

预处理方法对植物生物质中钾元素含量测定的影响

刘 \pm^1 ,张相龙¹,李博仑¹,王 $\frac{1}{2}$,郝庆兰¹

(1. 天津科技大学材料科学与化学工程学院, 天津 300457; 2. 天津科技大学海洋科学与工程学院, 天津 300457)

摘 要:采用干灰化法、湿式消解法和微波消解法对稻壳生物质进行了预处理,通过火焰原子吸收光谱法(FAAS)对 不同预处理方法得到稻壳处理液中的钾元素含量进行了测定,为避免钾原子电离干扰的影响,加入了消电离剂.结果 表明:加入 500 µg/mL CsCl 溶液可基本消除 K⁺溶液测量过程中钾原子的电离干扰;稻壳样品经 HNO3 干灰化法、 HNO3-H2O2 湿式消解法和 HNO3-H2O2 微波消解法处理后,测定的稻壳中钾元素含量分别为 0.638 4%、0.760 4%和 0.778 6%;湿式消解法的实验结果重现性好,相对标准偏差仅为 0.17%,且分析仪器简单,综合考虑,湿式消解法的效果 优于干灰化法和微波消解法.

Effect of Pretreatment on the Measurement of Potassium Content in Plant Biomass

LIU Lei¹, ZHANG Xianglong¹, LI Bolun¹, WANG Chang², HAO Qinglan¹ (1. College of Material Science and Chemical Engineering, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China;

2. College of Marine Science and Engineering, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract: Potassium contents in the treated solutions obtained from rice husk after pretreatment, by using dry ashing, wet digestion and microwave digestion, were determined with flame atomic absorption spectrometry (FAAS). In order to avoid ionization interference of potassium atoms, a deionization agent was added to the treated solutions. The results show that 500 μ g/mL CsCl could almost eliminate the potassium atom ionization interference. Potassium content in the rice husk pre-treated through dry ashing by using HNO₃ was 0.638 4%. However, the potassium contents in the treated rice husk through wet digestion and microwave digestion were 0.760 4% and 0.778 6%, respectively. The experimental values of potassium content derived from wet digestion were well reproducible and highly stable, and the relative standard deviation (RSD) of the data was only 0.17%. Wet digestion method is suggested all because the required instrument for wet digestion was simpler and more facilitating compared to the others.

Key words: rice husk; pretreatment; atomic absorption; ionization interference; potassium

通过热化学转化技术可将植物生物质转化成常规的固体、液体和气体燃料等^[1-2].植物生物质中的碱金属元素,尤其是钾元素在植物生物质的热化学转化利用过程中起着很重要的作用^[3-5].生物质中钾元素的测定方法种类繁多,目前主要有电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES)^[6]和火焰原子吸收光谱法

(FAAS)^[7-9]等方法. FAAS 法因其分析速度快、成本低、操作简单、方便等优点而被广泛使用. FAAS 法测定生物质中钾元素含量之前,为了将生物质中的钾元素转换为 FAAS 法可测的钾离子,须先对生物质进行预处理. 目前生物质预处理的方法主要有干灰化法、湿式消解法、微波消解法、悬浮样法、煮沸法、浸

收稿日期: 2013-01-17; 修回日期: 2013-03-29

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21176191)

作者简介:刘 全(1989—),男,山西人,硕士研究生;通信作者:郝庆兰,教授,haoqinglan@tust.edu.cn.

提法等^[7,10-14]. 生物质种类不同,预处理方法亦不相 同,其主要原因在于生物质组成和结构的不同以及生 物质中钾元素转化为钾离子的难易程度存在差异.

