o objemu 250 ml je odpipetováno 100 ml manganistanu draselného o koncentraci $0,02 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ a smícháno se 100 ml kyseliny sírové o koncentraci $2 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, jejíž objem je odměřen odměrným válcem. Tato směs je přilita do 2000ml kádinky s připraveným vzorkem, který už je míchán míchadlem. Ihned po přidání směsi jsou spuštěny stopky nastavené na interval 10 minut. Kádinka od směsi je vypláchnuta 10 ml destilované vody a ta je přidána ke vzorku, aby celý objem činil 1000 ml reakční směsi. Po uplynutí 10 minut je reakce přerušena přilítím 20 ml jodidu draselného o koncentraci $1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, odměřeného odměrným válcem. Vyloučený jod je ihned titrován thiosíranem sodným o koncentraci $0,2 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, kdy konec titrace je indikován škrobovým mazem s barevným přechodem z fialovohnědé barvy do úplného odbarvení [66].

Výpočet čísla Kappa

Pomocí vypočteného faktoru thiosíranu sodného f a spotřeby thiosíranu sodného při slepém pokusu $a_{Na_2S_2O_3}$ koncentrace thiosíranu sodného $c_{Na_2S_2O_3}$, spotřeby thiosíranu při analýze suspenze buničiny $b_{Na_2S_2O_3}$ a koncentrace manganistanu draselného c_{KMnO_4} je vypočten objem manganistanu draselného V_{KMnO_4} podle

$$V_{KMnO_4} = \frac{(a_{Na_2S_2O_3} - b_{Na_2S_2O_3}) \cdot c_{Na_2S_2O_3} \cdot f}{5 \cdot c_{KMnO_4}} \quad (66)$$

Po výpočtu objemu roztoku manganistanu draselného V_{KMnO_4} je nutné stanovit tzv. korekční faktor d . Tento údaj je odečten z Tabulky 3, kde hledaná hodnota je nalezena pomocí prvního sloupce, který znázorňuje desítky, a prvního řádku, který zobrazuje jednotky hodnoty vypočítané spotřeby manganistanu draselného V_{KMnO_4} . Například při spotřebě $c_{KMnO_4} = 49 \text{ ml}$ byl odečten z Tabulky 3 korekční faktor $a = 0,998$.

Tabulka 3 Korelační tabulka pro stanovení Kappa čísla [7]

V_{KMnO_4} ml	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
30	0,958	0,960	0,962	0,964	0,966	0,968	0,970	0,973	0,975	0,977
40	0,979	0,981	0,983	0,985	0,987	0,989	0,991	0,994	0,996	0,998
50	1,000	1,002	1,004	1,006	1,009	1,011	1,013	1,015	1,017	1,019
60	1,022	1,024	1,026	1,028	1,030	1,033	1,035	1,037	1,039	1,042
70	1,044	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Pomocí tohoto korekčního faktoru d , vypočtené hodnoty spotřeby manganistanu draselného V_{KMnO_4} v ml a hmotnosti absolutně suchých vláken $m_{a.s.}$ v g navážených k tomuto stanovení je vypočítán stupeň provaření vyjádřený tzv. Kappa číslem podle následujícího vztahu

$$\kappa = \frac{V_{KMnO_4} \cdot d}{m_{a.s.}} \quad (67)$$

Podle čísla Kappa je možné vypočítat přibližný obsah ligninu v buničině podle následujících vztahů

$$\kappa = 5,357 \cdot x_L, \quad (68)$$

pro sulfitovou buničinu.

$$\kappa = 6,570 \cdot x_L, \quad (69)$$

pro sulfátovou buničinu uvařenou z jehličnanů [741,66].

10.4 STANOVENÍ RHEOSSEDIMENTACE PAPIŘOVINY

Rheosedimentace představuje specifický typ rušené sedimentace. Metoda je založena na sledování a popisu kinetiky samovolného pohybu vytvořené síťoviny z vláknitých složek suspenze při sedimentaci, případně flotaci. Lze ji tedy rovněž zařadit k reologickým metodám. Zde se však nezabýváme reologií toku suspenzí, ale samovolným pohybem síťoviny, vytvořené z jednotlivých složek papíroviny. Síťovina je definována jako určitá kompaktní fáze prostupující kapalinu a vyznačující se zřetelným rozhraním vytvořené síťoviny a kapaliny. Síťovina se tvoří až po dosažení určité koncentrace suspendovaných látek, obvykle $1 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ [67].

Potřebné zařízení:

- Analytické váhy, sušárna a vývěva.

Potřebné laboratorní sklo a pomůcky:

- Büchnerova nálevka, exsikátor, filtrační papír, odměrný válec s milimetrovou stupnicí, odsávací láhev a Petriho miska.

Chemikálie:

- Žádné.

Pracovní postup:

K vlastnímu sledování pohybu rozhraní je zapotřebí odměrný válec o objemu 2000 ml, označený délkovou stupnicí pomocí milimetrového papíru, a stopky. Rovněž je potřeba znát koncentraci suspendovaných látek ρ standardně je navažováno cca 2 g na 2000 ml vody, ale pokud není zřetelné rozhraní síťoviny, musí se navážka buničiny zvýšit. Postupuje se tak, že suspenze o koncentraci ρ zaujímající v odměrném válci objem daný výškou m_{00} a plochou průřezu válce A , je řádně zamíchána tyčinkou a po uklidnění suspenze je posuzováno její chování. Jednotlivé složky tvořící suspenzi papíroviny flokulují, koagulují a přitom sedimentují. V okamžiku, kdy je vytvořeno viditelné rozhraní síťoviny a vyčeřené vody, odpovídající výšce hladiny této síťoviny h_0 , jsou spuštěny stopky. Od tohoto okamžiku sledujeme a zaznamenáváme pohyb rozhraní síťovina – vyčeřená voda daný výškou h v závislosti na čase t .

Tudíž vypočtený objem suspenze je kvantitativně převeden do odměrného válce o objemu 2000 ml a válec je doplněn destilovanou vodou po rysku ve výšce h_{00} cca 400 mm. Voda je přilévána velmi pomalu po stěně válce, aby nedošlo k zavzdušnění suspenze. Celý objem vodolátky je homogenizován ručním míchadlem a po jeho vytažení je sledován vznik síťoviny vláken a časový průběh rušené sedimentace. V okamžiku vzniku síťoviny je zaznamenána počáteční výška rozhraní h_0 a jsou spuštěny stopky. Poté jsou zaznamenávány aktuální výšky rozhraní ve vhodně zvolených časových intervalech (nejprve po 30 sekundách, poté po 1 minutě, následující po 3 minutách a nakonec po 5, 10 a 20 minutách do doby, než se stlačování síťoviny téměř zastaví). Po ukončení měření je objem suspenze zfiltrován na Büchnerově nálevce přes předem zvážený filtrační papír. Filtrační koláč byl sušen v laboratorní sušárně při teplotě cca $105 \text{ }^\circ\text{C}$ do konstantní hmotnosti. Po zvážení a odečtení hmotnosti prázdného filtračního papíru je zjištěna přesná koncentrace absolutně suchých vláken.

Vyhodnocení je provedeno pomocí MS Excel podle následujících vztahů. Experimentálně naměřená časová závislost polohy rozhraní mezi suspenzí buničiny a čistou kapalinou nad suspenzí je převedena do lineárního tvaru

$$\frac{\tau}{h_0 - h} = \alpha + \beta\tau. \quad (70)$$

V programu MS Excel jsou vyhodnoceny hodnoty regresních koeficientů α a β v rovnici (6.15). Na základě počáteční koncentrace vlákniny ve 2000 ml suspenze a koeficientu β byla vypočtena konečná koncentrace síťoviny dosažená za nekonečnou dobu

$$\rho_K = \frac{h_{00} \cdot \rho}{\left(h_0 \cdot \frac{1}{\beta}\right)}, \quad (71)$$

kde ρ_K je konečná koncentrace sedimentující suspenze, respektive síťoviny dosažená za nekonečnou dobu kleśání v $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$. Ze známé hodnoty koncentrace síťoviny v okamžiku, kdy se objevilo zřetelné rozhraní mezi síťovinou a čirou kapalinou

$$\rho_P = \frac{h_{00}}{h_0} \cdot \rho, \quad (72)$$

kde ρ_P je počáteční koncentrace síťoviny v $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ odpovídající koncentraci celé suspenze po dosažení výšky h_0 a ze známého regresního koeficientu α je vypočtena standardní rychlost sedimentace ze vztahu

$$v_s = \frac{1}{\alpha} \cdot \frac{\rho_P^2}{\rho^2} \cdot \frac{(\rho_K - \rho)^2}{(\rho_K - \rho_P)^2}, \quad (73)$$

kde α je regresní koeficient [67].

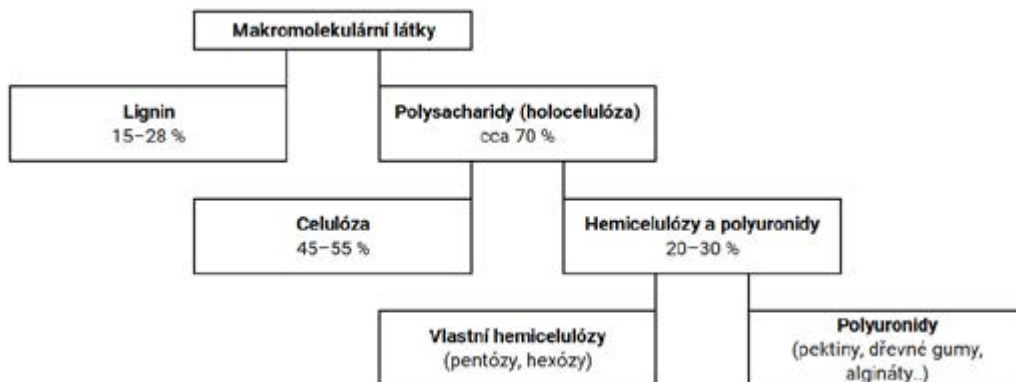
11 CHEMICKÁ ANALÝZA PAPIRENSKÉ VLÁKNINY

Obdobně jako dřevo samotné je podobné složení zastoupené i v papírenských vlákninách. Údaje o chemickém složení se liší, z důvodu použití různých metod stanovení nebo jejich nepřesností. Na chemické složení má vliv i část rostliny, její složení, jelikož všechny části rostliny nemají složení stejné.

Listy, díky vyššímu obsahu bílkovin a chlorofylu, mají více vodíku a dusíku, a naopak obsahují méně uhlíku a kyslíku. Kůra stromů obsahuje minerální látky a třísloviny, a proto má menší obsah kyslíku a uhlíku, a naopak více vodíku. Lýko, má rozdílné složení od vlastního dřeva či kůry, obsahuje převážně polyuronidy a extraktivní látky a méně ligninu. Větve stromů obsahují více pentózanů, pektinů, extraktivních látek rozpustných ve vodě a minerálních látek na úkor celulózy. U jednoletých rostlin z důvodu dužiny ve stoncích je vysoký obsah křemičitanů, tudíž anorganických látek oproti dřevu.

Stejně jako část rostliny může mít na chemické složení vliv stáří, lokalita výskytu, a také skladování před chemickou analýzou. Například sušení na vzduchu má za následek snížení pentózanů a zároveň zvýšení ligninu, kromě přeměny pentózanů na lignin probíhá i oxidace pryskyřic.

Látky, které tvoří rostlinnou hmotu lze rozdělit na dvě skupiny. První skupinou jsou hlavní složky, jedná se o makromolekulární látky, které tvoří buněčnou stěnu a pevnou hmotu představující cca 95 % rostlinné hmoty, jednotlivé látky jsou zobrazeny na Obrázku 18.



Obrázek 17 Makromolekulární látky [12]

Druhou skupinou jsou látky rozpustné, jde o látky nízkomolekulární povahy (anorganické a organické látky), které tvoří 3–10 % rostlinné hmoty. Tyto doprovodné extraktivní látky lze rozdělit na sacharidy; tuky, oleje a vosky; terpeny; pryskyřičné kyseliny; taniny; bílkoviny; steroly; alifatické kyseliny; minerální látky [12].

