

# 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定 再生锌原料中锆

陈吉祥, 杨树泉, 程 林

(云南驰宏锌锆股份有限公司, 云南曲靖 655000)

**摘要:**再生锌原料中含锌烟尘、含锌渣常常伴有锆的存在, 锆具有很高的回收价值, 是贸易结算和金属平衡考察的重要指标。常见锆测定方法测定范围为 0.0001%~0.10% (质量分数, 下同) 和 1%~99%, 不满足再生锌原料中 0.1%~1% 锆的测定。实验提出采用硝酸、磷酸、高锰酸钾和氢氟酸分解样品, 样品溶液中加入 15 mL 盐酸进行蒸馏, 蒸馏至体积为 15~30 mL, 用 7.5%~15% (体积分数) 盐酸吸收以四氯化锆形态逸出的锆, 使锆与干扰元素分离。仪器工作条件设定为射频(RF)功率 1150 W、辅助气流量 0.50 L/min、雾化气流量 0.50 L/min、蠕动泵速 50 r/min, 选择 Ge 209.426 nm 为分析谱线, 使用电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)测定锆, 从而建立了再生锌原料中锆的测定方法。锆的质量浓度在 0.050~5.0  $\mu\text{g/mL}$  范围内与发射强度呈线性, 相关系数大于 0.9999; 方法检出限为 0.00058%。蒸馏过程中带入吸收液中的少量共存元素对测定结果没有影响。按照实验方法测定 7 种再生锌原料中锆, 结果的相对标准偏差(RSD,  $n=11$ ) 为 0.41%~2.7%, 加标回收率为 95%~104%。

**关键词:**电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES); 再生锌原料; 锆; 蒸馏

文献标志码: A 文章编号: 1000-7571(2018)06-0043-07

再生锌原料是锌冶炼重要的原料之一, 主要包括锌渣、锌灰、锌合金生产废料、报废的含锌废料、烟道灰、铜铅锌冶炼产生的含锌烟尘、含锌物料等<sup>[1]</sup>。再生锌原料中含锌烟尘、含锌渣常常伴有锆的存在, 锆具有很高的回收价值, 是贸易结算和金属平衡考察的重要指标。

目前, 锆的分析方法主要有分光光度法<sup>[2-3]</sup>、原子荧光光谱法(AFS)<sup>[3]</sup>、电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)<sup>[4]</sup>、电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)<sup>[5-6]</sup>、碘酸钾滴定法<sup>[7-8]</sup>等, 测定范围集中在 0.0001%~0.10% (质量分数, 下同) 和 1%~99%<sup>[9-10]</sup>, 对物料中含锆 0.1%~1% 的分析方法报道较少。ICP-AES 具有动态线性范围宽、灵敏度高、精密度高、正确度好、测定周期短等优点, 在分析测试领域广泛应用。本文针对再生锌原料(如含锌烟尘、烟道灰、含锌渣)难溶解的问题, 采用硝酸、磷酸、高锰酸钾、氢氟酸(氟化铵)溶解样品, 同时考虑到再生锌原料成分复杂, 为防止测定过程中共存元素的干扰, 在样品溶液中加入盐酸进行蒸馏使锆以

四氯化锆的形态逸出, 从而达到锆与共存元素分离的目的。最终实现了 ICP-AES 对再生锌原料中 0.1%~1% 锆的测定。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器和设备

6300 电感耦合等离子体原子发射光谱仪(美国赛默飞世尔)。ICP-AES 工作条件见表 1。

表 1 ICP-AES 工作条件

Table 1 Working conditions of ICP-AES

参数 Parameter	数值 Value	参数 Parameter	数值 Value
射频(RF)功率/W	1150	蠕动泵转速/(r/min)	50
辅助气流量/(L/min)	0.50	分析谱线/nm	Ge 209.426
雾化气流量/(L/min)	0.50		

实验所用蒸馏装置见图 1。

### 1.2 试剂

盐酸( $\rho$  约为 1.19 g/mL); 硝酸( $\rho$  约为 1.42 g/mL); 氢氟酸( $\rho$  约为 1.15 g/mL); 磷酸( $\rho$  约为