稻壳作为谷物加工的主要副产品之一,其可燃成 分在 70%以上, 热值为 12.5~14.6 MJ/kg, 大约是煤 的 1/2, 是一种廉价易得的可再生资源. 但迄今为止, 我国利用稻壳的水平仍比较低. 如何合理地对稻壳 加以利用,变废为宝,是一亟待解决的问题. 与其他 农业废弃物生物质相比,稻壳中的钾等碱金属矿物元 素的含量较高,它们的存在对稻壳热化学转化反应产 物收率和分布产生影响的同时,还可能导致床料团 聚、加热面玷污腐蚀、结渣以及沉积等多种问题. Jenson 等^[15]和 Nowkowki 等^[16]的研究表明,小麦秸 秆和速生柳生物质在钾盐催化作用下,气体和固体焦 炭产物的收率增加,液体产物的收率下降. Raveendran 等^[17]对 13 种不同类型的生物质进行的热解研究 却发现,钾等金属元素对生物质的热解特性有明显影 响,当生物质椰糠、花生壳和稻壳中的钾或锌元素的 含量较高时,随热解温度升高,生物质热解气相、液 相和固相产物收率的变化趋势与其他生物质的相 反. 但是, 一般的稻壳等生物质的工业分析只提供挥 发分、灰分、固定碳和水分等含量,元素分析只提供 C、H、O、N和S的含量,而对于在热化学转化中起着 重要作用的钾等碱金属元素的含量很少提供,而且文 献报道亦较少. 稻壳的灰分主要为二氧化硅和少量 的无机矿物元素(以金属氧化物或盐的形式存在),其 值的大小并不能代表钾等碱金属元素含量的高低,所 以测定稻壳等生物质中钾等碱金属元素的含量对其 综合利用具有重要的意义.

本文选用天津蓟县稻壳作为生物质原料,使用干 灰化、湿式消解和微波消解的方法进行预处理,采用 FAAS 法,对稻壳中钾元素含量进行了考察,以探求 一种快速、准确的生物质中钾元素的测定方法,为植 物生物质的热化学转化利用过程积累基础数据.

实 验 1

1.1 试剂与仪器

实验中使用的浓硝酸(质量分数 65%~68%)、浓 硫酸(质量分数 98%)、浓盐酸(质量分数 36%~ 38%)、双氧水(质量分数 30%)、氯化钾、氯化钠和氯 化铯均为分析纯试剂. K⁺标准溶液的质量浓度为 1 mg/mL.

生物质中K含量的测定使用 XFX-120 型火焰原 子吸收分光光度计(北京瑞利公司), AS-1 型 K 空心 阴极灯. 工作条件: 分析线 766.5 nm、灯电流 3 mA、 狭缝 0.4 nm、火焰高度 5 mm、空气流量 6.7 L/min、乙 炔流量 1.5 L/min. 微波消解使用北京祥鹄科技发展 有限公司 XH100B 型微波仪.

1.2 生物质样品

实验用生物质样品为天津市蓟县水稻的稻 壳. 稻壳的干燥无灰基工业分析见表 1. 稻壳生物质 样品风干后经粉碎、筛分,选取粒径在 100~120 目 的颗粒,实验前在 105 ℃烘干 4 h.

表1 稻壳的工业分析 Tab. 1 Proximate analyses of rice husk

含水量/%	挥发分/%	灰分/%	固定碳/%
4.7	69.3	15.8	10.2

1.3 稻壳的预处理

干灰化法:精确称取 0.2500g 稻壳样品于瓷坩 埚中,移入马弗炉中于 500 ℃灰化 5h,取出,冷却后 将其转移至 100 mL 烧杯中, 加入 6 mol/L HNO3 20 mL (或 6 mol/L HCl 20 mL)溶解稻壳灰, 烧杯口放 置表面皿, 煮沸溶液 0.5 h 以去除溶液中过量的酸(煮 沸过程中,当溶液煮至近干时,稍微冷却,加入适量 超纯水,继续煮沸). 煮沸液冷却后用少量水冲洗表 面皿,然后将其转移入 250 mL 容量瓶中并加超纯水 至刻度.同时配制 HNO3和 HCl 空白溶液.

湿式消解法:精确称取 0.2500g 稻壳样品于 100 mL 烧杯中. 加入浓 H₂SO₄ 5 mL(或浓 HNO₃ 10 mL)和 30% H₂O₂ 4 mL, 烧杯口放置表面皿, 摇匀 放置过夜,在电炉上缓缓加热,当溶液分解冒出浓烟 时,逐渐升高温度. 当溶液全部呈棕黑色时,从电炉 上取下烧杯,稍微冷却,逐滴加入 30%的 H₂O₂ 0.5 mL 并不断摇动烧杯,再加热至微沸 15 min,如此 重复 3 次,直至溶液澄清后,再加热微沸 10 min,除 去剩余的 H₂O₂. 冷却后用少量超纯水冲洗表面皿, 将消解液移入 250 mL 容量瓶中并加超纯水至刻 度. 同时配制浓 H₂SO₄(或浓 HNO₃)和 H₂O₂ 溶液用 于空白实验.