11.1 STANOVENÍ VLHKOSTI A SUŠINY

Vláknité suroviny rostlinného původu tvořící podstatnou část papírů či lepenek jsou hygroskopické látky, které ve vlhkém prostředí vlhkost přijímají, a naopak v suchém prostředí se jí zbavují. Schopnost vláknin pohlcovat vlhkost je různá, platí však pravidlo, že vláknina přijme více vlhkosti, čím více je ve vláknině obsaženo původních rostlinných látek, proto největší rovnovážný obsah vlhkosti má dřevovina. Se schopností přijmout vlhkost souvisí i rychlost dosažení rovnovážného stavu. Za stejných podmínek reaguje na změnu vlhkosti nejprve dřevovina, pak buničiny ze dřeva a nejpomaleji buničina z bavlny či jiných jednoletých rostlin.

Podle obsahu vlhkosti se mění způsob vazby vody. Nejprve se molekuly vody ukládají na přístupný povrch vláken v jediné vrstvě a jsou nejpevněji vázány, tomuto stavu odpovídá u buničiny obsah vlhkosti cca 5 %. Tím však ještě nejsou vazebné síly vyčerpány a udrží, i když slaběji dalších 6–7 vrstev molekul vody. Tohoto stavu je dosaženo v prostředí s relativní vlhkostí vzduchu cca 60 %.

V prostředí s relativní vlhkostí nad 60 % se začíná uplatňovat kapilární kondenzace, při které dochází ke kondenzaci vodní páry v úzkých kapilárách vláknité struktury.

Při 100% relativní vlhkosti se vlhkost vláknin přibližuje ke stavu nasycení, a tomu odpovídá obsah vlhkosti 20–25 %. Další zvýšení vlhkosti je možné už jen přímým kontaktem vláknité struktury s vodou, ta vyplní velké póry a lumen vláken.

Vlhkost papíru či lepenky patří k důležitým ukazatelům jakosti a má vliv na výrobní náklady i na ekonomiku mezi dodavateli a odběrateli [17].

Potřebné zařízení:

- Analytické váhy a sušárna.

Potřebné laboratorní sklo a pomůcky:

- Exsikátor a váženka.

Chemikálie:

- Žádné.

Pracovní postup:

Před každou další chemickou analýzou je nutné stanovit vlhkost ve vzorku. Při tomto stanovení je postupováno podle normy Tappi T 210 cm-03 [9] obdobně jako u stanovení vlhkosti vzorku dřeva.

Tudíž do předem zvážené váženky s přesností na čtyři desetinná místa je odebráno cca 5 g vzdušně suchého vzorku buničiny. Tento vzorek je ponechán 4 hodiny v sušárně při teplotě 105 °C, což by mělo zaručit konstantní hmotnost buničiny. Po sušení je vzorek přemístěn do exsikátoru a po vychladnutí zvážen, tím je získána hmotnost absolutně suché buničiny.

Sušina vzorku, x_S , je vyjádřena následujícím vztahem v %

$$x_S = \frac{m_{a.s.}}{m_{v.s.}} \cdot 100, \quad (74)$$

kde $m_{v.s.}$ je hmotnost vzdušně suchého vzorku v gramech a $m_{a.s.}$ je hmotnost absolutně suchého vzorku v g. Ze sušiny je pak dopočtena vlhkost podle rovnice

$$x_V = 100 - x_S. \quad (75)$$

11.2 STANOVENÍ POPELA

Jak již bylo řečeno, rostliny jsou tvořeny z 90 až 95 % hlavními složkami, jako jsou lignin a sacharidická část (celulóza a hemicelulózy). Kromě těchto látek se ve dřevu nachází i látky tzv. doprovodné, jako jsou anorganické sloučeniny a organické monomery a polymery.

Anorganické látky, jako jsou převážně soli sodíku, vápníku apod., se ze dřeva oddělují mineralizací, resp. spalováním – vznik popela. Množství těchto látek je závislé na stáří rostliny, na poloze dřeva v kmeni, na druhu dřeva, ale i na lokalitě, kde daná rostlina rostla a také na jejím zdravotním stavu [11].

Anorganické látky se právě procesem vaření a nedostatečným vyprání mohou dostat i do buničiny, a to převážně látky na bázi síry.

Potřebné zařízení:

- Analytické váhy, kahan a muftová pec.

Potřebné laboratorní sklo a pomůcky:

- Exsikátor a kleště, spalovací kelímky a trojnožka s trianglem.

Chemikálie:

- Žádné.

Pracovní postup:

Metoda stanovení popela je založena na úplném zpopelnění vzorku. Vzduchosuchá buničina je před jejím navážením ručně dezintegrována na kousky o velikosti 1–2 cm². Dezintegrace je prováděna ručně, jelikož nástroje by nástroje mohly znehodnotit vzorek buničiny [11].

Popel je určen v souladu s normou Tappi T 211 om-02 [14]. Ke stanovení popele jsou použity vzorky o hmotnosti $m_{a.s.}$ u nichž je předem stanovena sušina. Vzorky jsou kvantitativně převedeny do předem zvážených kelímků. Následně je vzorek spálen v digestoři nad kahanem a potom žihán v muflové peci při teplotě 525 °C po dobu 4 hodin neboli do dosažení konstantní hmotnosti. Po zchladnutí v exsíkátoru je zvážena hmotnost popele, m_p , a vypočítáno jeho procentuální zastoupení v buničině, x_p , ze vztahu

$$x_p = \frac{m_p}{m_{a.s.}} \cdot 100. \quad 76)$$

11.3 STANOVENÍ EXTRAKTIVNÍCH LÁTEK

Extrakce se provádí k odstranění nežádoucích látek ze vzorku, jelikož jejich přítomnost může způsobit odchylku stanovení hlavních složek. Extraktivní látky rozdělujeme do skupin podle chemické povahy a struktury, anebo podle polaritě a tím dominantní rozpustnosti v rozpouštědlech. Záleží na druhu látky, kterou chceme eliminovat, jelikož do každé látky přechází jiné nežádoucí látky.

Potřebné zařízení:

- Analytické váhy, digestoř s přívodem vody, plotýnkový vaříč, sušárna a topné hnízdo.

Potřebné laboratorní sklo a pomůcky:

- Exsíkátor, extrakční patrona, kádinka, odměrné válce, pinzeta, Soxhletův nástavec, varná baňka s korkovým stojanem a zpětný chladič.

Chemikálie:

- Podle eliminace nežádoucích látek.

Pracovní postup:

Do extrakční frity (patrony) je naváženo cca 2 g vzorku o známé sušině. Do varné baňky je přidáno 230 ml rozpouštědla, tato baňka je vložena do topného hnízda a na ní je umístěn Soxhletův nástavec, do kterého je vložena extrakční patrona. Poslední částí aparatury je zpětný chladič, který je umístěn na Soxhletův nástavec pomocí zábrusu.

Extrakce probíhá nepřetržitě při teplotě varu použitého rozpouštědla. Ohřev se nastaví tak, aby počet cyklů, kdy je rozpouštědlo přepadovou trubicí ze Soxhletova nástavce vraceno do varné baňky byl v případě nepolárních rozpouštědel 6 za 1 hodinu a celková doba extrakce činí 6 až 8 hodin. V případě rozpouštědel o střední polaritě je počet cyklů nastaven na 4 cykly za hodinu a extrakce trvá 6 hodin. U polárních rozpouštědel je počet extrakčních cyklů stejný, tudíž 4 cykly za hodinu, ale doba extrakce trvá pouze 5 hodin.

Vyextrahovaný vzorek je přenesen do připravené předem zvážené kádinky a rozpouštědlo je odpařeno. Baňka s extraktem je vysušena v sušárně do konstantní hmotnosti a obsah extraktu je vypočten podle rovnice

$$x_e = \frac{\Delta m}{m_{a.s.}} \cdot 100, \quad 77)$$

výsledek této rovnice je uveden v %, Δm značí rozdíl hmotností v kádince v g a hodnota $m_{a.s.}$ je absolutně suchá navážka použitá pro extrakci [21].

11.4 STANOVENÍ CELULÓZY PODLE SEIFERTA

Buničina je vlastně celulóza s hemicelulózami neboli látka, která je již částečně delignifikovaná, proto obsah celulózy by zde měl být vyšší než v původní surovině.

Potřebné zařízení:

- Analytické váhy, digestoř s přívodem vody, pipetky případně automatické pipety, sušárna, vodní lázeň a vývěva.

Potřebné laboratorní sklo a pomůcky:

- 50ml baňka s širokým zábrusem, exsikátor, fritra S3, odměrné válce, odsávací láhev, pipety a zpětný chladič.

Chemikálie:

- Acetylaceton, 1,4-dioxan, kyselina chlorovodíková, methanol a voda.

Pracovní postup:

Seifertovu celulózu stanovíme z dezintegrované frakce vzorku buničiny po extrakci vedlejších složek do acetonu. Do 50ml baňky s plochým dnem a širokým zábrusem navážíme cca 1 g vzorku po extrakci a k němu napipetujeme 6 ml acetylacetonu, 2 ml 1,4-dioxanu a 1,5 ml koncentrované kyseliny chlorovodíkové. Tuto baňku částečně ponoříme do vodní lázně a na ní nasadíme zpětný chladič. Od začátku varu vzorek vaříme 30 minut. Poté baňku se vzorkem vyjmeme z vodní lázně a necháme zchladnout.

K vychladlému vzorku je přidáno 40 ml methanolu a obsah baňky je zfiltrován na předem zvážené fritě S3. Pak je tuhý vzorek na fritě postupně promýván 100 ml methanolu, 40 ml horké vody, 40 ml dioxanu a 50 ml methanolu. Každý stupeň promývání je uskutečněn za atmosférického tlaku, kdy hnací silou filtrace je pouze hydrostatický tlak kapaliny nad fritou, aby byl tuhý vzorek ve styku s promývací látkou nejméně 2 minuty. Teprve potom je filtrát odsát. Promytý vzorek je přes noc sušen v laboratoři a následující den je dosušen při teplotě 105 °C po dobu 90 minut v horkovzdušné sušárně a zvážen. Procentuální zastoupení Seifertovy celulózy, x_{SC} , znázorňuje vztah

$$x_{SC} = \frac{\Delta m}{m_{a.s.}} \cdot 100, \quad (78)$$

který je vypočten z rozdílu hmotnosti frity s vysušeným tuhým vzorkem a hmotnosti prázdné frity, Δm a navážky absolutně suchého vzorku buničiny $m_{a.s.}$ [34,35].

11.5 STANOVENÍ LIGNINU PODLE KLASONA

Izolace ligninu v nezměněné podobě a bez samotné destrukce makromolekuly zatím není známa. Proto se využívají delignifikační postupy. Delignifikace je nevratný proces, jehož konečným produktem je lignin. Laboratorně se nejčastěji stanovuje metodou dle Klasona, tzv. Klasonův lignin.

Na rozdíl od celulózy by obsah ligninu měl být v buničině nižší než v původní surovině, záleží však na teplotě, typu a délce varného procesu či použití katalyzátoru. Čím delší bude doba vaření by měl obsah ligninu klesat, což je způsobeno právě delignifikací při varce.

Potřebné zařízení:

- Analytické váhy, digestoř s přívodem vody, kahan, muflová pec, sušárna, topné hnízdo a vývěva.

Potřebné laboratorní sklo a pomůcky:

- Büchenrova nálevka, exsikátor, filtrační papír, kádinky, kleště, nálevka, odměrné válce, odsávací láhev, skleněná tyčinka, spalovací kelímky, trojnožka s trianglem, varná baňka

Chemikálie:

- Kyselina sírová a voda.

Pracovní postup:

Klasonův lignin je stanoven podle normy Tappi T 222 om-11 [50], a to tak, že k vysušenému vzorku po extrakci, je přidáno takové množství 72% kyseliny sírové, aby na 1 g analyzované buničiny odpovídal přírůstek 15 ml kyseliny sírové. Po 2 hodinách za občasného promíchávání je vzorek kvantitativně převeden z kádinky do 2000ml baňky. Do ní je nejprve nalito cca 400 ml destilované vody, pak přidán analyzovaný vzorek v koncentrované kyselině sírové, a nakonec je dolit zbytek destilované vody. Celkové množství přidávané destilované vody je vypočtené tak, aby bylo přidáno 575 ml vody na 1 g vzorku po extrakci a koncentrace kyseliny sírové tak klesla na cca 3 %.

