

十种植物造纸原料中金属离子的含量研究

蔡明招, 邱玉桂, 江虹

(华南理工大学化工学院, 广东广州 510640)

摘要: 对造纸工业常用的 10 种植物原料, 采用原子发射光谱法、原子吸收分光光度法和微分脉冲吸附溶出伏安法(DPS), 对其中的金属离子含量进行了研究。结果表明: 各种植物所含的金属元素种类和含量不同; 同一大类的植物其所含的金属元素也不尽相同。

关键词: 原子吸收分光光度法; 原子发射光谱法; 微分脉冲吸附溶出伏安法

中图分类号: Q946.91⁺4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-3142(2001)01-0091-04

The study on the metal ions content in the ten plant material of papermaking

CAI Ming-zhao, QIU Yu-gui, JIANG Hong

(South China Univ. of Tech., Guangzhou 510640, China)

Abstract: The metal ions content in the ten plant material of the papermaking is studied in this paper. The method for determination is atomic emission spectroscopy, atomic absorption spectroscopy and differential absorptive stripping voltammeter. The result shows that each plant contains abundant elements of metal. Different plants are different in the category and content of metal's element. It can be a reference to the bleaching process of paper pulp.

Key words: Atomic absorption spectroscopy; atomic emission spectroscopy; differential adsorptive stripping voltammeter (DPS)

纸浆漂白是造纸工艺过程的重要一环, 漂白的效果直接影响到纸品的质量。无污染、少污染的纸浆漂白是当前国际纸浆漂白的发展方向。但是, 纸浆的无污染、少污染漂白受到金属离子的严重制约。国内外的研究证明, 一些过渡金属离子和碱土金属离子对健康漂白有较大的影响^[1,2]。纸浆中的金属离子首先来源于造纸原料, 植物在生长过程中需要吸收金属离子作为养分, 而不同

种类的植物或产地的不同, 植物纤维中的金属离子的含量也就不尽相同。同时, 制浆过程中, 例如机械设备的磨损、生产用水、化学药品等都会引入一定量的金属离子。了解各种造纸原料中金属离子的含量, 有利于选择适当的化学助剂和工艺条件, 进行漂前预处理, 使体系中金属离子的含量最佳化, 并有可能使纸浆漂白过程在自动化仪表、计算机的控制下进行。同时, 实现健康漂白,

收稿日期: 1999-08-30

作者简介: 蔡明招(1945-), 女, 硕士研究生导师, 副教授, 从事分析化学和近代工业分析。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(29876012)

即达到最大限度地脱除木素、提高漂浆白度,使碳水化合物降解达到最低限度以保持漂浆的最高得率和强度,真正达到高产、优质、高经济效益,低消耗、低污染的要求。

1 材料与方 法

1.1 仪器与试剂

1.1.1 仪器 原子发射光谱仪,原子吸收分光光度仪 180-50 型(日本日立),多功能极谱仪及配套的 Model303 静态滴汞电极 Model-384 (美国 EG&G-PAR),电热自控消化器(核工业部第五研究所)

1.1.2 试剂 HAc-NaAc 缓冲溶液(pH=4.2),铜、铅、锌、镉、铁、锰标准贮备液(1 mg/mL),混合金属离子标准工作液(Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 各 200 $\mu\text{g/L}$ 、 Cd^{2+} 100 $\mu\text{g/L}$)。本实验用水均为二次蒸馏水,硝酸与硫酸均为分析纯

1.2 样品及样品溶液的制备

1.2.1 样品 甘蔗渣(粤西地区);芦苇(湖南岳阳造纸厂);麦草(河南漯河地区)马尾松(广州造纸厂);窿椽桉(湛江);小山竹(广东省);尾叶桉(湛江);大叶相思(湛江);厚荚相思(湛江);马占相思(湛江)

1.2.2 样品溶液的制备 将样品(5.000 g)移入消化管,加入 15 mL 硝酸,在自控电热消化器内慢慢升温(调好温度到 140 $^{\circ}\text{C}$),待作用缓和后,再用小滴管慢慢加入 5 mL 硫酸,若反应剧烈,应停止加入硫酸,反应平和后再加入硫酸。作用缓和后,再用强热继续消化,此过程中如消化液变黑(生成黑色沉淀)或液体颜色变深,即用滴管缓慢加入一定量的硝酸,直至所有有机物消化完全,再加热至冒浓烟,待溶液澄清无色或微黄色时停止加热。消化完毕,冷却后,加水 20 mL 煮沸,除去残余的硝酸至产生白烟为止,如此处理 2 次,最后蒸发至只剩下几毫升的消化液。冷却后,移入 50 mL 的容量瓶中,用水洗涤几次消化管,洗液并入容量瓶中,冷却后用水定容。