收稿日期: 2018-03-26

作者简介: 陈吉祥(1984—), 男, 工程师, 从事矿石及有色金属的分析研究; E-mail: 13529891583@163.com

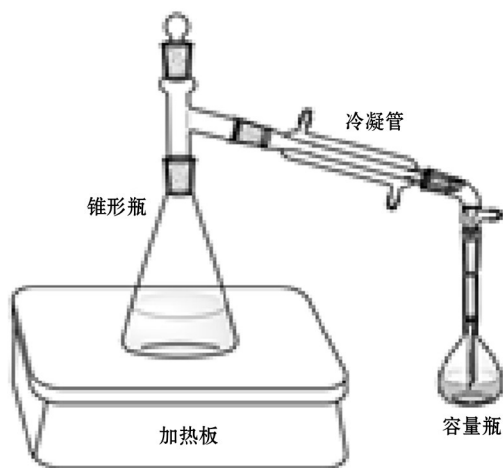


图 1 蒸馏装置

Fig. 1 Distillation unit

1.69 g/mL); 氨水( $\rho$  约为 0.90 g/mL); 过氧化氢(质量分数为 30%); 高锰酸钾; 氟化铵溶液; 200 g/L。

锗标准储备溶液: 100  $\mu\text{g/mL}$ 。准确称取 0.1000 g 金属锗( $w_{\text{Ge}} \geq 99.99\%$ )于 150 mL 烧杯中, 加入 15 mL 过氧化氢、2 mL 氨水及少量水, 沸水浴加热溶解, 取下冷却至室温后, 用水转移到 1000 mL 容量瓶中, 稀释至刻度, 混匀。

氩气( $w(\text{Ar}) \geq 99.999\%$ ); 实验室所用试剂均为分析纯; 实验用水为一级水。

### 1.3 样品的准备

样品粒度应不大于 100  $\mu\text{m}$ 。样品应在 100~105  $^{\circ}\text{C}$  烘箱中烘干, 并置于干燥器中冷却至室温。

### 1.4 实验方法

#### 1.4.1 称样

根据样品中锗含量, 称取不同质量的样品(见表 2), 精确至 0.0001 g。

表 2 样品量及定容体积

Table 2 Sample mass and the sample solution volume

锗含量 Content of germanium $w/\%$	样品量 Sample mass/g	定容体积 The sample solution volume/mL
0.0100~0.0300	0.50	100
>0.0300~0.1500	0.50	200
>0.1500~1.0000	0.10	200

#### 1.4.2 样品的溶解

将样品置于 250 mL 锥形瓶中, 加少量水润湿, 加入 15 mL 硝酸, 在 120~160  $^{\circ}\text{C}$  加热溶解并蒸发至约 3 mL, 加入 15 mL 磷酸及 0.50 g 高锰酸钾, 再加入 10 mL 硝酸, 5~6 滴氢氟酸(或 1 mL 200 g/L 氟

化铵溶液), 继续在 120~160  $^{\circ}\text{C}$  加热至液面平静, 并刚冒细微白烟时, 立即取下, 摇匀, 冷却至室温。

#### 1.4.3 蒸馏

沿锥形瓶内壁加入 30 mL 水, 摇匀, 加入 15 mL 盐酸, 立即接好蒸馏装置, 150~200  $^{\circ}\text{C}$  加热蒸馏, 用含水容量瓶(容量瓶型号见表 2)做接收器进行蒸馏(蒸馏出口在水面以下), 待锥形瓶内液体剩余 15~30 mL 时停止蒸馏, 用水冲洗管路, 冷却至室温, 以水稀释至刻度, 摇匀, 待测。

### 1.5 标准溶液系列的配制

移取 0、0.50、1.0、2.0、3.0、4.0、5.0 mL 100  $\mu\text{g/mL}$  锗标准溶液于一组 100 mL 容量瓶中, 加入 15 mL 盐酸用水稀释至刻度, 混匀。此标准溶液系列中锗的质量浓度分别为 0、0.50、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00  $\mu\text{g/mL}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 样品溶解

常用的样品前处理方式有酸溶法和碱熔法, 其中碱熔法操作周期长、过程繁琐, 并且需要比例较高的熔剂才能将含锌烟尘中碳完全溶解, 导致溶液中盐类多、粘稠度大, 蒸馏过程中容易出现液体飞溅, 不利于锗的分离。分别称取 0.5 g 含锌烟尘和含锌渣, 使用 4 种方法分解样品, 考察样品溶解效果, 见表 3。结果表明, 使用硝酸、磷酸、高锰酸钾、氢氟酸溶解样品, 可以达到很好的溶解效果, 并且溶解速度快、操作简单。因此实验使用硝酸、磷酸、高锰酸钾、氢氟酸溶解样品。