Namíchané vzorky jsou vařeny 4 hodiny pod zpětným chladičem a vychladlé baňky jsou pak vyndány z topných hnízd a nechány odstát do dalšího dne. Další den jsou vzorky zfiltrány pomocí Büchnerovy nálevky s vloženým bezpopelovým filtračním papírem, který je předem zvážen. Vzorek je promýván 800 ml destilované vody, aby hodnota pH odcházejícího filtrátu byla neutrální.

Filtrační papír s vlhkým filtračním koláčem je převeden do předem zváženého kelímku, ve kterém je filtrační papír nejprve sušen při teplotě 105 °C do konstantní hmotnosti, což odpovídá cca 4 hodinám sušení. Po zvážení je možné stanovit procentuální zastoupení Klasonova ligninu x_{KLL} podle následujícího vztahu

$$x_{KLL} = \frac{\Delta m}{m_{a.s.}} \cdot 100, \quad (79)$$

ve kterém je vypočten rozdíl suchého filtračního papíru s tuhým vzorkem a hmotností samotného filtračního papíru Δm a tento rozdíl následně podělen absolutně suchou navázkou vzorku $m_{a.s.}$.

Ovšem takto vypočtený lignin je i včetně popela přítomného ve vzorku, který je nerozpustný v koncentrované kyselině sírové. Proto pro přesnější stanovení je vzorek v kelímku ještě spálen v digestoři nad kahanem a následně žihán v peci při teplotě 525 °C, tím je stanovena hmotnost popela, m_p . Procentuální zastoupení ligninu včetně korekce na popel je vypočteno rovnicí

$$x_{KLL(P)} = \frac{\Delta m - m_p}{m_{a.s.}} \cdot 100, \quad (80)$$

kde je od rozdílu prázdného a filtračního papíru po filtraci odečten i stanovený popel a následně je vše poděleno absolutně suchou navázkou původního vzorku ke stanovení [25].

11.6 STANOVENÍ ALFACELULÓZY

Jako alfacelulózu označujeme nerozpustný podíl celulózy v 17,5 % NaOH při teplotě 20 °C. Z chemického hlediska je alfacelulóza v podstatě celulóza ve smyslu definice, ale obsahuje i malé množství hemicelulóz [21].

Toto stanovení se provádí i z důvodu, kolik primární suroviny by ještě při zásadité várce mohlo reagovat.

Potřebné zařízení:

- Analytické váhy, pipetky případně automatické pipety, sušárna a vývěva.

Potřebné laboratorní sklo a pomůcky:

- Exsikátor, fritra S2, kádinky, odměrné válce, odsávací láhev, pipety a skleněná tyčinka.

Chemikálie:

- Hydroxid sodný, kyselina octová a voda.

Pracovní postup:

Stanovení alfacelulózy probíhá pomocí 17,5% hydroxidu sodného podle normy Tappi T 203cm-99 [39]. Vzorek buničiny, cca 1 g, je navážen a převeden do 100ml kádinky, u tohoto vzorku je také stanovena i jeho vlhkost. Nejprve je ke vzorku odpipetováno 6 ml 17,5% hydroxidu sodného a vzorek je nechán 3 minut stát. Po této době je vzorek rozvlákňován pomocí skleněné tyčinky 3 minuty, pohybem nahoru dolů, aby nedocházelo k ulpívání vzorku na stěnách kádinky. Dále jsou ke vzorku odpipetovány 2 ml 17,5 % hydroxidu sodného a vzorek je 2,5 minuty rozvlákňován. Tento proces je znovu opakován, tudíž opět jsou přidány 2 ml 17,5% hydroxidu sodného a za tímto přídatkem následuje 2,5 minutové rozvlákňování skleněnou tyčinkou. Na závěr jsou odpipetovány ještě 2 ml 17,5% hydroxidu sodného, ale rozvlákňování trvá již pouze 1 minutu a poté je vzorek nechán odstát po dobu 30 minut.

K takto připravenému vzorku je přidáno 15 ml destilované vody, vzorek je promíchán a zfiltrován přes předem zvaženu fritu o velikosti pórů S2. Nerozpustný podíl na fritě je promyt 1000 ml destilované vody, 40 ml 10% kyseliny octové za přerušovaného odsávání a 1000 ml destilované vody, aby měl vystupující filtrát neutrální hodnotu pH.

Frita se vzorkem neboli s nerozpuštěnou alfacelulózou, je sušena v sušárně při teplotě 105 °C po dobu 4 hodin. Z hmotnosti je dopočteno procentuální zastoupení alfacelulózy rovnicí

$$x_{\alpha} = \frac{m_{\alpha}}{m_{a.s.}} \cdot 100, \quad (81)$$

kde m_{α} je hmotnost alfacelulózy v g a $m_{a.s.}$ je hmotnost absolutně suchého vzorku použitého ke stanovení v g [25,40].

11.7 STANOVENÍ PRŮMĚRNÉHO POLYMERACNÍHO STUPNĚ

Při stanovení polymeračního stupně je nejprve určeno limitní viskozitní číslo buničiny či její celulózy nebo alfacelulózy, které je zároveň i mírou pevnostních vlastností v souvislosti s molekulovou hmotností celulózy. Limitní viskozitní číslo lze vyjádřit jako průměrný polymerační stupeň, respektive stupeň degradace celulózy [42].

Potřebné zařízení:

- Analytické váhy, pipetky případně automatické pipety, teploměr, třepačka Ubbelohdeho viskozimetr včetně stojanu a balonku.

Potřebné laboratorní sklo a pomůcky:

- Mlecí tělíska (skleněné kuličky), nálevka, odměrná baňka, pipety, pinzeta a polyethylenové lahvičky.

Chemikálie:

Rozpouštědlo FeTNa (teatrát sodný s komplexy železa)

- Dusičnan železitý, hydroxid sodný, vitan sodný a voda.

Rozpouštědlo Cadoxen

- Ethylendiamin, kyselina chlorovodíková, methylčerveň, oxid kademnatý a voda.

Rozpouštědlo Kuen (kupriethylendiamin) – varianta A

- Ethylendiamin a hydroxid měďnatý.

Rozpouštědlo Kuen (kupriethylendiamin) – varianta B

- Ethylendiamin, fenolftalein, hydroxid amonný, hydroxid sodný, chlorid barnatý, síran měďnatý a voda.

Pracovní postup:

Pracovní postupy přípravy jednotlivých rozpouštědel jsou uvedeny u stanovení polymeračního stupně u primární suroviny v kapitole 4.6. Obdobný je i postup vlastního stanovení nepřímo na základě změření doby výtoku samotného rozpouštědla a rozpouštědla s rozpuštěným vzorkem vlákniny. Protože doba výtoku závisí na teplotě testované kapaliny, jsou jak rozpouštědlo, tak i roztoky vlákniny udržovány při teplotě laboratoře. Vzorky připravené vzdušně suché vlákniny jsou naváženy na analytických vahách o hmotnosti v rozsahu cca 0,01–0,05 g. Vzorky jsou nejprve dispergovány ručně pomocí kolíkového mlýnku a poté přeneseny do polyethylenových lahvíček o objemu 50 ml, ve kterých jsou smočeny 10 ml rozpouštědla. Po nabotnutí je přidáno ještě dalších 20 ml rozpouštědla vytemperovaného na laboratorní teplotu. Polyethylenové lahvičky se vzorky a vloženými mlecími tělísky (25 skleněných kuliček o průměru 5 mm) jsou upevněny do laboratorní třepačky. Po rozpuštění vlákniny je obsah lahvíček převeden do 50ml odměrných baněk a doplněn po rysku daným rozpouštědlem. Měřena je doba průtoku pomocí Ubbelohdeho viskozimetru. Nejdříve je změřen čas průtoku rozpouštědla a potom i doby průtoku pro jednotlivé vzorky. Každé měření doby průtoku vzorku kapilárou probíhá opakovaně, aby bylo možné vyjádřit průměrný výsledek.

Na základě doby výtoku testovaného roztoku o dané koncentraci vlákniny a doby výtoku samotného rozpouštědla je vypočítán viskozitní poměr, specifická viskozita, redukovaná viskozita, limitní viskozitní číslo a průměrný polymerační stupeň

$$\eta_{rel} = \frac{\tau_1}{\tau_0}, \quad (82)$$

$$\eta_{sp} = \eta_{rel} - 1. \quad (83)$$

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{\rho}, \quad (84)$$

$$LVN = \lim_{\rho \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{\rho}. \quad (85)$$

$$PPS = 193,5 \cdot LVN^{1,064}. \quad (86)$$

12 VŠEOBECNÉ VLASTNOSTI PAPÍRU

Při zkoušení papíru je potřebné dodržet v laboratoři relativní vlhkost vzduchu $65 \pm 2 \%$ a teplotu $20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$. V následujících podkapitolách jsou popsány základní charakteristiky papíru, podle kterých se s papírem obchoduje.

12.1 STANOVENÍ PLOŠNÉ HMOTNOSTI PAPÍRU

Plošná hmotnost je jednou z nejdůležitějších všeobecných vlastností. Jelikož papír či lepenka je plošný materiál, vztahuje se hmotnost na jednotku plochy. Zpracovatelé či uživatelé papíru mají největší zájem o papír co nejmenší plošné hmotnosti, který jde pro daný účel použít, a to hlavně z ekonomického důvodu. Naopak výrobcům papíru se vyplatí vyrábět papír či lepenku o vyšší plošné hmotnosti.

Z výše uvedeného je zřejmé, že plošná hmotnost je definována jako podíl hmotnosti zkoumaného vzorku a jeho příslušné plochy [11,17].

Potřebné zařízení:

- Analytické váhy.

Potřebné laboratorní sklo a pomůcky:

- Kancelářské pomůcky – pravítko, tužka a nůžky.

Chemikálie:

- Žádné.

Pracovní postup:

Stanovení plošné hmotnosti probíhá za předepsaných podmínek a udává se v $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$. Při stanovení plošné hmotnosti je zapotřebí nejméně deset zkušebních vzorků. Vzorky ke stanovení jsou připraveny o dané ploše $10 \times 10 \text{ cm}$, každý takto připravený arch je zvážěn na analytických vahách na čtyři desetinná místa. Z těchto hodnot je vypočtena plošná hmotnost, m_s , podle vzorce

$$m_s = \frac{m}{S} \cdot 10^4, \quad (87)$$

kde m je hmotnost vzorku v g a S je plocha vzorku v cm^2 . Po výpočtu plošných hmotností pro všechny archy je z nich dopočítána průměrná plošná hmotnost podle normy ČSN EN ISO 536 (500304) [17,68].

12.2 STANOVENÍ TLOUŠŤKY PAPÍRU

Tloušťkou papíru či lepenky je kolmá vzdálenost mezi jejich protilehlými povrchy, která je měřena s ohledem na stlačitelnost vláknitých struktur za stanoveného měřicího tlaku a udává se v mm nebo v μm . Při správném stanovení se měří tloušťkoměrem.

Tloušťka je důležitým ukazatelem, protože ovlivňuje vlastnosti papíru a u některých měřených vlastností má rozhodující význam pro jejich další použití [17].

Potřebné zařízení:

- Tloušťkoměr případně posuvné měřítko.

Potřebné laboratorní sklo a pomůcky:

- Kancelářské pomůcky – pravítko, tužka a nůžky.

Chemikálie:

- Žádné.

Pracovní postup:

Měření je prováděno dvacetkrát pro každý typ papíru. V našem případě použijeme tloušťkoměr, pokud není k dispozici, lze tloušťku měřit i posuvným měřítkem, ovšem měření není tak přesné, jako při použití tloušťkoměru. Průměrná hodnota tloušťky je vypočtena podle vztahu

$$t = \frac{\sum t_i}{20n}, \quad 88)$$

kde $\sum t_i$ je součet všech 20 dílčích výsledků tloušťky jednotlivých měření v mm, n je počet zkušebních vzorků měřených najednou v jedné skupině (při měření jednotlivých listů papírů je $n = 1$). Měření probíhá podle normy ČSN ISO 5636-5 [17,65].

