

碱熔-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定冶炼烟尘中锆

石如祥, 陈建华, 师云春, 李 云

(云南锡业股份有限公司锡业分公司, 云南 蒙自 661100)

摘要: 准确测定冶炼烟尘中锆含量对于科学再利用具有重要指导意义。冶炼烟尘中含有大量的偏锡酸, 包裹样品, 盐酸、硝酸对此难以完全分解。考察多种溶样方式后发现, 过氧化钠-盐酸-硝酸可完全分解样品, 且通过控制温度, 可避免锆的挥发损失。因此, 选择Ge 259.253 nm为分析线, 采用电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)对样品溶液进行测定, 建立了冶炼烟尘中锆的测定方法。在优化的试验条件下, 锆的质量浓度在0.50~15.00 $\mu\text{g/mL}$ 范围内与发射强度呈良好线性关系, 线性系数为 $r=0.99973$, 方法检出限为0.0013%(质量分数)。基体效应考察结果表明, 冶炼烟尘中共存元素对锆的测定无显著影响。按照试验方法测定冶炼烟尘中锆, 结果的相对标准偏差(RSD, $n=11$)为1.15%~2.82%, 回收率为97.7%~100.8%。

关键词: 锆; 碱熔; 电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES); 冶炼烟尘

doi: 10.3969/j.issn.1009-3842.2026.01.011

中图分类号: O657.31; TF03 文献标识码: A 文章编号: 1009-3842(2026)01-0121-05

锆是重要的半导体材料, 广泛应用于光纤系统、红外线光学、催化剂、电子元件、太阳能、电力设施等领域。锆具备亲硫、亲铁的化学性质。自然界中, 绝大多数锆与锡或铅伴生, 以分散的化合物形式与锡矿石、铅锌矿、黄铁矿、煤炭等共存于矿渣中。现代工业的锆, 主要来源于锡、铜、铅、锌冶炼烟尘, 资源开发潜力巨大。冶炼烟尘成分复杂, 为了回收利用二次锆资源, 推动烟尘废物资源化进程, 创造经济效益, 缓解锆资源供需矛盾, 亟须建立冶炼烟尘中锆的测定方法。本文以云南锡业股份有限公司锡业分公司的含锆烟尘样品为对象开展试验研究。

目前, 测定锆的方法主要有电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)^[1-3]、电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)^[4-8]、原子荧光光谱法(AFS)^[9-11]和滴定法^[12-15]。电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)具有干扰小、灵敏度高、样品处理简便等优点, 一直是微量锆测定的主要方法。

近期, 有学者采用ICP-AES法测定烟尘中的锆元素^[6-7], 发现该方法在处理含锡冶炼烟尘时仍存在局限性。冶炼烟尘含有大量不溶于硝酸、王水、氢氟酸的偏锡酸, 以王水浸取、过滤后, 所得

烟尘样品残渣经过碱熔可检测到一定含量的锆。参考文献[6-7]对烟尘中锆的测定方法进行了研究, 但没有解决样品分解不完全及不溶物包裹的问题, 其方法应用于测定含锡烟尘中的锆时, 结果偏低。

为此, 本项目组开展了碱熔-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定冶炼烟尘中锆的研究。创新性地采用了碱熔方法, 明确了传统酸溶法结果偏低的根本原因, 并确定了关键控制参数(温度 $\leq 70\text{ }^{\circ}\text{C}$)。此方法在测定过程中可将样品分解完全, 使样品中的锆全部释放到溶液中, 在控制温度的前提下加入盐酸、硝酸能避免锆的挥发损失, 同时可使盐酸络合锡, 避免锡水解形成偏锡酸吸附锆。项目组已在实践中将这一方法成功应用于复杂样品的测定, 并进行了全面的方法学验证, 结果证明该方法可行。