### 2.2 蒸馏条件

再生锌原料为含锌渣、富集的含锌烟尘、烟道灰等, 化学成分波动大、组成复杂。为防止测定过程中共存元素的干扰, 确保方法的准确性及适用性, 依据锗的化学特性, 实验加入盐酸使锗形成四氯化锗, 加热至 150~200  $^{\circ}\text{C}$  使四氯化锗逸出, 逸出气体用水吸收形成含水二氧化锗, 从而实现锗与共存元素的分离。待测溶液中共存元素少、无干扰, 可有效保证测定结果准确。

#### 2.2.1 盐酸加入量对蒸馏效果的影响

移取 0.50 mg 锗标准溶液, 按照实验方法溶解样品后, 分别加入 7、10、15、20 mL 盐酸, 其他按照实验方法操作, 测定结果见表 4。结果表明, 盐酸加入量达到 15 mL 及以上时, 测定值与理论值吻合, 此时锗可完全被蒸馏。实验选择加入 15 mL 盐酸进行蒸馏。

表 3 不同溶样方法的溶解效果

Table 3 The dissolution effect of different dissolution method

方法编号 Method No.	溶解方法 Dissolution method	溶解效果 Dissolution effect	结论 Conclusion
1	加入 15 mL 硝酸,低温加热溶解并蒸发至约 3 mL,再加入 10 mL 硝酸、5~6 滴氢氟酸,继续低温加热 10 min 后取下。	溶解不完全,有不溶物	不可行
2	加入 15 mL 硝酸,低温加热溶解并蒸发至约 3 mL,再加入 15 mL 磷酸、10 mL 硝酸、5~6 滴氢氟酸,继续加热至刚冒细微磷酸白烟时,取下。	含锌烟尘溶解后溶液呈黑色;难溶的含锌渣溶解不完全,有不溶物。	不可行
3	加入 15 mL 硝酸,低温加热溶解并蒸发至约 3 mL,再加入 10 mL 硝酸、15 mL 硫酸、5~6 滴氢氟酸,继续加热至硫酸冒烟(如杯中呈黑色,向热溶液中慢慢加入几滴硝酸混酸至溶液无色或浅蓝色),取下。	容器底部出现明显的焦硫酸盐沉淀	不可行
4	加入 15 mL 硝酸,低温加热溶解并蒸发至约 3 mL,再加入 15 mL 磷酸、0.50 g 高锰酸钾、10 mL 硝酸、5~6 滴氢氟酸,继续加热至液面平静,并刚冒细微白烟时,立即取下。	溶液呈紫红色,加入抗坏血酸褪色后,溶液清亮,样品完全溶解	可行

表 4 盐酸加入量对蒸馏效果的影响

Table 4 Influence of hydrochloric acid addition on the distillation effect

盐酸加入量 Hydrochloric acid addition/mL	7	10	15	20
测定值 Found/mg	0.081	0.424	0.509	0.501

表 6 锗蒸馏回收试验

Table 6 Recovery test of germanium distillation

加入量 Added/mg	测定值 Found/mg	回收率 Recovery/%
0.050	0.049	98
0.100	0.102	102
0.300	0.304	101
0.400	0.396	99
0.500	0.497	99

## 2.2.2 蒸馏后剩余体积对蒸馏效果的影响

移取 0.50 mg 锗标准溶液,按实验方法溶解样品后进行蒸馏,蒸馏过程中分别保留锥形瓶内剩余不同体积的溶液,其他按照实验方法操作,测定结果见表 5。结果表明,蒸馏余量在 15~30 mL 时,测定值与认定值吻合,说明此时锗可完全被蒸馏。实验控制蒸馏后剩余体积为 15~30 mL。

表 5 蒸馏体积对蒸馏效果的影响

Table 5 Influence of distillation volume on the distillation effect

蒸馏余量 Distilled residue/mL	10	15	17	25	30	35	40
测定值 Found/mg	0.485	0.497	0.490	0.496	0.496	0.433	0.058