微波消解法:精确称取 0.2500g 稻壳样品于 100 mL 三口烧瓶中. 加入浓 HNO3 40 mL, 摇匀放置 过夜,消解前向烧瓶中加入 30% H2O2 8 mL,在回流 条件下进行微波消解,消解条件为 400 W、10 min 和 120 ℃. 待溶液消解至澄清后,从微波仪上取下烧 瓶,稍微冷却,逐滴加入 30% H₂O₂ 0.5 mL,并不断摇

动三口烧瓶,再加热至微沸 15 min,如此重复 3 次, 直至溶液澄清后,再加热 10 min,除去剩余的 H₂O₂. 待烧瓶冷却后,用少量超纯水冲洗回流管,将消解液 移入 250 mL 容量瓶中并加超纯水至刻度.同时配制 浓 HNO₃和 H₂O₂溶液用于空白实验.

1.4 K^+ 的标准曲线及 K^+ 的测量

使用 XFX-120 型原子吸收分光光度计测定溶液 中 K⁺质量浓度时,标准溶液中 K⁺质量浓度在 0.5~ 2.5 μg/mL 范围内,其标准曲线的线性关系较好.本 实验采用 1 mg/mL 的 K⁺标准溶液(天津科密欧化学 试剂有限公司)配制 K⁺质量浓度分别为 0.4、0.8、 1.2、1.6 和 2.0 μg/mL 的标准溶液.为避免测量过程 中 K⁺发生电离干扰,实验中加入 CsCl 溶液(天津科 密欧化学试剂有限公司)作为消电离剂.

分别移取 1.3 中采用干灰化法、湿式消解法和微 波消解法处理所得溶液 5 mL 至 25 mL 容量瓶中,并 向各待测液中加入适量的 CsCl 溶液,用原子吸收分 光光度计测定待测液中的 K⁺质量浓度.

2 结果与讨论

2.1 电离干扰对 \mathbf{K}^+ 测量的影响

利用火焰分光光度计测定待测液中 K⁺含量时, 被测 K⁺在火焰原子吸收分光光度计的原子化室中形 成钾原子后会继续发生电离,从而使钾原子数减少, 溶液吸光度降低,导致样品 K 含量的测量值偏低,加 入适量的碱金属离子能消除该影响^[11]. 锂、钠、钾、铷 和铯的电离电势分别为 5.37、5.09、4.32、4.19 和 3.86 eV,Cs 的电离电势最小,因此适量的Cs 可以有 效地抑制其他碱金属元素的电离.

稻壳中除钾和钠元素外,其他碱金属的含量较小,所以本实验只考察钾、钠含量对溶液吸光度的影响.根据稻壳中钾和钠元素的质量比^[18],配制了含有 1.5 μg/mL 的K⁺和 0.024 μg/mL 的Na⁺混合溶液 8 份,其中 1 份为空白样,其余 7 份分别加入 50、100、200、300、400、500 和 600 μg/mL 的 CsCl 溶液. CsCl 的加入量对 K⁺电离干扰的影响如图 1 所示.由图 1 可知:当 K⁺待测溶液中不含 CsCl 时,溶液中的 K⁺由于受到电离干扰的影响,K⁺质量浓度仅为 0.54 μg/mL, 远远低于溶液中 K⁺质量浓度的理论值 1.5 μg/mL, 相对误差高达 – 64%.随着 K⁺待测溶液中 CsCl 加入量的增加,溶液的吸光度呈现先增加后趋于稳定的趋势.当溶液中 CsCl 的加入量超过 400 μg/mL 时,待

测溶液的吸光度稳定,测得溶液中 K⁺质量浓度值接 近理论值 1.5 μg/mL,说明电离干扰已基本被消 除.溶液中 K⁺质量浓度越高,所需的消电离剂 Cs⁺质 量浓度亦越高.在测量生物质中 K 含量时,因水稻品 种、产地、土壤肥力等因素的影响,生物质经预处理 后获得的待测液中 K⁺质量浓度,有时会略高于 1.5 μg/mL,所以本研究添加 CsCl 溶液的质量浓度选 择为 500 μg/mL.



图 1 CsCl加入量对 K⁺质量浓度的影响

Fig. 1 Effect of CsCl amount on K⁺ concentration in the mixed solution of KCl and NaCl

2.2 K⁺标准工作曲线及稻壳中 K 含量测定

在配制的标准 K⁺溶液中加入 500 μg/mL 的 CsCl 消电离剂后, K⁺溶液的标准工作曲线如图 2 所示. 由 图 2 可知,本实验测得的 K⁺溶液标准工作曲线的回 归方程为 $A = 0.270 5 \rho + 0.006 38$,相关系数 $R^2 =$ 0.997 0,与未添加 CsCl 的 K⁺溶液标准工作曲线(A =0.179 3 ρ + 0.019 59, $R^2 = 0.983$ 6)相比,相关性增 加^[19].



