

锗元素测定方法综述

冯均利¹ 张庆新¹ 钟坚海² 张磊³ 黎良伟³
杨文超³ 何宏平⁴ 余淑媛^{1*}

- (1. 深圳海关工业品检测技术中心, 广东 深圳 518067;
2. 厦门海关技术中心, 福建 厦门 361026;
3. 广西大学, 南宁 530004;
4. 深圳大学, 广东 深圳 518055)

摘要 锗在国防工业、航空航天和通信等领域中具有战略性意义, 锗含量的测定对于保证材料质量和满足国际标准至关重要。对锗含量测定方法的多种技术进行了综述, 包括分光光度法、原子荧光光谱法、原子吸收光谱法、电感耦合等离子体原子发射光谱法、电感耦合等离子体质谱法以及滴定法等。在每种检测方法的介绍中, 详细探讨了方法的原理、前处理步骤以及应用范围, 并分别总结了各方法的优势和不足。最后, 强调了锗含量测定方法的意义, 特别是在满足出口监管和促进科学研究方面的作用。同时对锗元素的测定方法进行了展望, 为未来的发展提供了参考方向。

关键词 锗; 测定方法; 分光光度法; 原子荧光光谱法; 电感耦合等离子体原子发射光谱法; 滴定法
中图分类号: O657 **文献标志码**: A **文章编号**: 2095-1035(2024)07-0923-08

A Review of Germanium Determination Methods

FENG Junli¹, ZHANG Qingxin¹, ZHONG Jianhai², ZHANG Lei³, LI Liangwei³,
YANG Wenchao³, HE Hongping⁴, YU Shuyuan^{1*}

- (1. Shenzhen Customs Industry Inspection Technology Center, Shenzhen, Guangdong 518067, China;
2. Xiamen Customs Technology Center, Xiamen, Fujian 361026, China;
3. Guangxi University, Nanning, Guangxi 530004, China;
4. Shenzhen University, Shenzhen, Guangdong 518055, China)

Abstract Germanium is strategic in the fields of national defense industry, aerospace and communication, so it is very important to ensure the accurate determination of germanium content for ensuring the quality of materials and meeting international standards. In this paper, several methods for the determination of germanium were reviewed, including spectrophotometer, atomic fluorescence spectroscopy, atomic absorption spectroscopy, inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, inductively coupled plasma mass spectrometry and titration. In the introduction of each detection method, the principle, pre-processing steps and application range of the method were discussed in detail, and the advantages and

收稿日期: 2023-10-16 修回日期: 2024-02-21

基金项目: 海关总署科研项目(2022HK060); 福建省科技项目(2021I0032)

作者简介: 冯均利, 男, 正高级工程师, 主要从事进出口商品检验与鉴定研究。E-mail: 80205457@qq.com

* 通信作者: 余淑媛, 女, 正高级工程师, 主要从事进出口商品检验与鉴定研究。E-mail: szciqsy2005@126.com

引用格式: 冯均利, 张庆新, 钟坚海, 等. 锗元素测定方法综述[J]. 中国无机分析化学, 2024, 14(7): 923-930.

FENG Junli, ZHANG Qingxin, ZHONG Jianhai, et al. A Review of Germanium Determination Methods [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2024, 14(7): 923-930.

disadvantages of each method were summarized, respectively. Finally, the significance of germanium content determination, especially in meeting the needs of export supervision and promoting scientific research, was emphasized. At the same time, the determination methods of germanium were prospected, which provided a reference direction for the future development.

Keywords germanium; measurement method; spectrophotometry; atomic fluorescence spectroscopy; inductively coupled plasma atomic emission spectrometry; titration method

锗属于分散元素,地层中含量极少,通常以分散的状态分布于其他元素组成的矿物中。锗及其化合物被广泛应用在国防工业、航空航天和现代通信领域,具有明显的军民两用属性,已被多国列入战略储备物资,是一种稀缺的、有限的关键矿产资源^[1-4]。2016 年美国地质调查局发布的一份统计数据显示,在已探明锗保有储量中,美国占全球的 45%,中国占全球锗储量的 41%。中国锗产出主要来源于开采便利的褐煤矿,过去几年,中国一直是最大的锗生产国,锗产量全球占比基本保持在 60% 以上^[5-7]。

关键矿产资源扼守着战略性新兴产业发展的咽喉。自 1984 年以来,美国就将锗作为国防储备资源进行保护,尤其近几年已基本不再开采。为了推动高质量发展,更好履行国际义务,2023 年 7 月 3 日,商务部、海关总署发布《关于对镓、锗相关物项实施出口管制的公告》,该公告自 2023 年 8 月 1 日起正式实施^[8]。准确而简便的测定进出口物品中锗的方法在进出口检验工作中尤为重要。为了方便检测工作者及相关研究人员快速了解锗的检测方法,本文综述了不同物品中锗的常用检测方法及近几年的研究进展,供相关工作人员及研究者参考。

1 锗的化学分析方法

1.1 分光光度法

分光光度法是一种用于定性和定量分析的方法,通过测定被测物质在特定波长或一定波长范围内的光吸收度来实现。在锗的测定中,分光光度法常用的显色剂有苯芴酮、邻羟基苯芴酮、二溴羟基苯芴酮等,其中邻羟基苯芴酮的灵敏度最高^[9]。表面活性剂通常选择溴化十六烷基三甲基铵(CTMAB)、阿拉伯树胶、吐温等^[10]。该方法成本低、操作简单、灵敏度高,是锗量化学测定最有效的方法之一。现行关于锗量检测的 9 项国家标准中有 6 项采用了分光光度法^[11-19]。

