

ICP-AES 法测定玉米秸秆中的微量元素含量

孙勇^{1,2}, 杨刚^{1,2}, 张金平^{1,2}, 李佐虎¹

1. 中国科学院过程工程研究所, 国家生化工程重点实验室, 北京 100080
2. 中国科学院研究生院, 北京 100039

摘要 采用高压硝化罐处理样品, 以 ICP-AES 法测定了我国山西、北京、新疆、山东、内蒙、甘肃、陕西、吉林、云南、江苏 10 个不同省区不同品种玉米秸秆中 Zn, Mg, Mn, Sr, Fe, Co, Ni 和 Se 八种微量元素的含量。实验确定加入 5 mL 硝酸、3 mL 高氯酸以及 3 mL 氢氟酸, 将硝化罐置于 130 °C 油浴中 4 h, 即可将样品完全消解。此方法测定各地区玉米秸秆中 Zn 的回收率在 96.5%~103.8% 之间, Mg 的回收率在 98.0%~102.5% 之间, Mn 的回收率在 95.7%~104.1% 之间, Sr 的回收率在 97.1%~103.2% 之间, Fe 的回收率在 95.1%~101.3% 之间, Co 的回收率在 95.1%~104.5% 之间, Ni 的回收率在 97.0%~103.5% 之间以及 Se 的回收率在 95.9%~104.6% 之间。所有元素测定结果的相对标准偏差均小于 5.00%。方法简便、快速、灵敏度高、准确性好、可多元素同时测定, 且对环境污染小。

关键词 ICP-AES; 玉米秸秆; 微量元素

中图分类号: TQ 351.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2007)02-0371-03

引言

资源、环境、能源已经成为制约人类发展的主要瓶颈。随着石油资源的不断开采与利用, 人类对于这一化石能源的依赖越来越紧密。然而在人类过去的 100 年中, 我们几乎消耗掉了地球数 10 亿年所积累的太阳能。能源危机已经慢慢向我们走来。如何寻找新的可替代能源已经成为世界各国的首脑与学者们普遍关注的问题。目前, 解决这一问题的一个有效手段就是利用生物转化技术, 即将自然界中蕴藏量最大的木质纤维素转化成为清洁燃料如乙醇^[1]。除了树木以外, 秸秆以及农作物废弃物是自然界蕴藏量巨大且成本低廉的可再生资源^[2]。玉米是中国三大粮食作物之一^[3]。使用廉价的玉米秸秆作为培养基利用微生物同步糖化发酵生产乙醇是解决秸秆资源高值化利用矛盾以及缓解能源危机非常有效的手段之一^[4]。微生物生长过程中需要一些微量元素, 培养基中的微量元素通常参与微生物的酶的组成或使酶活化。如锌是乙醇脱氢酶重要组成成分; 锰主要存在于过氧化氢歧化酶中^[5]。因而培养基中微量元素对于微生物代谢生产乙醇具有重要的影响^[6]。分析测定全国不同地区的玉米秸秆中微量元素的含量, 对于利用玉米秸秆进行同步糖化发酵生物转化生产乙醇具有极其重要的参考价值。

1 实验部分

1.1 实验仪器与工作条件

使用 Optima 5300 DV 电感耦合等离子体原子发射光谱仪(美国 PerkinElmer 公司): 轴向观测, 观察位置自动优化。中阶二维色散分光系统, GEM TIPIM 型交叉雾化器, 三通道蠕动泵, 分段式电感耦合检测器 SCD, 40 MHz 自激式射频发生器, CFT-33 水冷循环系统。样品经过高压硝化处理采用 ICP-AES 法测定其中的元素含量。考察了功率、载气流量等主要因素对元素测定的影响, 选定仪器工作参数如表 1 所示。

Table 1 The operational parameters of the spectroscope

功率/kW	辅助气流量 (L·min ⁻¹)	冷却气流量 (L·min ⁻¹)	载气 (L·min ⁻¹)
1.3	0.2	15.0	0.8

1.2 原料

玉米秸秆由以下地区收集:
北京(京早 10 号, 北京农业科学院提供), 山东(鲁单 50, 山东农业大学提供), 吉林(吉单 180, 吉林省农科院提

收稿日期: 2005-12-12, 修订日期: 2006-03-28

基金项目: 国家重点基础研究发展计划项目(2004CB719701)资助

作者简介: 孙勇, 1977 年生, 中国科学院过程工程研究所博士研究生

e-mail: ysun@home.ipe.ac.cn

供), 云南(中单 9409), 新疆(农大 108, 新疆库车县 69224 部队司令部提供), 甘肃(凉单 1 号, 武威农科所提供), 山西(晋单 34 号, 山西省农业科学院提供), 陕西(掖单 13, 西北农林科技大学提供), 江苏(原单 32, 南京师范大学提供), 内蒙(蒙单 6 号, 内蒙古哲里木盟提供)。

1.3 试剂与标准溶液

硝酸, 高氯酸, 氢氟酸(优级纯); 高纯水(Millipore Milli-Q 超纯水机);