12.3 STANOVENÍ OBJEMOVÉ HMOTNOSTI PAPIŘU

Objemovou hmotnost papíru či lepenky definuje podíl hmotnosti daného materiálu a celkového objemu, který vzorek zaujímá. Vypočte se z plošné hmotnosti a tloušťky papíru, a hodnota je udávána v $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$. Přestože objemová hmotnost má shodný rozměr, nejde o hustotu ve fyzikálním smyslu, jelikož u papíru jako nehomogenního materiálu nelze jednoduchým způsobem přesně vyjádřit jeho objem.

Objemová hmotnost nepřímo vyjadřuje pórovitost neboli v jaké míře je objemová jednotka papíru vyplněna vláknitými a nevláknitými složkami, a lze z ní dopočítat jaká část je vyplněna vzduchem [17].

Potřebné zařízení:

- Žádné.

Potřebné laboratorní sklo a pomůcky:

- Žádné.

Chemikálie:

- Žádné.

Pracovní postup:

Na základě stanovení plošné hmotnosti a tloušťky lze stanovit plošnou hmotnost podle rovnice

$$\rho_V = \frac{m_S}{t}, \quad 89)$$

kde hodnoty jsou dosazené z kapitol 12.1 a 12.2 [17,65,67].

12.4 STANOVENÍ OBJEMU VZDUCHU V PAPIŘU

Hodnota obsahu vzduchu v papíru, nepřímo vyjadřuje pórovitost, tedy propustnost pro vzduch, což je jedna ze základních charakteristik papíru v praxi. U běžně dostupných druhů papírů 50 % objemu tvoří vzduch, ale i u vysoce mletých zdánlivě homogenních papírů je obsah vzduchu cca 15 až 25 % celkového objemu [17].

Potřebné zařízení:

- Žádné.

Potřebné laboratorní sklo a pomůcky:

- Žádné.

Chemikálie:

- Žádné.

Pracovní postup:

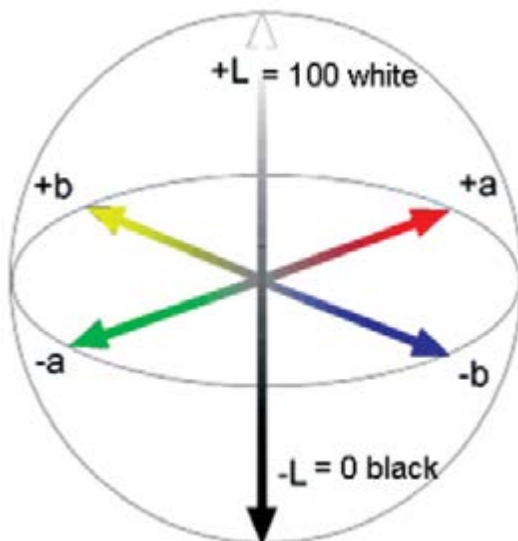
Z hodnot objemové hmotnosti, kapitola 12.3, je možné vypočítat objem vzduchu v daném papíru podle vztahu

$$V_A = \left(1 - \frac{\rho_v}{\rho}\right) \cdot 100, \quad 90)$$

kde ρ_v je hodnota objemové hmotnosti a ρ je hustota celulózy, která činí $1600 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ [17,65,68,72].

12.5 URČENÍ BAREVNOSTI PAPIŘU

Pro potřebu vyjádření barevnosti se používá lineární kolorimetrický prostor CIE 1976 ($L^*a^*b^*$) zkráceně CIELAB. Prostor CIELAB se používá pro různé materiály a je určen třemi vzájemně kolmými osami $L^*a^*b^*$, jak je zobrazeno na Obrázku 19.



Obrázek 18 Kolorimetrický prostor CIELAB [70]

Tento barevný model je založený na lidském vnímání barev a číselné hodnoty popisují všechny barvy, které jsou lidským okem viditelné, tudíž se jedná o nezávislý barevný model. Tento barevný model má složku světlosti, L, a barevné komponenty. Barevná komponenta, a, popisuje zeleno-červené barevné komponenty a hodnota, b, popisuje modro-žluté barevné komponenty [71].

Potřebné zařízení:

- Spektrofotometr.

Potřebné laboratorní sklo a pomůcky:

- Žádné.

Chemikálie:

- Žádné.

Pracovní postup:

Měření Lab prostoru neboli barevnosti papíru, probíhá pomocí spektrofotometru. Arch papíru je vložen pod spektrofotometr, ten udává tyto hodnoty, které jsou vyneseny do Obrázku 19, a na základě, toho lze vyhodnotit, jaký je jas papíru či barevnost podle barevných komponent nebo lze dopočítat barvová odchylka podle normy ČSN ISO 11664-6 [70].

$$\Delta E^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} . \quad 91)$$

12.6 STANOVENÍ NASÁKAVOSTI PAPIRU

Nasákavost papíru je schopnost absorbovat kapaliny povrchem. Měření nasákavosti je vhodné především pro papíry či lepenky, které nejsou zaklížené a pro materiály určené k dalšímu zpracování, například impregnací. Měření nasákavosti je založené na schopnosti papíru přijímat kapaliny, vyjádřená hmotnostním přírůstkem [17,41].

Potřebné zařízení:

- Analytické váhy.

Potřebné laboratorní sklo a pomůcky:

- Filtrační papír a kancelářské pomůcky – pravítko, tužka a nůžky.

Chemikálie:

- Voda.

Pracovní postup:

Nasákavost je stanovena podle ČSN 50 0333 [72]. Papír je nařezán na vzorky o rozměru 100×100 mm. Po zvažení vzorků s přesností na čtyřidesetinná místa jsou vzorky ponořeny na 30 sekund do kapaliny, kde je vzorkem pohybováno z důvodu zbavení vzduchu. Po 30-ti sekundách ponoření v kapalině je vzorek papíru vyjmut, vložen mezi dva archy filtračního papíru a osušen. Vše je zatíženo opět po dobu 30 sekund. A následně je vzorek papíru zvažen. Nasákavost je vypočtena podle vzorce

$$N = \left(\frac{m_{mv} - m_{sv}}{m_{sv}} \right) \cdot 100, \quad 92)$$

kde m_{mv} je hmotnost mokrého vzorku v g, m_{sv} je hmotnost suchého vzorku v g a výsledná hodnota nasákavosti, N , je v % [41,73].

13 ANALÝZA ODPADNÍCH VOD

Průmyslové odpadní vody se svými vlastnostmi liší od splaškových vod a charakter jejich vlastností je dán hlavně druhem papírny a její velikostí. Průmyslové odpadní vody se mohou lišit složením i v rámci jedné papírny. S větším vývojem technologií, používaných nástrojů a chemikálií se mění časem i vlastnosti, složení a množství odpadních vod. To má za následek změny jejich koncentrací či zánik nebo přítomnost nových látek i organismů [73].

U průmyslových odpadních vod vznikají její další podskupiny. Odpadní vody můžeme rozdělit na technologické vody, chladicí vody, splaškové vody, srážkové vody či podzemní vody [74].

13.1 STANOVENÍ KONDUKTIVITY

Měření konduktivity neboli měrné vodivosti je základní aditivní vlastnost roztoků elektrolytů. Z elektrolytů vznikají disociační ionty, které přenášejí elektrický proud. Vodivost roztoků závisí na koncentraci a disociačním stupni elektrolytů, nábojovém čísle iontů, pohyblivosti iontů v elektrickém poli nebo na teplotě roztoku. Vodivost je převrácená hodnota odporu a jednotkou je S (Siemens). Pro srovnání vodivosti různých vodičů byla zavedena konduktivita s jednotkou $S \cdot m^{-1}$. Stanovená měrná vodivost vody nám zprostředkovává poznatek o obsahu iontů, a tím o koncentraci rozpuštěných disociovaných látek vytemperovaných na 20 °C [75].

Potřebné zařízení:

- Konduktometr.

Potřebné laboratorní sklo a pomůcky:

- Kádinky.

Chemikálie:

- Analyzovaný vzorek.

Pracovní postup:

Vzorek vody je nalitý do dvou vysokých kádinek o objemu 150 ml. Vzorky jsou vytemperovány na 20 °C. Vodivostní sonda konduktometru je několikrát ponořena do první kádinky, pak je ve druhé kádince změřena vodivost vzorku. Toto měření je v každé kádince opakováno pětkrát a je vypočtena průměrná hodnota konduktivity, která je odečtena z displeje konduktometru. V případě velkého znečištění vody dochází ještě k promývání vodivostní sondy pomocí destilované vody.

13.2 POTENCIOMETRICKÉ STANOVENÍ HODNOTY PH

Veličina pH je definována jako hodnota, která udává zápornou hodnotu dekadického logaritmu aktivity vodíkových iontů, která je vyjádřena v $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Aktivita vodíkových iontů je menší než koncentrace vodíkových iontů, a to v důsledku interakcí mezi ionty. Hodnota aktivity vodíkových iontů je téměř stejná jen v případech, kdy je hodnota pH měřena u velmi zředěných roztoků.

Stupnice hodnot pH je definována několika standardními srovnávacími roztoky, jinak také tlumivými roztoky o přesně definovaném složení a její číslo je bezrozměrné. Mezi látky, které se využívají při přípravě těchto roztoků, patří hydrogenvinan draselný, hydrogenftalan draselný, směs hydrogenfosforečnanu disodného s dihydrogenfosforečnanem draselným nebo směs hydrogenuhlčitanu sodného s uhličitanem sodným a tetraboritanem sodným. Hodnota pH je zásadní hodnota, podle níž se může dále posuzovat daný vzorek a měření hodnoty pH se provádí u všech druhů vod [75–78].

Potřebné zařízení:

- pHmetr.

Potřebné laboratorní sklo a pomůcky:

- Kádinky.

Chemikálie:

- Analyzovaný vzorek.

Pracovní postup:

Jelikož se pH hodnota vzorků vody rychle mění v důsledku chemických, fyzikální nebo biologických pochodů, je dobré měření provést co nejdříve po odběru, nejpozději do 6 hodin. Měření probíhá podle normy ČSN ISO 10523, měří se potenciometricky, tudíž pomocí pHmetru, který je zapotřebí před měřením nakalibrovat.

Vzorek vody je převeden do dvou vysokých kádinek o objemu 150 ml. Vzorky jsou vytemperovány na 20 °C. Potenciometrická elektroda pHmetru je několikrát ponořena do první kádinky, pak je ve druhé kádince změřeno pH vzorku, toto měření je v každé kádince opakováno pětkrát a z hodnot je vypočtena průměrná hodnota pH, která je odečtena z displeje pHmetru. Elektrodu pHmetru je nutné oplachovat před a po měření v destilované vodě [76].

13.3 STANOVENÍ ROZPUŠTĚNÝCH LÁTEK

Stanovení rozpuštěných látek přítomných ve vzorku vody je jedna ze základních charakteristik chemických vlastností vody. U odpadních vod je stanovení rozpuštěných látek jednou ze základních vlastností chemického složení vod. Stanovení rozpuštěných látek je gravimetrické stanovení. Tyto látky se stanovují buď při teplotě 105 °C, kdy výstupem je sušina, nebo při teplotě 550 °C jako zbytek po žíhání. Hmotnostní rozdíl mezi těmito dvěma stanoveními je ztráta žíháním.

Odběr vzorku pro stanovení rozpuštěných látek probíhá se skleněnými lahvemi jako vzorkovnicemi a vzorek nelze chemicky konzervovat. Tyto vzorky lze zakonzervovat tak, že se nechají v chladu při teplotě 4 °C, přičemž stanovení musí být provedeno maximálně do 24 h od konzervace. Pro stanovení se vzorek s rozpuštěnými látkami homogenizuje, přefiltruje filtrem s vhodnou velikostí pórů a pro další stanovení se používá filtrát. Filtrace se provádí na filtrech ze skleněných vláken nebo na membránových filtrech [75,77,78].

Potřebné zařízení:

- Analytické váhy, muflová pec a sušárna.

Potřebné laboratorní sklo a pomůcky:

- Exsikátor a odpařovací miska.