## 2.2.3 锗蒸馏回收率试验

移取 0.050、0.10、0.30、0.40、0.50 mg 锗标准溶液于一组 250 mL 蒸馏瓶中,沿锥形瓶内壁加入 30 mL 水、15 mL 盐酸,立即接好蒸馏装置,加热蒸馏,用 100 mL 含水容量瓶做接收器进行蒸馏(蒸馏出口在水面以下),待锥形瓶内液体剩余 15~30 mL 时停止蒸馏,用水冲洗管路,冷却至室温,以水稀释至刻度,摇匀,测定锗含量,计算蒸馏回收率,验证锗在蒸馏过程中的分离回收情况,测定结果见表 6。结

果表明,锗在蒸馏过程中的分离和回收能够满足方法要求。

## 2.3 分析谱线

根据仪器推荐初选分析线为 Ge 187.426 nm、Ge 206.866 nm、Ge 209.426 nm、Ge 219.871 nm、Ge 265.118 nm、Ge 265.158 nm。试验分别采用空白溶液、5 μg/mL 锗标准溶液在初选分析线附近进行扫描,选择峰形好、干扰小、背景简单、灵敏度高的谱线作为分析线,实验选择 Ge 209.426 nm 为分析谱线。

## 2.4 ICP-AES 工作条件

### 2.4.1 RF 功率

设定 ICP-AES 的辅助气流量为 0.50 L/min、雾化气流量为 0.50 L/min、蠕动泵泵速为 50 r/min,调节 RF 功率分别为 750、950、1150、1350 W,于 Ge 209.426 nm 处测定 5.0 mg/L 锗标准溶液的发射强度。结果表明,RF 功率越高发射强度越高,但考虑到仪器使用寿命,实验设定 RF 功率为 1150 W。

### 2.4.2 辅助气流量

设定 ICP-AES 的 RF 功率为 1150 W、雾化气流量为 0.50 L/min、蠕动泵泵速为 50 r/min,调节辅助气流量分别为 0.50、1.0、1.5 L/min,于 Ge 209.426 nm 处测定 5.0 mg/L 锗标准溶液的发射强度。结果表明,辅助气流量越大发射强度越低,实验

设定辅助气流量为 0.50 L/min。

### 2.4.3 雾化气流量

设定 ICP-AES 的 RF 功率 1150 W、辅助气流量为 0.50 L/min、蠕动泵泵速为 50 r/min, 调节雾化气流量分别为 0.25、0.50、0.75、1.00 L/min, 于 Ge 209.426 nm 处测定 5.0 mg/L 锗标准溶液的发射强度。结果表明, 雾化气流量在 0.50 L/min 时, 发射强度最大, 实验设定雾化气流量为 0.50 L/min。

### 2.4.4 蠕动泵速

设定 ICP-AES 的 RF 功率为 1150 W、辅助气流量为 0.50 L/min、雾化气流量为 0.50 L/min, 调节蠕动泵泵速分别为 25、50、75 r/min, 于 Ge 209.426 nm 处测定 5.0 mg/L 锗标准溶液的发射强度。结果表明, 蠕动泵速对发射强度无明显影响, 实验设定蠕动

泵速为 50 r/min。

### 2.5 测定介质盐酸的浓度

分别配制介质为 5% (体积分数, 下同)、10%、15%、20% 盐酸的 5.0 mg/L 锗标准溶液, 在仪器工作条件下测定其发射强度。结果表明, 在试验范围内盐酸浓度对发射强度基本没有影响, 实验选择测定介质为 7.5%~15% 盐酸。

### 2.6 校准曲线和检出限

在仪器最佳工作条件下对标准溶液系列进行测定, 以待测元素质量浓度为横坐标, 发射强度为纵坐标, 绘制校准曲线。在同样条件下对空白溶液连续测定 11 次, 计算标准偏差, 以 3 倍的标准偏差为检出限, 5 倍的检出限为测定下限, 结果见表 7。

表 7 校准曲线的线性范围、线性方程、相关系数, 检出限和测定下限

Table 7 Linear range, linear equation, correlation coefficient of calibration curve, detection limit and low limit of determination

元素 Element	波长 Wavelength/ nm	线性范围 Line range/ ( $\mu\text{g}/\text{mL}$ )	线性方程 Linear equation	相关系数 Correlation coefficient	检出限 Detection limit $w/\%$	测定下限 Low limit of determination $w/\%$
Ge	209.426	0.050~5.0	$y=266.94x+1.95$	0.999960	0.00058	0.0029

### 2.7 共存元素的影响

移取 0.50 mg 锗标准溶液于锥形瓶, 依据再生锌原料组分加入共存元素, 按照实验方法进行分解、蒸馏、测定吸收液中共存元素含量, 结果见表 8。结果表明, 蒸馏过程中会有少量杂质元素被带入吸收液中。