标准储备液: Zn, Mg, Mn, Sr, Fe, Co, Ni 和 Se 的标准液均为 $1\ 000\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ (国家钢铁材料测试中心钢铁研究总院)。

混合标准溶液: 将标准储备液用 2% 的硝酸逐级稀释, 各元素按 0.00, 0.02, 1.00, 5.00, 10.00 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 梯度进行配制。

1.4 样品处理

称取样品 0.5 g, 电炉上炭化至无烟, 在马弗炉中以 600 $^{\circ}\text{C}$ 灰化 1 h。取出后稍冷放入高压硝化罐中, 加入 5 mL 硝酸、3 mL 高氯酸、3 mL 氢氟酸, 拧紧盖, 130 $^{\circ}\text{C}$ 油浴内放置 4 h。稍冷后移入 50 mL 容量瓶中, 加入 0.5 mL 双氧水, 0.5 mL 硝酸, 用高纯水定容。将试液分别取 5 mL 稀释 5 倍供 ICP-AES 测定。每个试样重复 6 次。

2 结果

2.1 分析波长的选择及背景的校正

ICP-AES 法对每个元素的测定都可以同时选择多条特征谱线, 且同时具有同步背景校正功能, 因此实验中对每个

测定元素选取 2~3 条谱线进行测定, 综合分析强度、干扰情况及稳定性, 选择谱线干扰少、精密度高的分析线。选择结果如表 2 所示。

2.2 测定结果

将高压硝化后的待测液体用 ICP-AES 在选定实验条件下进行测定, 结果见表 3。

ICP-AES 方法的用途也比较广, 可应用于多个方面^[9,10]。

2.3 加标回收实验

对 10 个省区的样品进行加标回收实验, 结果见表 4。

3 结论

ICP-AES 与经典的火焰、电弧、火花光谱分析及原子吸收相比具有线性动态范围宽约 4~5 个数量级的独特性质, 还具有灵敏度高、稳定性好、基体效应小、分析速度快以及多元素同时分析等优点^[7,8]。使用 ICP-AES 法测定玉米秸秆中的微量元素并进行加标回收实验, 此方法测定各地区玉米秸秆中 Zn 的回收率在 96.5%~103.8% 之间, Mg 的回收率在 98.0%~102.5% 之间, Mn 的回收率在 95.7%~104.1% 之间, Sr 的回收率在 97.1%~103.2% 之间, Fe 的回收率在 95.1%~101.3% 之间, Co 的回收率在 95.1%~104.5% 之间, Ni 的回收率在 97.0%~103.5% 之间, Se 的回收率在 95.9%~104.6% 之间。所有元素的相对标准偏差均小于 5.00%。结果表明: 采用高压硝化法消化并用 ICP-AES 法测定玉米秸秆中的微量元素的方法具有省时、省力、环境污染小, 且精密度较高, 结果较为满意。

Table 2 Analytical wavelengths of elements

元素	Zn	Mg	Mn	Sr	Fe	Co	Ni	Se
波长/nm	206.200	285.213	257.610	460.733	238.204	228.616	231.604	196.026

Table 3 The content of trace metal in the corn Stover($n=6$) ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)

元素		山西	北京	新疆	山东	内蒙	甘肃	陕西	吉林	云南	江苏
Zn	平均值	136	120	82	95	52	56	49	135	111	47
	RSD/%	0.77	0.45	1.26	1.73	2.45	3.55	1.81	1.21	0.50	2.45
Mg	平均值	4 420	2 145	4 874	1 901	1 917	3 008	3 704	3 749	1 175	1 374
	RSD/%	2.71	1.82	1.83	1.36	1.79	1.62	1.21	3.02	4.67	1.79
Mn	平均值	75	58	40	37	110	58	79	74	30	43
	RSD/%	1.38	0.63	0.42	1.18	3.48	2.89	0.23	0.96	0.18	3.48
Sr	平均值	79	83	65	14	74	91	45	19	27	42
	RSD/%	0.83	3.88	3.75	4.38	5.16	1.54	3.42	2.45	2.32	5.16
Fe	平均值	617	547	759	380	440	488	622	566	913	566
	RSD/%	2.94	3.13	2.41	1.79	3.62	2.10	1.00	3.58	1.47	3.62
Co	平均值	5	3	4	4	7	12	7	9	5	7
	RSD/%	2.68	2.97	4.02	1.82	3.04	4.49	2.48	4.31	4.71	3.04
Ni	平均值	9	7	13	6	15	5	14	11	6	8
	RSD/%	2.77	4.35	3.97	4.39	3.00	5.00	4.04	4.32	4.89	3.00
Se	平均值	35	30	32	17	15	18	28	21	26	12
	RSD/%	4.25	3.12	3.28	2.27	4.14	3.11	2.87	2.00	4.14	3.14

Table 4 The results of recovery($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)