Chemikálie:

- Analyzovaný vzorek

Pracovní postup:

Stanovení rozpuštěných látek při teplotě 105 °C je označováno RL 105. Je připravena vhodná odpařovací miska, která je vyčištěná a vysušená v sušárně při teplotě 105 °C do konstantní hmotnosti a zvážena. Množství filtrátu na stanovení je zvoleno tak, aby výsledný odparek dosahoval hmotnosti od 20 mg až do 250 mg. Takto zvolené množství filtrátu je poté vylito do odpařovací misky a miska s obsahem je vložena na vodní lázeň, kde se celý její obsah nechá odpařit do sucha. Miska s odparkem je přenesena do sušárny s teplotou 105 °C, kde je sušena do konstantní hmotnosti. Miska je vložena do exsikátoru a po vyrovnání teploty je zvážena. Tento postup je opakován tak dlouho, dokud nemá miska s odparkem konstantní hmotnost.

Zvážena miska s odparkem je dále zpracována stanovením *RL 550*. Množství vzorku je voleno tak, aby hmotnost zbytku po žíhání činila minimálně 20 mg. Miska s odparkem o konstantní hmotnosti je vložena do muflové pece s teplotou 550 °C a vyžíhána do konstantní hmotnosti.

Výpočty jednotlivých stanovení jsou provedeny podle daných vztahů. Hmotnostní koncentrace rozpuštěných látek při stanovení *RL 105* je vypočteno podle rovnice

$$\rho(RL\ 105) = 1000 \cdot (m_{RL105} - m_{om}) \cdot V_0, \quad (93)$$

kde m_{RL105} je hmotnost odpařovací misky s odparkem v g či mg, m_{om} je hmotnost prázdné odpařovací misky a V_0 je objem, který byl použit pro stanovení v ml.

Hmotnostní koncentrace zbytku po žihání je stanovena jako *RL 550* a dopočtena podle vztahu

$$\rho(RL\ 550) = 1000 \cdot (m_{RL550} - m_{om}) \cdot V_0, \quad (94)$$

kde m_{RL550} je hmotnost odpařovací misky se zbytkem po žihání v g či mg, m_{om} je hmotnost prázdné odpařovací misky a V_0 je objem, který byl použit pro stanovení v ml.

Hmotnostní koncentrace ztráty žiháním je vypočtena z rozdílu mezi hmotnostní koncentrací rozpuštěných látek *RL 105* a zbytku po žihání *RL 550*, a to jako

$$\rho(Z\check{Z})_{RL} = \rho(RL\ 105) - \rho(RL\ 550), \quad (95)$$

nebo vztahem

$$\rho(Z\check{Z})_{RL} = 1000 \cdot (m_{RL105} - m_{RL550}) \cdot V_0. \quad (96)$$

Výsledné hodnoty se vyjadřují v $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ nebo v $\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ podle obsahu rozpuštěných látek [79].

13.4 STANOVENÍ NEROZPUŠTĚNÝCH LÁTEK

Nerozpuštěné látky jsou pevné složky přítomné ve vzorku vody. Jejich stanovení patří mezi základní charakteristiky chemických vlastností vody ve všech druzích. U odpadních vod je stanovení nerozpuštěných látek jedna ze základních charakteristik jejich chemického složení.

Nerozpuštěné látky jsou tuhé látky přítomné ve vodě. Jejich nerozpustnost, ale i možnou rozpustnost, ovlivňuje teplota, způsob odběru vzorku vody a další vlastnosti, které mohou ovlivňovat rozpustnost těchto látek. Odstraňují se buď filtrací nebo odstředováním za předem daných podmínek.

Při stanovení nerozpuštěných látek se používá gravimetrické stanovení. Tyto látky se stanovují při teplotě 105 °C, kdy výstupem je sušina, nebo při teplotě 550 °C, jako zbytek po žihání. Hmotnostní rozdíl mezi těmito dvěma stanoveními se nazývá ztráta žiháním.

Odběr vzorku pro stanovení nerozpuštěných látek probíhá do skleněných nádob a není možno je chemicky konzervovat. Jedinou formou konzervace je uchovat je v chladu při teplotě 4 °C, přičemž stanovení musí být provedeno maximálně do 24 h od konzervace. Pro stanovení se vzorek s nerozpuštěnými látkami vhodně homogenizuje, poté se přefiltruje filtrem s použitelnou velikostí pórů a pro další stanovení se používá složka zachycená na filtru [73,75,77,78].

Potřebné zařízení:

- Analytické váhy, kahan, muflová pec, sušárna a vývěva.

Potřebné laboratorní sklo a pomůcky:

- Büchnerova nálevka, exsikátor, filtrační papír, kleště, odsávací láhev, Petriho miska, spalovací kelímky a trojnožka s trianglem.

Chemikálie:

- Analyzovaný vzorek

Pracovní postup:

Stanovení nerozpuštěných látek při teplotě 105 °C je označováno *NL 105*. Při tomto stanovení je nejprve připraven filtr předem vysušený v sušárně při teplotě 105 °C do konstantní hmotnosti. Množství vzorku předem zhomogenizovaného je zvoleno tak, aby výsledná sušina vzorku měla hmotnost od 5 do 50 mg. Maximální množství vzorku by mělo být 1000 ml. Filtraci za sníženého tlaku se vzorek přefiltruje. Výsledkem je filtr s obsahem nerozpuštěných látek, který je po krátké chvíli na vzduchu v Petriho misce přemístěn do sušárny s teplotou 105 °C a sušen do konstantní hmotnosti. Takto vysušený filtr je vložen do exsikátoru a zvážen.

Takto vysušený filtr se sušinou je možné dále použít pro stanovení zbytku po žihání při teplotě 550 °C, označovaného jako *NL 550*. Filtr se sušinou je vložen do předem zváženého kelímku. Takto připravený kelímek je nejprve žihán nad kahanem a poté je vložen do muflové pece s nastavenou teplotou 550 °C, kde je vyžihán do konstantní hmotnosti. Po spálení se kelímek se vzorkem ponechá vychladnout v exsikátoru a je zvážen.

Výpočty jednotlivých stanovení jsou prováděny podle daných vztahů. Hmotnostní koncentrace nerozpuštěných látek při stanovení *NL 105* se vypočítá podle vztahu

$$7 \quad \rho(NL\ 105) = 1000 \cdot (m_{NL105} - m_{fp}) \cdot V_0, \quad (97)$$

kde m_{NL105} je hmotnost filtru s nerozpuštěnými látkami v g či mg, m_{fp} je hmotnost prázdného filtračního papíru v g či mg a V_0 je objem, který byl použit pro stanovení v ml.

Hmotnostní koncentrace zbytku po žihání při stanovení *NL 550* je vypočtena podle vzorce

$$\rho(NL\ 550) = 1000 \cdot (m_{NL550} - m_{pk}) \cdot V_0, \quad (98)$$

kde m_{NL550} je hmotnost kelímku po žihání v g či mg, m_{pk} je hmotnost prázdného kelímku před stanovením v g či mg a V_0 je objem, který byl použit pro stanovení v ml.

Hmotnostní koncentrace ztráty žiháním se vypočítá jako rozdíl hmotnostní koncentrace nerozpuštěných látek *NL 105* a zbytku po žihání *NL 550*, a to rovnicí

$$\rho(Z\check{Z})_{NL} = \rho(NL\ 105) - \rho(NL\ 550). \quad (99)$$

Výsledky se vyjadřují v $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ nebo v $\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$, záleží na obsahu nerozpuštěných látek. Pokud je hmotnostní koncentrace do $1000\ \text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$, výsledek se zaokrouhluje na dvě platné číslice. Pokud je výsledek hmotnostní koncentrace nižší než $2\ \text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ při nejvyšším možném množství vzorku na stanovení, tj. 1000 ml, uvádí se výsledek hmotnostní koncentrace nerozpuštěných látek například takto: $\rho(NL\ 105) < 2\ \text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ [75].

13.5 CHEMICKÁ SPOTŘEBA KYSLÍKU

Chemická spotřeba kyslíku, *CHSK* je určena jako hmotnostní koncentrace kyslíku, která je rovnocenná hmotnosti silného oxidačního činidla, které bylo spotřebováno za daných reakčních podmínek zpracováním vzorku vody na oxidaci oxidovatelných látek obsažených v 1000 ml vody.

Hlavní skupinou těchto látek jsou organické látky, které voda obsahuje v různých koncentracích, záleží na stupni jejího znečištění. Neboť se jedná o nespecifický ukazatel vody udává hodnota *CHSK* pouze odhad organického znečištění vody. Udává se v $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ nebo u velkého znečištění odpadní vody se udává v $\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$.

Stanovení *CHSK* patří mezi základní rozborů všech druhů vod. Rovněž slouží jako ukazatel kyslíkového režimu u odpadních a zvláštních vod. U stanovení *CHSK* existuje více metod jejího stanovení a také se dají tyto metody různě přizpůsobovat dané situaci. Mohou se lišit použitím oxidačního činidla, reakčními podmínkami při oxidaci a samozřejmě typem vzorku, v tomto případě druhem vody.

U stanovení *CHSK* se používají dvě nejčastější oxidační činidla, a to manganistan draselný a dichroman draselný. Z těchto oxidačních činidel vychází název metody *CHSK_{Mn}* a *CHSK_{CS}*. U obou těchto metod je u reakčních podmínek stejné prostředí, a to kyselé [75,77].

Potřebné zařízení:

- Analytické váhy, digestoř s přívodem vody a míchadlo.

Potřebné laboratorní sklo a pomůcky:

- Byreta včetně stojanu, odměrné válce, varná baňka a zpětný chladič.

Chemikálie:

- Dichroman draselný, ferroin, kyselina sírová, Mohrova sůl (síran železato-amonný), síran rtuťnatý, síran stříbrný a voda.

Pracovní postup:

Do baňky o objemu 250 ml je nalito 20 ml vzorku vody, naváženo 0,4 g síranu rtuťnatého, přidáno 10 ml roztoku dichromanu draselného o koncentraci 0,041675 mol·l⁻¹. Celá směs je vložena pod zpětný chladič, kde za stálého míchání pomocí magnetického míchadla je postupně přidáno 30 ml roztoku tvořeného smícháním 10 g síranu stříbrného v 1000 ml kyseliny sírové. Potom je do baňky vloženo několik varných kamínků a směs je vařena 2 hodiny pod zpětným chladičem. Po vaření je směs zředěna destilovanou vodou, přibližně na objem 140 ml, vzorek je ochlazen a jsou do něj vneseny 2 až 3 kapky ferroinu jako indikátoru a vzorek je titrován roztokem Mohrovy soli (síranem železato-amonným) o koncentraci 0,1 mol·l⁻¹. Po použití indikátoru je vzorek zbarven z modrozelené do hnědočervené. Současně s analyzovaným vzorkem se provede úplně stejně i slepý pokus, kdy je použito 20 ml destilované vody místo vzorku vody.

Jak již bylo řečeno, chemická spotřeba kyslíku vyjadřuje množství kyslíku potřebného k úplné oxidaci všech látek přítomných v odpadní vodě. Výpočet je proveden podle vztahů

$$N = \frac{2,5}{b_{Fe(NH_4)_2(SO_4)_2}}, \quad (100)$$

kde *N* je normálnost vzorku. Ta se stanovuje každý den analýzy, a to tak, že 10 ml roztoku dichromanu draselného je rozředěno ve 100 ml vody, k tomu je přidáno 30 koncentrované kyseliny sírové, vzorek je ochlazen a po přidání 2 až 3 kapek ferroinu je titrován roztokem Mohrovy soli. Normálnost vzorku je potřebná pro výpočet *CHSK* podle rovnice

$$CHSK = \frac{(a_{Fe(NH_4)_2(SO_4)_2} - b_{Fe(NH_4)_2(SO_4)_2}) \cdot N \cdot v_z \cdot 8000}{V_0}, \quad (101)$$

kde *a_{Fe(NH₄)₂(SO₄)₂}* je spotřeba při titraci slepého vzorku, *b_{Fe(NH₄)₂(SO₄)₂}* je spotřeba při titraci vzorku vody, *Nv_z* je již výše uvedená normálnost vzorku a *V₀* je objem vzorku použitý k analýze, cca 20 ml [41].