1 试 验

1.1 试验仪器

Agilent 5800电感耦合等离子体原子发射光谱仪(美国安捷伦科技公司); BRUKER S8 TIGER X射线荧光光谱仪(德国布鲁克公司)。

收稿日期: 2025-06-28; 修订日期: 2025-12-07

基金项目: 云南省科技厅重大科技专项计划(202302AB080014)资助

作者简介: 石如祥(1984—), 男, 湖南邵阳人, 本科, 高级工程师, 研究方向: 微量元素分析、分析方法研究和分析标准起草, E-mail: srxcsu@163.com; 通信作者: 李云, 高级工程师, E-mail: 1044291447@qq.com

1.2 主要试剂

锆标准储备溶液 GSB04-1728—2004(1000 μg/mL, 介质 1 mol/L HNO₃, 钢研纳克); 锆标准溶液: 移取 10.00 mL 锆标准储备溶液于 100 mL 容量瓶中, 加入 10 mL 硝酸, 用水稀释至刻度, 混匀, 所得含锆 100 μg 的 1 mL 溶液即锆标准溶液; 过氧化钠; 硝酸($\rho \approx 1.42$ g/mL); 盐酸($\rho \approx 1.19$ g/mL)。所用试剂均为分析纯。试验用水均为三级去离子水。

1.3 ICP-AES 主要工作条件

Ge 测定波长为 259.253 nm; 射频功率为 1.2 kW; 观察高度为 8 mm; 观察模式为径向; 泵速为 12 r/min; 重复项为 3 次; 提升延迟为 25 s; 稳定时间为 15 s; 读取时间为 5 s; 冲洗时间为 30 s; 雾化器流量为 0.70 L/min; 等离子体气流量为 12.0 L/min; 辅助气流量为 1.00 L/min。

1.4 试验方法

先称取 0.1000 g 冶炼烟尘样品置于 5 mL 刚玉坩埚中, 并在烟尘样品上面覆盖 1.0000 g 过氧化钠。然后将刚玉坩埚置于马弗炉中, 以 650 ℃ 熔融 10 min。随后取出刚玉坩埚, 置于空气中冷却至温度低于 70 ℃, 并用水清洗坩埚外侧底部。然后将坩埚放入预先加入了 40 mL 热水(水温 50~70 ℃)的 150 mL 烧杯中, 并立即盖上表面皿, 静置 5 min。再将烧杯置于控温电炉上以 70 ℃ 加热 10 min, 待反应停止后, 将烧杯置于冷水浴中冷却至室温, 并在持续搅拌下快速加入 15 mL 盐酸和 5 mL 硝酸(整个加酸过程中溶液温度严格控制在 70 ℃ 以下), 静置 10 min。最后用镊子取出坩埚并清洗, 并用去离子水将试液转移至 100 mL 容量瓶中, 定容, 混匀。若最终试液中锆含量较高, 则将试液稀释, 并补充至溶液中含 Na 0.59%, HCl 15%, HNO₃ 5%。

1.5 标准溶液的配制

先分别称取七份 1.00 g 过氧化钠, 置于 7 个预先加入了 40 mL 去离子水、15 mL 盐酸和 5 mL 硝酸的 200 mL 烧杯中, 搅拌至溶解完全后转入一组 100 mL 容量瓶中, 以水浴冷却至室温。然后依次向各容量瓶中加入 0.00, 0.50, 1.00, 2.00, 5.00, 10.00, 15.00 mL 锆标准溶液, 并用去离子水稀释至指定刻度, 混匀。上述标准溶液中, 锆元素的质量