元素		山西	北京	新疆	山东	内蒙	甘肃	陕西	吉林	云南	江苏	加标量	平均回收率/%
Zn	回收值	103.5	96.5	97.2	101.2	99.1	100.1	98.5	102.3	97.0	103.8	100.0	99.9
	回收率/%	103.5	96.5	97.2	101.2	99.1	100.1	98.5	102.3	97.0	103.8		
Mg	回收值	2 250	2 235	2 246	2 200	2 224	2 233	2 180	2 191	2 244	2 156	2200	100.7
	回收率/%	102.5	101.6	102.1	100.0	101.1	101.5	99.1	99.6	102.0	98.0		
Mn	回收值	55.5	55.8	56.0	56.6	60.4	57.1	60.0	59.2	57.4	59.6	58.0	99.6
	回收率/%	95.7	96.2	96.6	97.6	104.1	98.5	103.5	102.1	99.0	102.8		
Sr	回收值	38.8	39.0	39.3	39.3	38.8	41.3	39.4	40.0	39.2	39.4	40.0	98.6
	回收率/%	97.1	97.6	98.2	98.3	97.0	103.2	98.6	100.1	98.1	98.4		
Fe	回收值	608.0	571.2	591.0	574.2	576.0	577.8	579.0	583.2	581.4	570.6	600.0	96.8
	回收率/%	101.3	95.2	98.5	95.7	96.0	96.3	96.5	97.2	96.9	95.1		
Co	回收值	5.7	5.7	5.8	5.8	5.8	6.3	6.0	5.9	5.9	5.8	6.0	97.9
	回收率/%	95.1	95.3	95.8	96.0	97.3	104.5	100.1	99.8	98.6	97.2		
Ni	回收值	8.7	8.8	8.8	8.9	9.3	8.6	9.2	8.9	9.0	8.9	9.0	99.1
	回收率/%	97.0	97.3	97.8	98.3	103.5	96.4	102.8	99.4	99.8	98.5		
Se	回收值	20.7	20.5	19.9	20.1	20.4	19.2	19.7	20.7	20.3	19.2	20.0	100.5
	回收率/%	104.6	102.6	99.5	100.3	102.1	95.9	98.5	103.4	101.5	96.2		

参 考 文 献

- [1] Hamelinck Carlo N, van Hooijdonk Geertje, Faaij Andre PC. *Biomass & Bioenergy*, 2005, 28(4): 384.
- [2] Gravitis Janis, Zandersons Janis, Vedernikov Nikolai, et al. *Industrial Crops and Products*. 2004, 20(2): 169.
- [3] GUO Qing-fa, WANG Qing-cheng, WANG Li-ming(郭庆法, 王庆成, 汪黎明). *The Cultivation of Corn in China(中国玉米栽培学)*. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press(上海: 上海科学技术出版社), 2004. 55.
- [4] Gaspar M, Juhasz T, Szengyel Zs, et al. *Process Biochemistry*, 2005, 40(3): 1183.
- [5] SHEN Ping(沈 萍). *Microbiology(微生物学)*. Beijing: Higher Education Press(北京: 高等教育出版社) 2002. 79.
- [6] Sues Anna, Millati Ria, Edebo Lars, et al. *FEMS Yeast Research*, 2005, 5(7): 669.
- [7] The Editorial Department of Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析编辑部). *The Applied Technique of ICP Spectral Analysis(ICP 光谱分析应用技术)*. Beijing: Peking University Press(北京: 北京大学出版社), 1982.
- [8] HAN Li-xin, LI Ran(韩立新, 李 冉). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2002, 22(2): 304.
- [9] LIU Ying, LI Jing-feng, GA Ri-di, et al(刘 颖, 李景峰, 嘎日迪, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2006, 26(2): 344.
- [10] ZHANG Yi-min, JIANG Hui, LÜ Xue-bin, et al(张毅民, 姜 晖, 吕学斌, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2006, 26(3): 554.

Analysis of Trace Elements in Corn Stover by ICP-AES

SUN Yong^{1,2}, YANG Gang^{1,2}, ZHANG Jin-ping^{1,2}, LI Zuo-hu¹

1. National Key Laboratory of Biochemical Engineering, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China
2. Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China

Abstract The contents of trace elements of Zn, Mg, Mn, Sr, Fe, Co, Ni and Se in the corn stover collected from Shanxi, Beijing, Xinjiang, Shandong, Neimeng, Gansu, Shaanxi, Jilin, Yunnan and Jiangsu, 10 different provinces in China, were determined by ICP-AES using nitrifying method of high pressure nitrifying pot. This method proved to be easily operational, rapid, highly sensitive, and accurate, and can be adopted as the method of determining many elements simultaneously. The recovery yields of Zn, Mg, Mn, Sr, Fe, Co, Ni and Se are 96.5%-103.8%, 98.0%-102.5%, 95.7%-104.1%, 97.1%-103.2%, 95.1%-101.3%, 95.1%-104.5%, 97.0%-103.5% and 95.9%-104.6%, respectively, and the relative standard deviation of all the elements is all below 5.00%.

Keywords ICP-AES; Corn stover; Trace elements

(Received Dec. 12, 2005; accepted Mar. 28, 2006)