13.6 MANGANISTANOVÉ ČÍSLO

Manganistanové číslo se vyjadřuje v mg·l⁻¹ manganistanu draselného a je důležitým ukazatelem čistoty vody. Jestliže hodnota manganistanového čísla převyšuje 12 mg·l⁻¹, je taková hodnota pro pitnou vodu nevhodná. Manganistanové číslo je v určité vztahu k biologické spotřebě kyslíku, přibližně 0,67 až 0,83 hodnoty manganistanového čísla odpovídá biologické spotřebě kyslíku. Oxidací manganistanem draselným však úplně nezoxidují všechny látky, které jsou přítomné v odpadní vodě. Proto se uvádí, že se zoxiduje přibližně 75 % všech oxidace schopných látek přítomných v odpadních vodách [41].

Potřebné zařízení:

- Digestoř s přívodem vody a míchadlo.

Potřebné laboratorní sklo a pomůcky:

- Byreta včetně stojanu, Erlenmayerova baňka, odměrné válce, nálevka a zpětný chladič.

Chemikálie:

- Kyselina sírová, kyselina šťavelová, manganistan draselný a voda.

Pracovní postup:

Stanovení probíhá v kyselém prostředí. Do Erlenmayerovy baňky o objemu 300 ml se zábrusem je vneseno 100 ml vzorku vody a 5 ml 25% kyseliny sírové, vzorek je dán pod zpětný chladič a zahříván na magnetickém míchadle do varu. Potom je do baňky přidán roztok manganistanu draselného o koncentraci $0,002 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, tato směs je opět pod zpětným chladičem zahřívána cca 10 minut. Poté je ke směsi přidáno 15 ml roztoku kyseliny šťavelové o koncentraci $0,01 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$. Vařící odbarvený roztok je titrován manganistanem draselným o výše uvedené koncentraci až do té doby, dokud se neobjeví slabé růžové zbarvení na dobu minimálně 30 sekund. Množství roztoku manganistanu draselného se pohybuje v rozsahu cca 5 až 12 ml. Velmi znečištěné vody jsou pro stanovení naředené vodou, která neobsahuje látky, které jsou manganistanem draselným okysličovány.

Manganistanové číslo je vypočtené podle vzorce

$$x_{KMnO_4} = \frac{((15 + b_{KMnO_4}) \cdot f - 15) \cdot 0,316 \cdot 1000}{V_0}, \quad (102)$$

kde b_{KMnO_4} je spotřeba manganistanu draselného při titraci v ml, V_0 je objem vody použitý k analýze v ml a f je faktor roztoku manganistanu draselného, který je určen následujícím způsobem.

Po skončení titrace vzorku odpadní vody je k vroucímu roztoku přidáno 15 ml roztoku kyseliny šťavelové o stejné koncentraci jako v případě samotného stanovení manganistanového čísla. Takto připravený roztok je titrován manganistanem draselným, množství spotřeby se u faktoru pohybuje v rozmezí od 14,5 do 15,5 ml a následně je faktor dopočten podle rovnice

$$f = \frac{15}{a_{KMnO_4}}. \quad (103)$$

13.7 BIOLOGICKÁ SPOTŘEBA KYSLÍKU

Jedná se o chemickou zkoušku, která vyjadřuje hmotnostní koncentraci rozpuštěného kyslíku spotřebovaného za stanovených podmínek biochemickou oxidací organických, popřípadě anorganických látek ve vodě. Písmeno n značí dobu inkubace, která je obvykle 5 nebo 7 dní, podle toho se značí BSK_5 nebo BSK_7 . Podstata zkoušky je v dosažení rovnovážného stavu vody se vzduchem při teplotě $20 \text{ }^\circ\text{C}$ za případného provzdušnění. Tato zkouška probíhá v naplněných a uzavřených lahvičkách při teplotě $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ve tmě po dobu 5 či 7 dní. Stanovuje se rozpuštěný kyslík před inkubací a po ní a vypočte se hmotnost spotřebovaného kyslíku 1000 ml vody [79].

Potřebné zařízení:

- Pipetky případně automatická pipety.

Potřebné laboratorní sklo a pomůcky:

- Byreta včetně stojanu a kyslíková lahvička.

Chemikálie:

- Jodid zinečnatý, kyselina fosforečná, manganistan draselný, thiosíran sodný, škrob a voda.

Pracovní postup:

Rozpuštěný kyslík je stanoven před inkubací a po ní a jedna analýza pro samotný vzorek zředěvací vody. Podle Tabulky 4 lze odhadnout BSK_5 a je určeno množství vody do zředěvaného vzorku, hodnoty jsou závislé na manganistanovém čísle, kapitola 12.6.

Tabulka 4 Množství vzorku podle manganistanového čísla [41]

Manganistanové číslo, $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$	Předpokládané BSK_5 , $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$	Množství vzorku vody, ml
0–15	0–10	250–150
15–40	10–30	100–75
40–60	20–50	50–40
60–120	40–100	30–20
120–240	80–200	15–10
240–360	150–300	10

Do odkryté kyslíkové lahvičky o objemu 250 ml je odpipetováno 1 ml roztoku manganistanu draselného a látka pro usazování. Lahvičky jsou zazátkovány a vzorky potřepány. Po usazení kalu je do lahviček vneseno po 2 ml kyseliny fosforečné. Lahvičky jsou znovu zavřeny, vzorek je protřepán, aby byl veškerý usazený kal rozpuštěn. Vzorky se nechají odstát a poté je vzorek titrován thiosíranem sodným o koncentraci $0,01 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ do odbarvení. Následně je ke vzorku přidán 1 ml roztoku jodidu zinečnatého a škrobu. Tím je vytvořeno zbarvení, které je titrováno thiosíranem sodným do úplného odbarvení.

Výpočet obsahu kyslíku v $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ je proveden podle vztahu

$$\rho_{O_2} = \frac{b_{Na_2S_2O_3} \cdot 80}{V}, \quad (104)$$

kde $b_{Na_2S_2O_3}$ je titrační spotřeba thiosíranu sodného v ml a V je objem měrné baňky nebo kyslíkové lahvičky bez objemu přidávaných reakčních činidel v ml. Množství spotřebovaného kyslíku za dobu inkubace (5 dní) je dáno rozdílem obsahu kyslíku na začátku a na konci inkubace. Biologická spotřeba je pak vypočtena podle rovnice

$$BSK_5 = \frac{V}{V_0} \cdot (z_P - z_V) + z_V, \quad (105)$$

kde V je již zmíněný objem měrné baňky v ml, V_0 značí objem analyzovaného vzorku vody v ml, Z_P je ρ_{O_2} zředěného vzorku vody po dobu inkubace 5 dní a Z_V je ρ_{O_2} zředěvací vody za stejnou inkubační dobu [41].

SYMBOLY

A	spotřeba thiosíranu sodného, ml (rovnice 23)
a	spotřeba při titraci, ml (rovnice 26)
a *	hodnota popisující zeleno-červené barevné komponenty (rovnice 91)
$a_{Fe(NH_4)_2(SO_4)_2}$	spotřeba při titraci, ml (rovnice 101)
a_{KMnO_4}	spotřeba manganistanu draselného, ml (rovnice 64;103)
$a_{Na_2S_2O_3}$	spotřeba thiosíranu sodného, ml (rovnice 37;66)
B	spotřeba thiosíranu sodného, ml (rovnice 24)
b *	hodnota popisující modro-žluté barevné komponenty (rovnice 91)
$b_{Fe(NH_4)_2(SO_4)_2}$	spotřeba při titraci, ml (rovnice 100;101)
b_{KMnO_4}	spotřeba manganistanu draselného, ml (rovnice 64;102)
$b_{Na_2S_2O_3}$	spotřeba thiosíranu sodného, ml (rovnice 37;65;66;104)
BSK₅	biologická spotřeba kyslíku, mg·l ⁻¹ (rovnice 105)
CS	celková sušina, % (rovnice 46;47)
CV	celkový výtěžek, % (rovnice 63)
C_{AA}	koncentrace aktivních alkálií, g NaOH·l ⁻¹ (rovnice 56)
C_{CA}	koncentrace celkových alkálií, g NaOH·l ⁻¹ (rovnice 58)
C_{EA}	koncentrace efektivních alkálií, g NaOH·l ⁻¹ (rovnice 57)
C_{KMnO₄}	koncentrace manganistanu draselného, mol·l ⁻¹ (rovnice 65;66)
C_{NaOH}	koncentrace NaOH, g NaOH·l ⁻¹ (rovnice 54;56;57;58;59)
C_{Na₂CO₃}	koncentrace Na ₂ CO ₃ , g NaOH·l ⁻¹ (rovnice 55;58)
C_{Na₂S}	koncentrace Na ₂ S, g NaOH·l ⁻¹ (rovnice 53;56;57;58;59)
C_{Na₂S₂O₃}	koncentrace thiosíranu sodného, mol·l ⁻¹ (rovnice 65;66)
d	korekční faktor (rovnice 67)
EDA	obsah ethylendiaminu, % (rovnice 26)
f	faktor thiosíranu sodného (rovnice 65;66)
f	faktor manganistanu draselného (rovnice 101;102)
H	H-faktor, h (rovnice 44;45)
h	výška rozhraní, mm (rovnice 70)
h₀	výška počátečního rozhraní, mm (rovnice 70;71;72)
h₀₀	výška rovná objemu 2000 ml suspenze, mm (rovnice 71;72)
CHSK	chemická spotřeba kyslíku, mg·l ⁻¹ (rovnice 100)
k_r	relativní rychlostní konstanta (rovnice 44;45)
L *	světlost (rovnice 91)
LVN	limitní viskozitní číslo, dl·g ⁻¹ (rovnice 30;31;85;86)
m	hmotnost kapky měřené kapaliny, g (rovnice 52)
m	hmotnost vzorku, g (rovnice 87)
m_{a.s.}	hmotnost absolutně suchého vzorku, g, rovnice (1;3;5;6;7;8;9;10;11;12;13;14;15; 16;17;18;19;20; 21;22;23;24;32;33;34;35;37;38;39;40;41;42;43;60;61;62;63;67;74;76;77;78;79;80;81)

m_b	hmotnost buničiny, g (rovnice 61;62;63)
$m_{Ba_2SO_4}$	hmotnost sraženiny, g (rovnice 6)
m_{CuO}	hmotnost hydroxidu měďnatého použitého pro analýzu tříslovin, g (rovnice 15)
m_{EDA}	hmotnost ethylendiaminu, g (rovnice 26)
m_{fp}	hmotnost filtračního papíru, g, mg (rovnice 97)
$m_{hol(W)}$	hmotnost absolutně suché holocelulózy stanovené dle Wisea, g (rovnice 36)
m_{HN}	hmotnost hrubých neprovarů, g (rovnice 60;63)
m_{JN}	hmotnost jemných neprovarů, % (rovnice 62)
m_{mv}	hmotnost mokrého vzorku, g (rovnice 92)
m_{NL105}	hmotnost filtračního papíru s nerozpuštěnými látkami, g, mg (rovnice 97)
m_{NL550}	hmotnost kelímku po žihání, g, mg (rovnice 98)
m_{om}	hmotnost prázdné odpařovací misky, g, mg (rovnice 93;94)
m_p	hmotnost popela, g (rovnice 3;39;41;47;76;80)
m_{pk}	hmotnost prázdného kelímku, g, mg (rovnice 98)
m_{PR}	hmotnost pryskyřice, g (rovnice 16)
m_R	hmotnost suchého rafinátu, g (rovnice 12;13;14)
m_{RL105}	hmotnost odpařovací misky s odparkem, g, mg (rovnice 93;96)
m_{RL550}	hmotnost odpařovací misky po žihání, g, mg (rovnice 94;96)
m_S	plošná hmotnost, g·m ⁻² (rovnice 87;89)
m_{Si}	hmotnost silikátů, g (rovnice 4; 5)
m_{SN}	hmotnost střední neprovarů, g (rovnice 61)
m_{sv}	hmotnost suchého vzorku, g (rovnice 92)
m_T	hmotnost sraženiny tříslovin, g (rovnice 15)
m_V	hmotnost vosků, g (rovnice 17)
m_V	hmotnost výluhu, g (rovnice 46;47)
$m_{v.s.}$	hmotnost vzdušně suchého vzorku, g, rovnice (1;74)
m_W	hmotnost kapky vody, g (rovnice 52)
m_{zb}	hmotnost absolutně suchého zbytku, g (rovnice 36)
m_1	hmotnost prázdného pyknometru, g (rovnice 49)
m_2	hmotnost pyknometru s měřenou kapalinou, g (rovnice 49)
m_3	hmotnost pyknometru s vodou, g (rovnice 49)
m_α	hmotnost alfacelulózy, g (rovnice 22;81)
N	nasákavost, % (rovnice 92)
N	normálnost vzorku (rovnice 100;101)
n	počet vzorků (rovnice 88)
OS	organická sušina, % (rovnice 4)
P	obsah popela z celkové sušiny, % (rovnice 47;48)
$P - Cl$	Küngovo číslo, ml (rovnice 64)
PPS	průměrný polymerační stupeň (rovnice 31;86)