浓度依次为 0.00, 0.50, 1.00, 2.00, 5.00, 10.00, 15.00 μg/mL。

2 结果与讨论

2.1 溶样方法

1) HCl-HNO₃ 溶样: 将试样用 15 mL 盐酸、5 mL 硝酸以 120 ℃ 加热分解, 定容于 100 mL 容量瓶中, 混匀。

2) HNO₃ 溶样: 将试样用 10 mL 硝酸以 120 ℃ 加热分解, 定容于 100 mL 容量瓶中, 混匀, 用双层中速滤纸过滤。

3) 碱熔-HNO₃ 溶样: 将试样置于 5 mL 刚玉坩埚中, 用 1.00 g 过氧化钠覆盖, 然后将刚玉坩埚置于马弗炉中, 以 650 ℃ 熔融 10 min, 取出冷却至室温后, 将坩埚放入预先加入了 40 mL 热水(水温 50~70 ℃)的 150 mL 烧杯中, 加入 10 mL 硝酸, 定容于 100 mL 容量瓶中, 混匀, 用双层中速滤纸过滤。

4) 碱熔-HCl-HNO₃ 溶样: 同 1.4 节试验方法。

采用以上 4 种溶样方法对样品进行前处理, 测定结果见表 1。

表 1 不同溶样方法的测定结果

Table 1 Results of different dissolution methods		测定值/%		
溶样方法	试验现象	2#样品	3#样品	4#样品
HCl-HNO ₃	样品分解不完全, 有大量沉淀	0.0051	0.0069	0.0087
HNO ₃	样品分解不完全, 有大量沉淀	0.289	0.368	0.721
碱熔-HNO ₃	碱熔后样品分解完全, 加入 HNO ₃ 后产生大量胶状白色沉淀	0.253	0.289	0.634
碱熔-HCl-HNO ₃	碱熔后样品分解完全, 加入 HCl, HNO ₃ 后溶液清亮	0.343	0.546	0.891

结果表明, 采用 HCl-HNO₃ 和 HNO₃ 溶样, 均不能完全分解样品。这主要是由于冶炼烟尘主体成分为偏锡酸, 会包裹锆, 样品不溶于 HCl-HNO₃, HNO₃, 即使加入 HF 也不能完全分解。此外, 若分解样品时有盐酸参与, 会使锆在长时间高温加热过程中因挥发而损失。样品碱熔后, 溶液中会形成大量的锡酸钠, 并在加入 HNO₃ 后形成大量 β -锡酸(H₂SnO₃)。 β -锡酸是锡酸的一种异构体, 不溶于水、

酸或碱, 同时还会吸附锆, 导致锆的测定结果偏低。将 HCl-HNO₃ 溶样、HNO₃ 溶样、碱熔-HNO₃ 过滤后的沉淀物用水洗涤干净, 并置于 30 mL 刚玉坩埚中于高温电炉上烤干水分, 再置于马弗炉上以 650 ℃ 灰化, 冷却至室温, 并在其上覆盖 1.00 g 过氧化钠, 接着按 1.4 节所述试验方法进行操作, 最后在残渣中依然可以检测到一定量的锆。样品通过碱熔后, 在 HCl-HNO₃ 介质中, 锡酸钠转换为 SnCl₄, 没有沉淀, 锆的存在形式为 GeCl₄ 溶液, 挥发温度为 84 ℃, 在碱熔后, 浸取温度不宜超过 84 ℃。由于酸碱中和反应为放热反应, 宜在冷水浴中加入 HCl 和 HNO₃, 避免测定结果偏低。

2.2 谱线分析

ICP-AES 激发能力强, 对溶液中几乎所有元素均存在一定程度的干扰, 样品通过碱熔、酸化后, 溶液中存在大量的锡、铝、铁等元素。样品的测定结果表明, Ge 在测定波长为 259.253 nm 强度时的峰型正常, 干扰较少。故本研究选择 Ge 测定波长为 259.253 nm。

2.3 基体效应

样品在碱熔过程中加入了 1.00 g 过氧化钠, 钠增加试液黏度、降低雾化效率, 导致发射强度降低。相对于没有加入过氧化钠的标准溶液, 加入 1.00 g 过氧化钠后, 标准溶液发射强度值系统性偏低 6%~8%。为了避免系统性误差, 向标准溶液中加入 1.00 g 过氧化钠时, 采用了基体匹配的方式。