1.3 基本测定方法

1.3.1 原子发射光谱法 通过原子发射光谱法,对样品灰份进行定性与半定量的分析。

1.3.2 原子吸收分光光度法 通过测定镉、铁、锰标准工作液的吸光度,得到 3 种元素的工作曲线,这样就可以通过样品消化液的吸光度来求出各自浓度,然后再换算为 3 种元素在植物中的含量。测定前,配制好一定浓度的标准工作液;测定时,将原子化方法、空心阴极灯电流、波长、载气流量等参数设定好。

1.3.3 微分脉冲溶出伏安法(DPS 法) 首先设置充氮时间、初始电位、最后电位、富集时间、平衡时间、扫描速度等测定参数;然后移取 10.00 mL 的底液(缓冲溶液 pH=4.2)于电解池中,按 RUN,仪器按上述设定的参数自动运行至程序完毕;接着,注入一定量的样品消化液,再按 RUN,仪器再次运行至程序完毕;同时记录各组分的峰电流和峰电压。再注入一定量的混合金属离子标准工作液,重复上步操作。

2 结果与讨论

2.1 原子发射光谱法的测定数据与结果

先将样品灰化,采用原子发射光谱摄谱法对灰分进行定性分析。用谱线呈现法进行半定量分析,即通过出现的谱线分析其对应的含量。表 1 为 10 种造纸植物原料样品灰分原子发射光谱摄谱法的分析数据。

从原子发射光谱法得到的分析数据看出,各种造纸原料中均含有较多的硅、镁、钙、铁、锰,同时也含有一定量的铜、铅、锌、镍等过渡金属元素。

2.2 原子吸收分光光度法的测定数据与结果

选择一些对纸浆健康漂白影响较大的金属离子,测定其标准工作液系列的吸光度,绘制标准工作曲线;再测定样品消化液的吸光度,则可求出该金属离子在消化液中的浓度,从而求出该金属离子在植物中的含量,结果见表 2。

2.3 DPS 法测定数据与结果

DPS 法可对铜、铅、镉和锌的含量进行连续的测定。通过标准加入法,得到样品消化液中铜、铅、锌、镉的浓度,然后再换算成某一元素在植物中的含量,结果见表 2。

表 1 各样品灰分发射光谱分析数据

Table 1 The analytical data of emission spectroscopy in ten sample's ash constituent

含量 Content (%)	甘蔗渣 Cane fibre refuse	芦苇 Amur silver grass	麦草 Wheat strass	尾叶桉 <i>Eucalyptus</i> <i>urophylla</i>	小山竹 Wild bamboo	马尾松 <i>Pinus</i> <i>massoniana</i>	窿椽桉 <i>Eucalyptus</i> <i>exserta</i>	大叶相思 <i>Acacia</i> <i>auriculiformis</i>	厚荚相思 <i>Acacia</i> <i>crassicaapa</i>	马占相思 <i>Acacia</i> <i>munquium</i>
Ca	0.03~0.1	0.03~0.1	0.03~0.1	4	0.3	0.1~0.3	0.3	1	0.01~0.03	0.03~0.1
Cu	0.0001~ 0.0003	0.0001~ 0.0003	0.0001~ 0.0003	0.0001~ 0.0003	0.0001~ 0.0003	0.3~1	0.0001~ 0.0003	0.03~0.1	0.0001~ 0.0003	0.0001~ 0.0003
Fe	1~3	≤0.001	≤0.001	0.1	0.1	0.1	0.3~1	0.1	0.003~ 0.01	≤0.001
Mg	0.1~0.3	0.1	0.03	0.1	0.1~0.3	0.1~0.3	0.1~0.3	0.1~0.3	0.03	0.1
Mn	0.03~0.1	0.003~ 0.01	0.001~ 0.003	0.01	1~0.3	0.01	0.03~0.1	0.3~1	0.0003~ 0.001	0.001~ 0.003
Pb	0.01	—	—	0.01~0.03	0.01	0.1	—	0.01~0.03	—	—
Si	1	0.03	0.03	0.01~0.03	3~10	3~10	1	0.03	0.01~0.03	0.003~ 0.01
Zn	0.3	—	—	0.03	0.3	0.3	0.03	0.03	—	—
Al	0.03	0.03~0.1	0.03~0.1	4	0.1~0.3	0.1	0.3	1	0.01~0.03	0.03~0.1
Cr	0.3~1	0.0001~ 0.0003	0.0001~ 0.0003	0.0001~ 0.0003	0.03~ 0.1	0.03~ 0.1	0.0001~ 0.0003	0.03~ 0.1	0.0001~ 0.0003	0.0001~ 0.0003
K	3	≤0.001	≤0.001	0.1	3	3	0.3~1	0.1	0.003~ 0.01	≤0.001
Na	3	0.1	0.03	0.1	3	3	0.1~0.3	0.1~0.3	0.03	0.1
Ni	0.001~ 0.003	0.003~ 0.01	0.001~ 0.003	0.01	0.001~ 0.003	0.01~ 0.03	0.03~ 0.1	0.3~1	0.0003~ 0.001	0.001~ 0.003
Ti	0.001~0.003	—	—	0.01~0.03	0.03	0.03	—	0.01~0.03	—	—