S	sulfidita, % (rovnice 59)
S	plocha vzorku, cm^2 (rovnice 87)
t	teplota, $^{\circ}\text{C}$ (rovnice 50)
t	tloušťka vzorku, mm (rovnice 88;89)
t_W	teplota vody, $^{\circ}\text{C}$ (rovnice 50;51)
V	objem měrné baňky, ml (rovnice 104;105)
V_A	spotřeba titrační kyseliny, ml (rovnice 53;54)
V_A	objem vzduchu, % (rovnice 90)
V_B	spotřeba titrační kyseliny, ml (rovnice 53;54;55)
V_C	spotřeba titrační kyseliny, ml (rovnice 55)
$V_{K_2Cr_2O_7}$	objem dichromanu draselného, ml (rovnice 65)
V_{KMnO_4}	spotřeba manganistanu draselného, ml (rovnice 66;67)
V_S	standardní rychlost sedimentace, $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ (rovnice 73)
V_0	objem použitý pro analýzu, ml (rovnice 93;94;96;97;98;101;102;105)
X_{CBC}	zastoupení Cross-Bevanovy celulózy, % (rovnice 19)
X_e	zastoupení extraktivních látek, % (rovnice 77)
X_{eA}	zastoupení extraktivních látek v acetonu, % (rovnice 10)
X_{eBE}	zastoupení extraktivních látek v benzen-ethanolové směsi, % (rovnice 8)
X_{eE}	zastoupení extraktivních látek v ethanolu, % (rovnice 11)
X_{eHV}	zastoupení extraktivních látek v horké vodě, % (rovnice 13)
X_{eHS}	zastoupení extraktivních látek v 1% hydroxidu sodném, % (rovnice 14)
X_{eNR}	zastoupení extraktivních látek v nepolárním rozpouštědle, % (rovnice 7)
X_{eSV}	zastoupení extraktivních látek ve studené vodě, % (rovnice 12)
X_{eTE}	zastoupení extraktivních látek v toluen-ethanolové směsi, % (rovnice 9)
X_{HEM}	zastoupení hemicelulóz, % (rovnice 36)
X_{HN}	zastoupení hrubých neprovarů, % (rovnice 60)
$X_{hol(Cl)}$	zastoupení holocelulózy stanovené chlorační metodou, % (rovnice 34)
$X_{hol(k)}$	zastoupení holocelulózy podle Klauditza, % (rovnice 33)
$X_{hol(PAA)}$	zastoupení holocelulózy stanovené kyselinou peroxyoctovou, % (rovnice 35)
$X_{hol(W)}$	zastoupení holocelulózy podle Wisea, % (rovnice 32)
X_{JAL}	zastoupení Jaymeho ligninu, % (rovnice 43)
X_{JN}	zastoupení jemných neprovarů, % (rovnice 62)
X_{KHC}	zastoupení Kürschner-Hofferovy celulózy, % (rovnice 20)
X_{KLL}	zastoupení Klasonova ligninu, % (rovnice 38;79)
$X_{KLL(P)}$	zastoupení Klasonova ligninu korigovaného na popel, % (rovnice 39;80)
X_{KMnO_4}	manganistanové číslo, $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ (rovnice 102)
X_{KOL}	zastoupení Komarova ligninu, % (rovnice 40)
$X_{KOL(P)}$	zastoupení Komarova ligninu korigovaného na popel, % (rovnice 41)
X_{KPC}	zastoupení Kürschner-Popikovy celulózy, % (rovnice 21)

X_L	přibližné zastoupení ligninu, % (rovnice 68;69)
X_P	zastoupení popela, % (rovnice 3;4;76)
X_{pen}	zastoupení pentózanů, % (rovnice 37)
X_{PR}	zastoupení pryskyřic, % (rovnice 16)
X_S	sušina vzorku, % (rovnice 1;2;74;75)
X_{CS}	zastoupení Seifertovy celulózy, % (rovnice 18;78)
X_{Si}	zastoupení silikátů vztažené k původnímu vzorku, g (rovnice 5)
$X_{Si(P)}$	zastoupení silikátů vztažené na popel, g (rovnice 4)
X_{SML}	zastoupení Storch-Müllerova ligninu, % (rovnice 42)
X_{SN}	zastoupení středních neprovarů, % (rovnice 61)
$X_{SO_4^2}$	zastoupení síranů, % (rovnice 6)
X_T	zastoupení tříslovin, % (rovnice 15)
X_V	zastoupení vosků, % (rovnice 17)
X_V	vlhkost vzorku, % (rovnice 2;75)
X_α	zastoupení alfacelulózy, % (rovnice 22;81)
X_β	zastoupení betacelulózy, % (rovnice 25)
$X_{\beta Y}$	zastoupení beta a gamacelulózy, % (rovnice 24;25)
X_γ	zastoupení gamacelulózy, % (rovnice 23;25)
Z_p	obsah kyslíku zředěného vzorku vody po dobu inkubace 5 dní (rovnice 105)
Z_V	obsah kyslíku zředovací vody po dobu inkubace 5 dní (rovnice 105)
α	regresní koeficient (rovnice 70;73)
β	regresní koeficient (rovnice 70;71)
γ	povrchové napětí, $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ (rovnice 52)
γ_w	povrchové napětí vody, $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ (rovnice 51;52)
ΔE^*	barvová odchylka, % (rovnice 91)
Δm	rozdíl hmotností vzorku, g (rovnice 7;8;9;10;11;18;19;20;21;32;33;34;35;38;39;40;41;42;43;46;77;78;79;80)
η_{red}	viskozitní číslo, redukovaná viskozita, $\text{dl}\cdot\text{g}^{-1}$ (rovnice 29;84)
η_{rel}	viskozitní poměr (rovnice 27;28;82;83)
η_{sp}	relativní rozdíl viskozity, specifická viskozita (rovnice 28;29;30;83;84;85)
κ	Kappa číslo (rovnice 67;68;69)
μ	dynamická viskozita měřené kapaliny, Pa·s (rovnice 50)
μ_w	dynamická viskozita vody, Pa·s (rovnice 50)
ρ	koncentrace suroviny, $\text{g}\cdot 100\text{ml}^{-1}$ (rovnice 29;30;84;85)
ρ	hustota, $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ (rovnice 49)
ρ	koncentrace suspendovaných látek, $\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ (rovnice 71;72;73)
ρ	hustota celulózy, $1600\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ (rovnice 90)
$\rho(NL 105)$	hmotnostní koncentrace nerozpuštěných látek, (rovnice 97;99)
$\rho(NL 550)$	hmotnostní koncentrace zbytku po žihání, (rovnice 98;99)

$\rho(RL\ 105)$	hmotnostní koncentrace rozpuštěných látek, (rovnice 93;95)
$\rho(RL\ 550)$	hmotnostní koncentrace zbytku po žihání, (rovnice 94;95)
$\rho(Z\check{Z})_{RL}$	hmotnostní koncentrace ztráty žihání, (rovnice 95;96)
$\rho(Z\check{Z})_{NL}$	hmotnostní koncentrace ztráty žihání, (rovnice 99)
ρ_K	konečná koncentrace síťoviny, $g\cdot l^{-1}$ (rovnice 71;73)
ρ_{O_2}	výpočet obsahu kyslíku (rovnice 104)
ρ_P	počáteční koncentrace síťoviny, $g\cdot l^{-1}$ (rovnice 72;73)
ρ_V	objemová hmotnost, $kg\cdot m^{-3}$ (rovnice 89;90)
ρ_W	hustota vody, $kg\cdot m^{-3}$ (rovnice 49;50)
τ	čas, min (rovnice 44;45)
τ	čas, s (rovnice 70)
τ_0	doba výtoku samotného rozpouštědla, s (rovnice 27;82)
τ_1	doba výtoku vzorku, s (rovnice 27;82)

LITERATURA

1. Tappi Test Methods. 2012. *Tappi T 257 cm-02. Sampling and preparing wood for analysis*. Georgia: Tappi Press Atlanta, 21 s. ISBN 1-930657-33-1.
2. Tappi Test Methods. 2015. *Tappi T 11 wd-76. Sampling and Preparing Wood for Analysis*. Georgia: Tappi Press Atlanta. ISBN 1-930657-33-1.
3. Tappi Test Methods. 2015. *Tappi T 257 sp-14. Sampling and Preparing Wood for Analysis*. Georgia: Tappi Press Atlanta. ISBN 1-930657-33-1.
4. Tappi Test Methods. 2015. *Tappi T 12 wd-82. Preparation of Wood for Chemical Analysis (Including Procedures for Removal of Extractive and Determination of Moisture Content)*. Georgia: Tappi Press Atlanta. ISBN 1-930657-33-1.
5. Henricson, K. 2005. *Wood handling: Education course material*. Lappeenranta: Lappeenranta University of Technology, 15 s.
6. Bučko, J. 2001. *Chemické spracúvanie dreva v teórii a praxi*. Zvolen: Technická univerzita vo Zvolene, 250 s. ISBN 80-228-1089-4.
7. Hájková, K. 2013. *Natronová várka slámy řepky olejky. Diplomová práce*. Pardubice: Univerzita Pardubice, 108 s.
8. Slávik, I. 1953. *Celulóza a jej chemické spracovanie*. Bratislava: Slovenská akadémia vied, 224 s.
9. Tappi Test Methods. 2003. *Tappi T 210 cm-03. Sampling and Testing Wood Pulp Shipments for Moisture*. Georgia: Tappi Press Atlanta, 5 s. ISBN 1-930657-33-1.
10. Tappi Test Methods. 2015. *Tappi T 210 cm-13. Sampling and Testing Wood Pulp Shipments for Moisture*. Georgia: Tappi Press Atlanta. ISBN 1-930657-33-1.
11. Bučko, J., Geffert, A. 1991. *Chemické spracovanie dreva. Návody na cvičenia*. Zvolen: Vysoká škola lesnícka a drevárska vo Zvolene, 169 s. ISBN 80-228-0154-2.
12. Červenka, E., Král, Z., Tomis, B. 1980. *Chemie dřeva a celulózy I-III*. Pardubice: Vysoká škola chemicko-technologická v Pardubicích, 228 s.
13. Tappi Test Methods. 2021. *Tappi T 245 cm-21. Silicates and Silica in Pulp*. Georgia: Tappi Press Atlanta, 3 s. ISBN 1-930657-33-1.
14. Tappi Test Methods. 2007. *Tappi T 211 om-02. Ash in wood, pulp, paper and paperboard: combustion at 525 °C* Georgia: Tappi Press Atlanta, 7 s. ISBN 1-930657-33-1.
15. ČSN 46 7092-10. 1998. *Metody zkoušení krmiv – část 10: Stanovení nerozpustného podílu popela v kyselině chlorovodíkové*. Praha: Český normalizační institut. 8 s.
16. ČSN 50 0389. 1973. *Zkoušení papíru. Stanovení celkového obsahu síranů v papíru*. Praha: český normalizační institut, 3 s.
17. Souček, M. 1977. *Zkoušení papíru*. Praha: SNTL – Nakladatelství technické literatury, 344 s.
18. Tappi Test Methods. 2015. *Tappi T 229 wd-76. Water-Soluble Sulfates and Chloride in Pulp*. Georgia: Tappi Press Atlanta. ISBN 1-930657-33-1.
19. Tappi Test Methods. 2015. *Tappi T 255 cm-07. Water-Soluble Sulfates in Pulp and Paper*. Georgia: Tappi Press Atlanta. ISBN 1-930657-33-1.
20. Blažej, A., Šutý, L., Košík, M., Krkoška, P., Golis, E. 1975. *Chémia dreva*. Bratislava: ALFA, 224 s.
21. Kačík, F., Solár, R. 1999. *Analytická chémia dreva*. Vysokoškolská učebnica. Zvolen: Technická univerzita vo Zvolene, 369 s. ISBN 80-228-0882-0.
22. Solár, R. 2000. *Chémia dreva*. Zvolen: Technická Univerzita vo Zvolene, 101 s. ISBN 80-228-1007-X.