分别移取 0.50 mg 和 5.0 mg (相当于样品中锗的质量分数为 0.10% 和 1.0%) 锗标准溶液于一组 100 mL 容量瓶中, 依据表 8 测定的吸收液中共存元素质量分别加入铅、锌、砷、铜、钙、镁、铁单元素以及 7 种元素的混合离子溶液, 进行单元素干扰试验及混合离子干扰试验, 结果见表 9。由表 9 可见, 测定

表 8 吸收液中共存元素的含量

Table 8 The content of the coexisting elements in the absorption liquid

元素 Element	加标量 Added/mg	相当于在样品中的含量 Equivalent to the content in the sample $w/\%$	在吸收液中的含量 Content in absorption fluid	
			质量浓度 Mass concentration/ ( $\mu\text{g}/\text{mL}$ )	质量 Mass/ $\mu\text{g}$
Pb	150	30	0.0068	0.68
Zn	250	50	0.59	59
Cd	50	10	<0.0005	<0.05
As	25	5.0	0.0042	0.42
Cu	100	20	0.0011	0.11
Ca	200	40	7.71	771
Mg	100	20	0.30	30
Al	50.0	10	<0.0005	<0.05
Fe	250	50	0.035	3.5
In	25.0	5.0	<0.0005	<0.05
Sb	25.0	5.0	<0.0005	<0.05
Co	5.0	1.0	<0.001	<0.10
Ni	5.0	1.0	<0.001	<0.10

表 9 元素干扰试验结果

Table 9 Results of element interference experiments

编号 No.	理论值 Theoretical results/mg	共存元素及加入量 Coexistence elements and its addition amount/	测定值 Found/mg
1	0.50	Pb 1.0 μg	0.49
2	5.00	Pb 1.0 μg	5.00
3	0.50	Zn 60.0 μg	0.52
4	5.00	Zn 60.0 μg	5.01
5	0.50	As 0.5 μg	0.48
6	5.00	As 0.5 μg	4.99
7	0.50	Cu 0.2 μg	0.48
8	5.00	Cu 0.2 μg	5.03
9	0.50	Ca 800.0 μg	0.52
10	5.00	Ca 800.0 μg	5.00
11	0.50	Mg 30.0 μg	0.51
12	5.00	Mg 30.0 μg	4.98
13	0.50	Fe 4.0 μg	0.50
14	5.00	Fe 4.0 μg	5.00
15	0.50	Pb 1.0 μg、Zn 60.0 μg、As 0.5 μg、Cu 0.2 μg、Ca 800.0 μg、Mg 30.0 μg、Fe 4.0 μg	0.48
16	5.00	Pb 1.0 μg、Zn 60.0 μg、As 0.5 μg、Cu 0.2 μg、Ca 800.0 μg、Mg 30.0 μg、Fe 4.0 μg	4.99

液中存在的少量共存元素对测定的干扰可以忽略。

## 2.8 精密度试验

按照实验方法测定 7 种再生锌原料中锗,并进行精密度试验,结果见表 10。

## 2.9 加标回收率试验

选取 7 个试样,加入一定量的锗标准溶液,按照实验方法测定再生锌原料样品,并行加标回收试验,结果如表 11。

表 10 再生锌原料中锗的精密度试验结果

Table 10 Precision test results of germanium in regenerated zinc raw materials

样品 Sample	测定值 Found w/%	平均值 Average w/%	相对标准偏差 RSD/%
含锌渣 1 #	0.024 93, 0.025 33, 0.026 47, 0.026 47, 0.026 48, 0.026 45 0.026 27, 0.024 96, 0.024 97, 0.025 84, 0.025 95	0.025 8	2.6
含锌烟尘 2 #	0.052 06, 0.054 30, 0.054 02, 0.055 56, 0.056 86, 0.055 01, 0.054 68 0.054 36, 0.054 49, 0.054 58, 0.054 36	0.054 6	2.1
含锌烟尘 3 #	0.082 66, 0.077 94, 0.080 86, 0.079 30, 0.079 68, 0.080 28, 0.080 15 0.078 95, 0.081 05, 0.080 56, 0.079 90	0.080 1	1.5
含锌渣 4 #	0.234 6, 0.232 6, 0.230 7, 0.246 3, 0.230 2, 0.244 3, 0.236 5 0.238 6, 0.235 9, 0.232 2, 0.232 2	0.236	2.3
含锌渣 5 #	0.435 8, 0.445 8, 0.427 0, 0.417 4, 0.410 8, 0.429 4, 0.426 4, 0.415 6 0.411 1, 0.419 8, 0.411 1	0.423	2.7
含锌渣 6 #	0.707 8, 0.690 0, 0.701 5, 0.690 0, 0.706 2, 0.709 0, 0.705 0, 0.705 2 0.688 8, 0.680 4, 0.701 1	0.699	1.4
含锌渣 7 #	0.915 6, 0.916 6, 0.915 4, 0.912 0, 0.915 6, 0.907 8, 0.913 5, 0.920 4 0.908 6, 0.911 0, 0.915 7	0.914	0.41