注:—表示“未检出”

表 2 几种金属元素在 10 种植物造纸原料中的含量

Table 2 The content of several metal ions in ten kinds of plant material of papermaking

原料 Material	原子吸收分光光度法 Atomic absorption spectroscopy			DPS 法 Differential adsorptive stripping voltammeter			
	Cd μg/g	Fe μg/g	Mn μg/g	Cu μg/g	Pb μg/g	Zn μg/g	Cd
甘蔗渣 Cane fibre refuse	未检出 Nd	50.97	21.31	0.718	0.987	0.259	未检出 Nd
芦苇 Amur silver grass	0.042	205.70	40.13	0.734	0.927	0.261	未检出 Nd
麦草 Wheat straw	未检出 Nd	113.33	8.76	0.663	1.200	0.262	未检出 Nd
小山竹 Wild bamboo	未检出 Nd	23.26	62.53	0.512	1.107	0.195	未检出 Nd
马尾松 <i>Pinus massoniana</i>	0.117	7.09	36.54	0.682	0.759	0.258	未检出 Nd
尾叶桉 <i>Eucalyptus urophylla</i>	未检出 Nd	未检出 Nd	9.66	0.707	1.077	0.268	未检出 Nd
窿椽桉 <i>Eucalyptus exserta</i>	未检出 Nd	9.40	56.25	0.701	0.848	0.249	未检出 Nd
大叶相思 <i>Acacia auriculiformis</i>	未检出 Nd	未检出 Nd	未检出 Nd	0.699	1.096	0.264	未检出 Nd
厚荚相思 <i>Acacia crassicaapa</i>	未检出 Nd	0.05	未检出 Nd	0.729	1.142	0.260	未检出 Nd
马占相思 <i>Acacia munquium</i>	未检出 Nd	未检出 Nd	未检出 Nd	0.731	1.047	0.264	未检出 Nd

从表2可以看出,同是湛江产的3种相思木,植物中金属离子的含量各异,如厚荚相思与马占相思的铜含量就很接近,分别为 $0.729 \mu\text{g/g}$ 和 $0.731 \mu\text{g/g}$;3种相思木的铅含量也没有太明显的差别,其含量分别为 $1.096 \mu\text{g/g}$ 、 $1.142 \mu\text{g/g}$ 和 $1.047 \mu\text{g/g}$ 。其他的几种试样由于出处不同,并且植物的种类也不相同,各金属离子的含量就表现出较明显的差异。说明了植物中金属离子的含量与植物的产地和种类有很大的关系。

3 结 论

(1) 造纸植物原料中含有丰富的金属元素,其中碱金属(钠和钾)和碱土金属(钙与镁)的含量均比过渡金属的含量要高,同时硅的含量比金属元素多。这说明在纸浆漂白过程中尽量除去过渡金属元素的同时,尽可能保留碱土金属元素是很有价值的,这样就可不添加或只添加少量对漂白有利的金属元素,减少浪费、降低成本。

(2) 样品中元素镉含量很低,或基本不含有镉;但是铁和锰的含量较高,将对纸浆的漂白有不利的影响,必须充分注意并采取措施尽量将它们除去。

(3) 本文利用原子发射光谱法,对样品进行了定性和半定量的测定,对10种植物中金属离子的含量作了全面的研究。在此基础上采用原子吸收分光光度法与DPS法,对纸浆漂白中影响较大的金属元素进行定量测定,得到了10种造纸植物原料中部分金属元素的含量,对纸浆健康漂白的研究有一定的参考和指导作用。

参考文献:

- [1] Eva Johansson, Sten Ljunggren. The kinetics of lignin reactions during oxygen bleaching (part 4) [J]. *Journal of wood chemistry and technology*, 1994, 14(4): 507~525
- [2] 邱玉桂, 孙凌虹, 郑志彤等. Soda-AQ 苇浆氧气漂白 [J]. *中国造纸*, 1998, 3: 33~36
- [3] 山东省地质组光谱图表编制组. 一米平面光栅摄谱仪谱线图表 [M]. 北京: 地质出版社, 1977
- [4] 蔡明招, 梁焯琼, 李忠林等. 焚烧垃圾飞灰中铜、铅、镉和锌的连续监测研究 [A]. 粤港固体废物处理技术研讨会论文集 [C], 1998
- [5] 钱 毅, 赵君武译. 食品分析法 [M]. 上海: 上海科学普及出版社, 1965
- [6] 杭州大学化学系分析化学教研室编. 分析化学手册 (第二分册) [M]. 北京: 化学工业出版社, 1984