23. Tappi Test Methods. 2015. *Tappi T 5 wd-73. Dichlormethane Soluble in Wood, Alcohol-Benzene Solubles in Wood*. Georgia: Tappi Press Atlanta. ISBN 1-930657-33-1.
24. Tappi Test Methods. 2015. *Tappi T 6 wd-73. Alcohol-Benzene Solubility of Wood*. Georgia: Tappi Press Atlanta. ISBN 1-930657-33-1.
25. Hájková, K. 2019. *Vytěšňovací praní natronové buničiny. Disertační práce*. Pardubice: Univerzita Pardubice, 165 s.
26. Tappi Test Methods. 1999. *Tappi T 280 pm-99. Acetone Extractives of Wood and Pulp*. Georgia: Tappi Press Atlanta, 8 s. ISBN 1-930657-33-1.
27. Tappi Test Methods. 2015. *Tappi T 280 wd-06. Acetone Extractives of Wood and Pulp*. Georgia: Tappi Press Atlanta. ISBN 1-930657-33-1.
28. Tappi Test Methods. 2008. *Tappi T 207. Water solubility of wood and pulp*. Georgia: Tappi Press Atlanta, 3 s. ISBN 1-930657-33-1.
29. Batelková, E. 2009. *Alkalická várka řepky olejky. Diplomová práce*. Pardubice: Univerzita Pardubice, 83 s.
30. Tappi Test Methods. 2002. *Tappi T 212 om-02. One percent sodium hydroxide solubility of wood and pulp*. Georgia: Tappi Press Atlanta, 4 s. ISBN 1-930657-33-1.
31. Kačík, F., Tribulová, T. 2020. *Chemie dřeva*. Praha: Česká zemědělská univerzita v Praze, 98 s. ISBN 978-80-213-2938-6.
32. Blažej, A. 1960. *Chémia rostlinných trieslovin a hodnotenie trieslovin. Habilitační práce*. Bratislava: ČHTF SVŠT, 105 s.
33. Tappi Test Methods. 2015. *Tappi T 493 cm-10. Identification and Determination of Melamine Resin in Paper*. Georgia: Tappi Press Atlanta. ISBN 1-930657-33-1.
34. Wright, P. J. a Wallis, A. F. A. 1998. Rapid determination of cellulose in plantation eucalypt woods to predict kraft pulp yields. *Tappi Journal*, 81(2), 26–30. ISSN 0734-1415.
35. Seifert, K. 1956. Über ein neues Verfahren zur Schnellbestimmung Der Rein-Cellulose. *Das Papier*, 10, 301–306.
36. Samuelová, B. 2023. *Vliv termické modifikace na množství celulózy ve dřevě a její polymerační stupeň. Diplomová práce*. Praha: Česká zemědělská univerzita v Praze, 74 s.
37. Tappi Test Methods. 2015k. *Tappi T 17 wd-70. Cellulose in Wood*. Georgia: Tappi Press Atlanta. ISBN 1-930657-33-1.
38. Paloheimo, L., Herkola, E., Kero, M.-L. 1961. A method for cellulose determination. *Agricultural and Food Science*, 34(1), 57–65.
39. Tappi Test Methods. 2015l. *Tappi T 201 wd-76. Cellulose in Pulp. (Cross and Bevan method)*. Georgia: Tappi Press Atlanta, 13 s. ISBN 1-930657-33-1.
40. Tappi Test Methods. 2009. *Tappi T 203 cm-09. Alpha-, Beta- and Gamma-Cellulose in Pulp*. Georgia: Tappi Press Atlanta, 5 s. ISBN 1-930657-33-1.
41. Milichovský, M., Kadeřábek, V., Murcková, E., Tomis, B., Gebrtová, J. 1979. *Návody pro laboratorní cvičení z chemické technologie papíru a celulózy. 1. část*. Pardubice: Vysoká škola chemickotechnologická v Pardubicích, 88 s.
42. Milichovský, M., Murcková, E., Kadeřábek, V., Gebrtová, J., Tomis, B., Král, Z. 1981. *Návody pro laboratorní cvičení z chemické technologie papíru a celulózy. 2. část*. Pardubice: Vysoká škola chemickotechnologická v Pardubicích, 133 s.
43. Melcer, I., Blažej, A., Šutý, L. 1977. *Analytická chémia dreva*. Bratislava: Alfa, 326 s.

44. Wise, L. E., Murphy, M., D'Addieco, A. A. 1946. Chlorite holocellulose, its fractionation and bearing on summative wood analysis and on studies on the hemicelluloses. *Paper Trade Journal*, 122(3), 35–43.
45. Tappi Test Methods. 2015. *Tappi T 9 wd-75. Holocellulose in Wood*. Georgia: Tappi Press Atlanta. ISBN 1-930657-33-1.
46. American Society for Testing and Materials (ASTM). 1971. *Standard Test Method for Holocellulose in Wood ASTM D 1104-56*. Philadelphia: American Society for Testing and Materials.
47. Melcer, I., Melcerová, A., Vozár, M. 1990. *Chémia dreva*. Zvolen: Technická Univerzita vo Zvolene, 372 s. ISBN 80-228-0051-1.
48. Tappi Test Methods. 2015. *Tappi T 19 wd-71. Pentosans in Wood*. Georgia: Tappi Press Atlanta. ISBN 1-930657-33-1.
49. Vanholme, R., Demedts, B., Morreel, K., Ralph, J., Boerjarr, W. 2010. Lignin biosynthesis and structure. *Plant Physiology*, 153, 895–905.
50. Tappi Test Methods. 2006. *Tappi T 222 om-11. Acid-Insoluble Lignin in Wood and Pulp*. Georgia: Tappi Press Atlanta, 14 s. ISBN 1-930657-33-1.
51. Kristýnková, A. 2023. *Vliv impregnačního procesu Kebony na dřevo. Bakalářská práce*. Praha: Česká zemědělská univerzita v Praze, 46 s.
52. Tappi Test Methods. 2015. *Tappi T 13 wd-74. Lignin in Wood*. Georgia: Tappi Press Atlanta. ISBN 1-930657-33-1.
53. Jurczyková, T.; Kačík, F. 2020. *Chemické zpracování dřeva*. Praha: Česká zemědělská univerzita v Praze, 242 s.
54. Hnětkovský, V. 1983. *Papírenská příručka*. Praha: SNTL, 864 s.
55. Bajpai, P. 2012. *Biotechnology for Pulp and Paper Processing*. US: Springer, 414 s. ISBN 978-1-4614-1408-7.
56. Šutý, L. 1982. *Výroba a vlastnosti buničín*. Bratislava: Alfa, 488 s.
57. Hájková, K., Bouček, J., Procházka, P., Kalous, P., Budský, D. 2021. Nitrate-Alkaline Pulp from Non-Wood Plants. *Materials*, 14, 3673.
58. Potůček, F., Milichovský, M. 2011. Rapeseed straw as a possible source of non-wood fibre materials. *Cellulose Chemistry and Technology*, 2011, 45(1–2), 23–28. ISSN 0576-9787.
59. Zou, H. 2002. *Effect of Kraft Pulping on Oxygen Delignification. Ph.D. Thesis*. Maine: The University of Maine, 246 s.
60. Barbash, V., Poyda, V., Deykun, I. 2011. Peracetic acid pulp from annual plants. *Cellulose Chemistry and Technology*, 45(9–10), 613–618, ISSN 0576-9787.
61. Potůček, F., Říhová, M., Gurung, B. 2016. Chemi-mechanical pulp from rapeseed straw. *Cellulose Chemistry and Technology*, 50 (3–4), 489–496. ISSN 0576-9787.
62. Costa, M.; Colodette, J. 2006. The impact of kappa number composition on eucalyptus kraft pulp bleachability. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 24(1), 61–71.
63. Kyrklund, B., Strandell, G. 1967. A modified chlorine number for evaluation of cooking degree of high-yield pulps. *Pap Puv.* 49, 99–106.
64. ČSN 50 0257. 1956. *Skúšanie buničín. Stanovenie stupňa prevarenia podľa Kunga. (P-Cl číslo)*. Praha: český normalizační institut, 4 s.
65. ČSN ISO 5636-5 (50 0322). 2007. *Papír a lepenka. Stanovení propustnosti pro vzduch (střední rozsah). Část 5: Metoda podle Gurleye*. Praha: Český normalizační institut, 16 s.
66. ČSN ISO 302 (50 0258). 1993. *Buničiny. Určenie čísla Kappa*. Praha: Český normalizační institut, 8 s.

67. Milichovský, M. 1978. Způsob hodnocení dějů probíhajících v papírenských suspenzích. *Papír a celulóza*. 33(7–8), 61–64. ISSN 0031-1421.
68. ČSN EN ISO 536 (50 0304). 2020. *Papír a lepenka. Stanovení plošné hmotnosti*. Praha: Český normalizační institut, 20 s.
69. ČSN EN 50 0003. 1961. *Papírenské názvosloví. Papíry, kartóny a lepenky. Názvy vlastností a vad*. Praha: Český normalizační institut, 24 s.
70. ČSN ISO 11664-4. 2008. *Kolorimetrie – Část 4: CIE 1976 L*a*b* kolorimetrický prostor*. Praha: Český normalizační institut.
71. Visscher, M. O. 2010. Imaging skin: past, present and future perspectives. *G Ital Dermatol Venereol*, 145(1), 11–28.
72. ČSN 50 0333 (500333). 1989. *Zkoušení papíru a lepenky. Nasákavost vodou*. Praha: Český normalizační institut.
73. Sýkora, V., Kujalová, H., Pitter, P. 2016. *Hydrochemie: pro studenty bakalářského studia*. Praha: VŠCHT Praha, 219 s. ISBN 978-80-7080-949-5.
74. Bindzar, J. 2009. *Základy úpravy a čištění vod*. Praha: VŠCHT Praha, 251 s. ISBN 978-80-7080-729-3.
75. Horáková, M. 2003. *Analytika vody*. Praha: VŠCHT Praha, 335 s. ISBN 978-80-7080-520-6.
76. ČSN ISO 10523. 2010. *Jakost vod. Stanovení pH*. Praha: Český normalizační institut, 16 s.
77. Horáková, M., Lischke, P., Grünwald, A. 1989. *Chemické a fyzikální metody analýzy vod*. Praha: SNTL a ALFA, 389 s. ISBN 04-606-89.
78. Pitter, P. 2015 *Hydrochemie*. Praha: VŠCHT Praha, 792 s. ISBN 978-80-7080-928-0.
79. ČSN EN 1899-2. 1999. *Stanovení biochemické spotřeby kyslíku po n dnech (BSKn). Část 2: Meroda pro neředěné vzorky*. Praha: Český normalizační institut, 16 s.
80. ČSN 75 7346. 1998 *Jakost vod. Stanovení rozpuštěných látek*. Praha: český normalizační institut, 8 s.

Název: Laboratorní návody k chemickým analýzám dřeva

Autor: Ing. Kateřina Hájková, Ph.D.

Vydavatel: Česká zemědělská univerzita v Praze

Schváleno ediční komisí FLD

Publikace prošla recenzním řízením.

Tisk: Tisk Kvalitně s.r.o.

Náklad: 100

Počet stran: 93

Vydání: první

Rok vydání: 2024

ISBN: 978-80-213-3411-3

Vydavatel: Česká zemědělská univerzita v Praze, Kamýcká 129, 165 00 Praha – Suchbátka

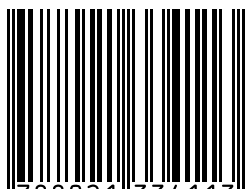
Publikace vznikla za podpory Fakulty lesnické a dřevařské.

Tisk: Tisk Kvalitně s.r.o., Petržilkova 13, 158 00 Praha 13

Laboratorní návody k chemickým analýzám dřeva

Ing. Kateřina Hájková, Ph.D.

2024



9 788021 334113