表 11 再生锌原料中锗的加标回收试验

Table 11 Recovery tests of germanium in regenerated zinc raw materials

样品 Sample	测定值 Found w/%	加标量 Added w/%	测定总量 Total found w/%	回收率 Recovery/%
含锌渣 1 #	0.025 9	0.010 0	0.036 3	104
含锌烟尘 2 #	0.054 6	0.020 0	0.074 5	100
含锌烟尘 3 #	0.080 1	0.020 0	0.099 2	96
含锌渣 4 #	0.236	0.050 0	0.284	96
含锌渣 5 #	0.423	0.100	0.527	104
含锌渣 6 #	0.699	0.150	0.842	95
含锌渣 7 #	0.914	0.150	1.069	103

## 参考文献:

- [1] 苏春风. 电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)法测定再生锌原料中铜, 铅, 铁, 钢, 镉, 砷, 钙, 铝[J]. *中国无机分析化学*, 2016, 6(1): 53-58.  
SU Chun-feng. Determination of copper, lead, iron, indium, cadmium, arsenic, calcium and aluminum contents in regenerated zinc materials by inductively coupled plasma emission spectrometry[J]. *Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*, 2016, 6(1): 53-58.
- [2] 王宝旗. 浅谈煤中锗含量测定的影响因素[J]. *陕西煤炭*, 2011(4): 121-122.  
WANG Bao-qi. Discuss the influence factors for the determination of germanium content in coal[J]. *Shaanxi Coal*, 2011(4): 121-122.
- [3] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. GB/T 8151. 13—2012 锌精矿化学分析方法第 13 部分: 锗量的测定原子荧光光谱法和苯芴酮分光光度法[S]. 北京, 中国标准出版社, 2012.
- [4] 胡胭脂. ICP-AES 法同时测定锌精矿, 锗渣中的镓钢锗[J]. *湖南有色金属*, 2015, 31(1): 74-77.  
HU Yan-zhi. Simultaneous determination of gallium indium and germanium in zinc concentrate and germanium slag by ICP-AES[J]. *Hunan Nonferrous Metals*, 2015, 31(1): 74-77.
- [5] 王洪桂, 陶丽萍, 胡兰基. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定锌精矿中的钢和锗[J]. *中国无机分析化学*, 2015, 5(1): 38-40.  
WANG Hong-gui, TAO Li-ping, HU Lan-ji. Determination of indium and germanium in zinc concentrate by microwave digestion-ICP-AES[J]. *Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*, 2015, 5(1): 38-40.
- [6] 董文洪, 俞春华, 乔鹏娟, 等. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定面料中的锗含量[J]. *丝绸*, 2017, 54(6): 13-16.  
DONG Wen-hong, YU Chun-hua, QIAO Peng-juan, et al. Determination of Ge content in fabrics by inductively coupled plasma-mass spectrometry with microwave digestion[J]. *Silk*, 2017, 54(6): 13-16.
- [7] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. GB/T 23513—2009 锗精矿化学分析方法 第 1 部分: 锗量的测定 碘酸钾滴定法[S]. 北京, 中国标准出版社, 2009.
- [8] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. GB/T 23523—2009 再生锗原料中锗的测定方法[S]. 北京, 中国标准出版社, 2009.
- [9] 阮桂色. 电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)技术的应用进展[J]. *中国无机分析化学*, 2011, 1(4): 15-18.  
RUAN Gui-se. Development and application of inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[J]. *Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*, 2011, 1(4): 15-18.
- [10] 刘凤, 强红, 邹洪, 等. 锗的分析方法进展[J]. *冶金分析*, 2003, 23(5): 25-32.  
LIU Feng, QIANG Hong, ZOU Hong, et al. Progress in analytical methods of germanium[J]. *Metallurgical Analysis*, 2003, 23(5): 25-32.