王水浓度升高也会提高试液的黏度、降低雾化效率, 导致试液发射强度降低, 见表 2。经分析考察发现, 在王水体积分数为 20% 时对锆的影响较稳定, 且可以采用与标准溶液一致的王水体积浓度消除偏差。

表 2 王水浓度试验

Table 2 Experiments on aqua regia concentration

王水 体积浓度 /%	Ge 2 μg/mL 发射强度	Ge 10 μg/mL 发射强度
10	653	3261
15	631	3157
20	614	3069
25	596	2981

由于在样品碱熔过程中使用了 5 mL 高铝坩埚, 部分铝进入待测溶液中, 使 ICP 测得碱熔后溶液中

铝含量为 6~17 mg。经分析考察发现, 样品溶液中 20 mg 铝含量对锆的测定无干扰, 见表 3。

表 3 铝的影响实验

Table 3 Experiments on influence of aluminum

铝量 /mg	Ge 2 μg/mL 发射强度	Ge 10 μg/mL 发射强度
0	611	3057
10	603	3043
15	616	3068
20	608	3053

为了考察氯元素对测定结果的影响, 称取 2[#], 3[#], 4[#] 样品, 分别加入 0.10 g 氯化亚锡和 0.050 g 氯化钠, 接着按 1.4 节所述试验方法操作, 发现最终测定结果无显著差异, 说明氯元素在碱熔过程中不会引起样品中锆的挥发损失。

为了考察共存元素的干扰, 按照冶炼烟尘成分模拟合成样: 称取 1.00 g Na₂O₂, 0.10 g Sn, 分别加入 20 mg Al, 10 mg Zn, 6 mg Fe, 4 mg As, 4 mg Pb, 2 mg Sb, 2 mg Cu, 1 mg Bi, 1 mg Cd。将模拟合成样置于 150 mL 烧杯中, 并加入 10 mL 水、15 mL 盐酸和 5 mL 硝酸, 然后以低温加热至完全分解, 待冷却至室温后再分别加入 50, 500 μg Ge, 接着按照 1.4 节试验方法操作, 测得锆含量, 最后以测定值除以理论值计算得到锆的回收率为 98.5%~101.3%。分析发现测得结果的相对误差在 2% 以内, 表明杂质的添加量虽然均达到已知冶炼烟尘中的最高含量, 但并未出现显著干扰测定的情况。

2.4 校准曲线与检出限

按照仪器设定的工作条件测定标准溶液系列, 以锆的质量浓度(*C*)为横坐标, 其对应的发射强度(*I*)为纵坐标, 绘制校准曲线。结果表明, 锆的质量浓度为 0.50~15.00 μg/mL 时与发射强度呈良好的线性关系, 线性回归方程 $I=291.335C+5.376$, 线性相关系数 $r=0.99973$ 。在相同的仪器条件下, 连续测定 11 次空白溶液, 用测定结果的 3 倍标准偏差所对应的质量浓度计算得到方法检出限为 0.0013% (质量分数)。

2.5 精密度试验

按照试验方法测定 5 个冶炼烟尘样品中的锆, 进行精密度试验, 并与 X 射线荧光光谱法测定结果进行对比, 结果见表 4。对比结果说明本方法可

表 4 冶炼烟尘样品中锗测定的精密度试验

Table 4 Precision test for determination of germanium in smelting flue dust samples

样品编号	本法			X 射线荧光光谱法 /%	相对误差 /%
	测定值 /%	平均值 /%	RSD(<i>n</i> =11) /%		
1 [#]	0.143, 0.151, 0.137, 0.144, 0.145, 0.146, 0.152, 0.144, 0.143, 0.146, 0.148	0.145	2.82	0.137	+0.008
2 [#]	0.337, 0.343, 0.335, 0.345, 0.338, 0.336, 0.342, 0.347, 0.341, 0.335, 0.347	0.341	1.35	0.332	+0.009
3 [#]	0.554, 0.545, 0.549, 0.547, 0.558, 0.537, 0.539, 0.545, 0.541, 0.557, 0.552	0.548	1.29	0.553	-0.005
4 [#]	0.891, 0.904, 0.886, 0.889, 0.911, 0.891, 0.906, 0.885, 0.907, 0.883, 0.894	0.895	1.15	0.881	+0.014
5 [#]	1.47, 1.48, 1.50, 1.51, 1.47, 1.46, 1.49, 1.47, 1.46, 1.51, 1.48	1.48	1.24	1.44	+0.04