图 2 K⁺溶液的标准工作曲线

Fig. 2 Standard curve of the potassium ion solution

上述 K⁺溶液标准工作曲线的回归方程可表示为 $A = a\rho + b$,则稻壳中 K 含量的计算公式为

$$w = \frac{(A-b) \times 1250}{a \times 1000\ 000 \times m} \times 100\% \tag{1}$$

式中:A 为溶液的吸光度;a 为回归方程的斜率;b 为

回归方程的截距; m 为稻壳的质量, g.

2.3 预处理对稻壳中 K 含量测定的影响

为避免待测溶液酸度过高对碱金属元素测量结 果的影响^[11],稻壳的不同预处理方法均做了赶酸处 理.扣除了试剂和空白背景值,干灰化法、湿式消解 法和微波消解法 3 种预处理方法测定的稻壳样品中 钾元素含量的结果见表 2. 干灰化法处理稻壳样品时,须用稀酸溶解稻壳 灰,本实验选用的稀酸为 6 mol/L HNO3 或 6 mol/L HCl. 由表 2 可知,用 HNO3 和 HCl 得到的实验结果 相近,但 HNO3处理法的钾元素测量值的相对标准偏 差(RSD)较小,实验结果精密度较高. 在溶解稻壳灰 的赶酸处理中,与 HCl 处理相比,HNO3 能够较稳定 地析出,K 含量测量结果的 RSD 较小.

	表 2	预处理方法对稻壳中钾元素含量测定的影响
Tab. 2	Effect of p	retreatments on the measurement of K content in rice husk

新办理专注	消解液 ——	K 含量/%		相对 提 准 准	尔 逊时间/min
顶处埋力法		实验值	平均值	相对你推跚左/%	天型时间/1111
干灰化法 一	HNO ₃	0.641 3 0.636 9 0.633 6 0.630 6 0.641 2 0.646 6	0.638 4	0.91	650
	HCl	0.645 2 0.624 2 0.629 1 0.618 1 0.635 6 0.637 9	0.631 7	1.56	650
湿式消解法 -	$H_2SO_4-H_2O_2$	0.766 5 0.767 7 0.768 9 0.764 4	0.766 9	0.25	80
	HNO ₃ -H ₂ O ₂	0.762 3 0.759 6 0.759 6 0.760 0	0.760 4	0.17	80
微波消解法	HNO ₃ -H ₂ O ₂	0.759 9 0.758 8 0.802 3 0.793 3	0.778 6	2.89	80

生物质中的钾元素主要存在于无机盐和少量有 机官能团中.采用湿式消解法对稻壳进行预处理时, 为了将生物质中钾元素完全转化为可以在实验中进 行测定的钾离子,选用的消解液应具有较强的氧化 性,本实验采用 H₂SO₄-H₂O₂ 和 HNO₃-H₂O₂ 消解 液.表 2 的结果表明,H₂SO₄-H₂O₂ 剂解液测得的稻 壳中 K 含量与 HNO₃-H₂O₂ 相近,这是由于 H₂SO₄-H₂O₂和 HNO₃-H₂O₂ 的氧化性相近所致.湿式消解法 测定的 K 含量数据稳定,实验所用装置非常简单, 实验耗时较少,在消解过程中基本不会造成钾元素的 损失.

采用 HNO₃-H₂O₂ 微波消解法处理稻壳时,K 含量的测量结果较分散,数据的稳定性较差,且实验装置复杂,操作繁琐,能耗较大.

比较稻壳的 3 种预处理方法, 干灰化法较湿式消 解和微波消解测量结果普遍偏低, 这是因为生物质样 品经马弗炉长时间灰化时, 钾元素有一定程度的挥发 损失^[20]; 其次, 在使用 HNO₃ (或 HCl)处理稻壳灰时, 溶液中会残留一些黑色难溶物. 表 2 的结果还表明, 干灰化法耗时较长.

稻壳样品通过 3 种预处理方法处理后测定的 K 含量有着明显的差异,究其原因主要是样品消解程度 以及处理过程中钾元素的损失程度不同所致.