## Determination of germanium in regenerated zinc materials by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry

CHEN Ji-xiang, YANG Shu-quan, CHENG Lin  
(Yunnan Chihong Zn & Ge Co., Ltd., Qujing 655000, China)

**Abstract:** The zinc-containing dust and zinc-containing slag in regenerated zinc materials usually contain germanium. Germanium had very high recoverable value and it was an important index for trade settlement and metal balance investigation. The determination ranges of germanium in common analysis methods were 0.0001%-0.10% (mass fraction, similarly hereinafter) and 1%-99%, which could not meet the requirements for determination of germanium (0.1%-1%) in regenerated zinc materials. The sample was decomposed with nitric acid, phosphoric acid, potassium permanganate and hydrofluoric acid. 15 mL of hydrochloric acid was added into sample solution. The solution was then distilled until the volume was in range of 15-30 mL. Germanium was absorbed in form of germanium tetrachloride with 7.5%-15% (volume fraction) hydrochloric acid, realizing the separation of germanium from interference elements. The working conditions of instrument were listed as below: radio frequency (RF) power of 1150 W, auxiliary gas flow

rate of 0.50 L/min, atomization gas flow rate of 0.50 L/min, and peristaltic pump speed of 50 r/min. Ge 209.426 nm was selected as the analytical line. The content of germanium was determined by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES). Consequently, a determination method of germanium in regenerated zinc materials was established. The mass concentration of germanium in range of 0.050-5.0  $\mu\text{g/mL}$  was linear to the corresponding emission intensity. The correlation coefficient was more than 0.9999. The detection limit of method was 0.00058%. Few coexisting elements introduced into absorption solution in distillation process had no influence on the determination results. The content of germanium in seven kinds of regenerated zinc materials was determined according to the experimental method. The relative standard deviations (RSD,  $n=11$ ) were between 0.41% and 2.7%, and the recoveries were between 95% and 104%.

**Key words:** inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES); regenerated zinc material; germanium; distillation

## ICASI'2018 & CCATM'2018

### 第十九届国际冶金及材料分析测试学术报告会暨展览会

2018.10.16—18 北京·国家会议中心

为促进全球范围内冶金及材料分析测试技术进步,优化冶金制造流程与过程控制,提高我国冶金及相关行业产品质量,服务于“中国制造 2025”,国际钢铁工业分析委员会、中国钢研科技集团有限公司、中国金属学会分析测试分会将于 2018 年 10 月 16—18 日在国家会议中心(北京)联合举办第十九届国际冶金及材料分析测试学术报告会暨展览会,充分展示国内外冶金及材料领域分析方法及测试技术的最新进展。

同期将召开中国工程院主办的“国际材料与试验高端论坛”、中国合格评定国家认可委员会主办的“第六届中国能力验证论坛”。10 月 16 日的四会联合大会将围绕“材料与试验技术创新及标准化助力质量提升”的主题研讨材料研究、试验技术、结果评价及标准化等最新进展。

热忱欢迎冶金、材料、矿山、化工、机械、地质、环保、外贸、国防、商检等单位、部门及院校从事相关工作的技术人员和管理者积极参加并踊跃投稿。

**征稿范围:**化学、物理、力学、无损等方面与材料及冶金分析测试技术及标准等相关综述、研究报告、技术应用,包括材料分析和测试技术进展、材料分析和测试方法研究、在场、在线分析技术、冶金产品过程控制的检测和监测技术、取样和样品制备技术、健康和环境分析、质量控制和实验室管理、仪器校准、失效分析、试验技术标准化等。

**论文提交:**截止日期为 2018 年 6 月 30 日。论文格式请登陆《冶金分析》网站 <http://yjfx.chinamet.cn>,参考《冶金分析》投稿须知格式;请务必通过冶金分析在线投稿系统投稿,并标明稿件类型“CCATM'2018 年会论文”;请提供作者简介、工作单位(全称)、详细通讯地址、邮编、电话、E-mail。

**联系方式:**《冶金分析》编辑部 王晓辉,张淑芳,胡月。电话:010-62182398;E-mail: [yjfx@analysis.org.cn](mailto:yjfx@analysis.org.cn)  
**年会网址:** [www.ccatm.cn](http://www.ccatm.cn)