测定冶炼烟尘中 0.145%~1.48% 锗，RSD 在 1.15%~2.82%，测定结果与 X 射线荧光光谱法测定值无显著性差异，方法准确度较好。

2.6 加标回收试验

在 5 个冶炼烟尘样品中，分别加入 0.0200~0.0700 g 含锗 1.50% 的样品，按照 1.4 节所述试验方法测定锗含量，结果见表 5。冶炼烟尘样品中加标回收率在 97.7%~100.8%，方法可行。

表 5 冶炼烟尘样品中锗测定的加标回收试验

Table 5 Recovery test for determination of germanium in smelting flue dust sample

样品编号	本底值 / μg	加标量 / μg	回收量 / μg	回收率 /%
1 [#]	146.9	316.5	309.2	97.7
2 [#]	346.1	468.0	471.3	100.7
3 [#]	554.0	769.5	756.1	98.3
4 [#]	914.7	933.0	913.2	97.9
5 [#]	1499.2	1066.5	1075.1	100.8

3 结 语

冶炼烟尘样品采用碱熔处理后，再用盐酸、硝酸分解样品，可将样品完全分解，且能避免锡的水解；通过控制分解温度，可避免因锗的挥发造成损失。实验采用标准溶液匹配过氧化钠的方式，消除了钠对试液黏度、雾化效率的影响，最终测定结果与 X 射线荧光光谱法相比，无显著差异。使用本测定方法测定冶炼烟尘中锗含量，结果的相对标准偏差(RSD, *n*=11) 为 1.15%~2.82%，回收率为 97.7%~100.8%，说明本测定方法可行。本方法自建

立以来，已完成大量冶炼烟尘、中间物料及科研物料中锗的测定工作，为冶炼烟尘中锗的回收利用提供了技术支撑，还为解决高锡基体烟尘中锗的准确测定提供了可靠方案，对促进冶炼二次资源中稀散元素的回收利用具有积极意义。另外，本方法前处理过程还可以与 ICP-MS 联用，以获得更低的检出限，助力锗资源的回收利用。

参考文献：

[1] 谭秀丽, 左鸿毅, 王文杰. 电感耦合等离子体质谱法同时测定锌精矿中镓、锗、铟的含量[J]. 理化检验(化学分册), 2024, 60(2): 141-147.

[2] 肖坤明, 魏清才, 张良珠, 等. 碱熔-树脂分离-电感耦合等离子体质谱法测定土壤和沉积物中硼、磷、锗、砷、铋、钼、锡、锑、钨[J]. 云南化工, 2024, 51(12): 102-105, 116.

[3] 国家市场监督管理总局. 钨矿石、钼矿石化学分析方法 第 24 部分: 锗含量的测定 电感耦合等离子体质谱法: GB/T 14352.24—2022[S]. 北京: 中国标准出版社, 2022.

[4] 张彦翠, 王亚平, 王源瑞, 等. ICP-AES 测定某冶炼厂硬锌合金中镓、锗、铟元素的含量[J]. 甘肃冶金, 2024, 46(5): 82-85.

[5] 安中庆, 李建福, 张兵, 等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定铜、铅、锌矿石、煤烟尘中锗[J]. 云南冶金, 2024, 53(4): 142-146.

[6] 孙轲, 葛笑寒. 电感耦合等离子体原子发射光谱法同时测定铜冶炼白烟尘中铜和锗元素含量[J]. 绿色矿冶, 2023, 39(3): 59-62.