3 结 论

用 FAAS 法测定稻壳生物质中钾等碱金属元素 的含量时,加入适宜的其他金属元素可以有效消除测 量过程的电离干扰.实验中选用电离电势比钾原子 小的铯原子,以 CsCl 的形式加入到生物质预处理后 的 K⁺待测溶液中(加入量为 500 μg/mL),有效地消 除钾原子电离干扰所导致测量结果偏低的问题.

稻壳等生物质中钾元素的测量结果与其预处理 方法有关.湿式消解法相对于干灰化法和微波消解 法而言,测量结果的准确性好,稳定性高,且设备要 求简单,操作方便、快速.实际应用中,硝酸成本较 低,宜采用 HNO₃-H₂O₂湿式消解法.

参考文献:

- [1] Turn S, Kinoshita C, Zhang Z, et al. An experimental investigation of hydrogen production from biomass gasification [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 1998, 23 (8) : 641–648.
- [2] Demirbaş A. Fuel properties and calculation of higher heating values of vegetable oils[J]. Fuel, 1998, 77 (9/10) : 1117–1120.

天津科技大学学报 第28卷 第5期

- [3] 杨昌炎,姚建中,吕雪松,等. 生物质中 K⁺、Ca²⁺对热 解的影响及机理研究[J]. 太阳能学报,2006,27(5): 496-502.
- [4] Mourant D, Wang Z, He M, et al. Mallee wood fast pyrolysis: Effects of alkali and alkaline earth metallic species on the yield and composition of bio-oil[J]. Fuel, 2011, 90 (9) : 2915–2922.
- [5] Shi L, Yu S, Wang F C, et al. Pyrolytic characteristics of rice straw and its constituents catalyzed by internal alkali and alkali earth metals[J]. Fuel, 2012, 96: 586–594.
- [6] 林添明,叶晓云,谢国勋,等. 电感耦合等离子体发射 光谱粉末进样法测定粮食及茶叶中微量元素的研究
 [J]. 分析化学,1991,19(10):1137-1140.
- [7] 商业部谷物油脂化学研究所. GB/T 14609—1993 谷物 中铜、铁、锰、锌、钙、镁的测定法・原子吸收法[S]. 北 京:中国标准出版社, 1993.
- [8] 罗晓薇.火焰原子吸收光谱法测定茶叶中铅铜[J].现 代仪器,2004(3):30-32.
- [9] Lima A T, Ottosen L M, Ribeiro A B. Electroremediation of straw and co-combustion ash under acidic conditions
 [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 161 (2/3) : 1003–1009.
- [10] 马戈,张景彦,牛刚. 火焰原子吸收光谱法测定茶叶中的钾、钠、铷[J]. 光谱实验室,1999,16(2):147-149.
- [11] 张翠兰,梁伟. 土壤、植物中钾、钠的原子吸收光谱测 定[J]. 分析化学,1982,10(6):382–383.

- [12] 国家饲料质量监督检验中心(武汉). GB/T 18633—
 2002 饲料中钾的测定・火焰光度法[S]. 北京:中国
 标准出版社,2002.
- [13] 农业部果品及苗木质量监督检验测试中心(郑州),中 国农业科学院郑州果树研究所.NY/T 2017—2011 植 物中氮、磷、钾的测定[S].北京:中华人民共和国农业 部,2011.
- [14] 刘立行,张启凯,胡洋. 悬浮液进样--火焰原子吸收光 谱法测定面粉的钙和镁[J]. 光谱学与光谱分析, 1999,19(3):424-425.
- [15] Jensen A, Dam-Johansen K, Wójtowicz M A, et al. TG-FTIR study of the influence of potassium chloride on wheat straw pyrolysis[J]. Energy Fuels, 1998, 12(5): 929–938.
- [16] Nowakowski D J, Jones J M, Brydson R, et al. Potassium catalysis in the pyrolysis behaviour of short rotation willow coppice [J]. Fuel, 2007, 86(15):2389–2402.
- [17] Raveendran K, Ganesh A, Khilar K C. Influence of mineral matter on biomass pyrolysis characteristics [J]. Fuel, 1995, 74(12):1812–1822.
- [18] 谭洪,王树荣. 酸预处理对生物质热裂解规律影响的 实验研究[J]. 燃料化学学报,2009,37(6):668-672.
- [19] 唐伟,孙晓怡. 在火焰原子吸收法中使用消电离剂测 定降水中钾[J]. 黑龙江环境通报,2002,26(4):89-90.
- [20] 邢大荣. 干式灰化法植物标准试样桃叶中元素的损失 [J]. 国外医学:卫生学分册,1986(3):182-183.

责任编辑:周建军