[7] 解原. ICP-OES 法测定烟道灰中的镓和锗[J]. 福建分

- 析测试, 2013, 22(3): 55-58.
- [8] 傅义振. 黄金中锗的电感耦合等离子体原子发射光谱法测定[J]. 福建分析测试, 2023, 32(2): 58-62.
- [9] 王旭. 原子荧光光谱法测定化探样品中分散元素锗含量[J]. 安徽化工, 2024, 50(1): 155-158.
- [10] 陈慧珠. 氢化物发生-原子荧光光谱法测定煤中锗含量的研究[J]. 煤炭加工与综合利用, 2024(7): 104-109.
- [11] 国家质量监督检验检疫总局. 锌精矿化学分析方法 第13部分: 锗量的测定 氢化物发生-原子荧光光谱法和苯茚酮分光光度法: GB/T 8151.13—2012[S]. 北京: 中国标准出版社, 2013.
- [12] 国家质量监督检验检疫总局. 锗精矿化学分析方法 第1部分: 锗量的测定 碘酸钾滴定法: GB/T 23513.1—2009[S]. 北京: 中国标准出版社, 2010.
- [13] 陈娟, 张灏宇. 碘酸钾容量法测定锗泥中的锗含量[J]. 云南冶金, 2017, 46(5): 62-65.
- [14] 中华人民共和国工业和信息化部. 金锗合金化学分析方法 第2部分: 锗量的测定 碘酸钾电位滴定法: YS/T 956.2—2014[S]. 北京: 中国标准出版社, 2015.
- [15] 朱利亚, 李光俐, 刘文, 等. 低温密闭消解-KIO₃电位滴定法测定金合金中常量锗[J]. 贵金属, 2012, 33(3): 33-38.

Determination of Germanium in Smelting Flue Dust by Alkali Fusion Combined Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry

SHI Ruxiang, CHEN Jianhua, SHI Yunchun, LI Yun

(Tin Smelting Branch of Yunnan Tin Co., Ltd., Mengzi 661100, China)

Abstract: Accurate determination of germanium (Ge) content in smelting dust is of great guiding significance for scientific recycling of smelting dust. Smelting dust contains a large amount of metastannic acid, which can encapsulate the sample, making it difficult to achieve complete decomposition using hydrochloric acid (HCl) and nitric acid (HNO₃). A variety of sample dissolution methods were investigated, and complete sample decomposition was achieved by using sodium peroxide (Na₂O₂)-hydrochloric acid-nitric acid for sample digestion. Meanwhile, the temperature was controlled to avoid the volatilization loss of germanium. The analytical line of Ge at 259.253 nm was selected, and contents of sample solution were determined by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES). Overall, a method for determination of germanium in smelting dust was established. Under the optimized experimental conditions, mass concentration of germanium in the range of 0.50~15.00 µg/mL showed a good linear relationship with the emission intensity, with a linear correlation coefficient (*r*) of 0.99973, and a detection limit of 0.0013% (mass fraction). The matrix effect was investigated, and results showed that the coexisting elements in smelting dust had no significant influence on the determination of germanium. When the proposed method was applied to the determination of germanium in smelting dust samples, the relative standard deviation (RSD, *n*=11) ranged from 1.15% to 2.82%, and the recovery rate was in the range of 97.7% to 100.8%.

Key words: germanium; alkali fusion; inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES); smelting flue dust

doi: 10.3969/j.issn.1009-3842.2026.01.011

引文格式: 石如祥, 陈建华, 师云春, 李云. 碱熔-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定冶炼烟尘中锗[J]. 铜业工程, 2026(1): 121-125.

SHI Ruxiang, CHEN Jianhua, SHI Yunchun, LI Yun. Determination of germanium in smelting flue dust by alkali fusion combined inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[J]. Copper Engineering, 2026(1): 121-125.

投稿网址: www.tygc.net

微信公众号: jxtygc