分光光度法在所有含锗的物质,包括矿物、食品、生物样品等中都有应用。粉煤灰中的微量锗可以通过锗-苯芴酮-十六烷基三甲基溴化胺(CTMAB)体

系进行测定。灰化后的粉煤灰在酸性介质中通过四氯化碳萃取,依次加入盐酸、十六烷基三甲基溴化铵溶液和苯芴酮乙醇溶液,用水稀释后测定其吸光度。最大吸收波长为 511 nm,锗的质量浓度在 0.010 3~0.400 mg/L 范围内符合比尔定律^[20]。检出限为 0.010 3 mg/L,回收率为 95.8%~96.7%。湿法炼锌净化液成分复杂,镁、锌等杂质会对痕量锗的测试结果产生严重干扰。以邻羟基苯芴酮、乳化剂 OP-10、盐酸混合溶液为显色液,最大吸收波长 500 nm 为测量波长,在测定试液中加入不同量锗标准溶液,建立分光光度法测定湿法炼锌净化液中痕量锗的分析方法,有效消除了杂质元素的干扰。该方法检出限为 1 $\mu\text{g/L}$,定量限为 3.3 $\mu\text{g/L}$ 。测定结果相对标准偏差(RSD, $n=6$)为 0.58%~1.6%,回收率为 98%~102%^[21]。

锗无毒性,具有抗病毒、抗肿瘤、抗衰老等作用,是具有良好营养保健功效的物质。采用桑色素-荧光分光光度法测定保健饮料中的锗含量。试样灰化处理后,在酸性条件下,以桑色素乙醇溶液为显色剂,乙二胺四乙酸二钠为表面活性剂,用锗单元素标准溶液作锗荧光强度-质量标准曲线,测定锗的含量。锗离子在 0~5.0 mg/L 质量浓度范围内与荧光强度呈线性相关,相关系数为 0.999 1。该方法检出限为 0.005 mg/kg,平均回收率为 91.4%~98.4%,相对标准偏差(RSD, $n=3$)为 1.9%~2.8%^[9]。稻米及其副产品同样可以采用锗-苯芴酮-CTMAB 体系进行锗的测定。该方法线性范围为 0~7.2 $\mu\text{g/mL}$,相关系数 $r=0.996$,加标回收率为 98.5%~106%,RSD 为 1.6%。其中,稻壳和稻叶中锗含量较高分别为 13.644 0 和 14.906 1 $\mu\text{g/g}$,稻米中的锗含量最少,为 0.738 2 $\mu\text{g/g}$ 。米糠和稻杆中的锗含量位居中间,分别为 3.971 3 和 7.597 9 $\mu\text{g/g}$ ^[22]。可以作为中药成分的食品中也含有丰富的锗。在 H_3PO_4 介质中,以三甲氧基苯基荧光酮(TMPF)为显色剂, TritonX-100 乳化剂溶液为表面活性剂,吸收波长为 505 nm 处分别测定了枸杞、当归、银杏、海参和芦荟中的锗含量^[23-24]。锗质量浓度在 0.25~

1.10 $\mu\text{g/mL}$ 范围内,吸光度和含量成线性关系,相关系数 $r=0.9969$ 。结果表明,枸杞、当归、银杏、海参和芦荟中锆的含量分别为 14.94、0.98、3.78、3.46 和 6.91 $\mu\text{g/g}$, $\text{RSD}(n=5)$ 分别为 1.70%、3.06%、1.70%、5.67% 和 3.06%。枸杞和当归的回收率在 92.0%~104%,银杏、海参和芦荟的回收率为 93.8%~96.4%。

通过改变分光光度法的前处理方法和数据处理方法,衍生出浮选分光光度法、固相分光光度法、流动注射分光光度法等^[25]。采用固相分光光度法对煤矸石中的微量锆进行测定,显色剂选用二溴邻硝基苯基荧光酮(DBON-PFO),在酸性介质中,将锆吸附于树脂上,最大吸收波长 565 nm 处,对树脂相直接进行分光光度测定。锆的质量浓度在 0~240 $\mu\text{g/L}$ 符合比尔定律,其表观摩尔吸光系数为 $2.62 \times 10^6 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$ ^[26]。流动注射分光光度法是通过流动注射技术进行痕量锆的离子交换分离与富集,试样在酸性介质中, Ge^{4+} 与 Cl^- 形成络阴离子,通过阴离子交换树脂交换富集。在测定煤中锆时,该方法的 $\text{RSD}(n=8)$ 为 2.7%~5.0%,加标回收率为 96.4%~104%,检出限为 0.18 $\mu\text{g/L}$ ^[27]。

分光光度法的优势在于操作简单,设备相对廉价,适用于高浓度样品。但其灵敏度相对较低,容易受到干扰。

1.2 原子荧光光谱法

原子荧光光谱法是原子吸收合适的特定频率的辐射被激发至高能态,在此过程中会发出特征波长的荧光,通过其荧光强度进行定量分析的发射光谱分析法。在矿物、土壤、食品、水系沉淀物等含锆物质中都有广泛的应用。

根据前处理方法不同,可以分为电热板湿法消解-氢化物发生-原子荧光光谱法、气化分离-原子荧光光谱法和微波消解-氢化物发生-原子荧光光谱法等。我国检测食品中锆的标准方法(食品中锆的测定 第一法原子荧光光谱法)就采用电热板湿法消解作为前处理手段^[13]。土壤可以通过 NaOH 在高温下熔融,熔融后的溶液以浓磷酸为载液于 300 $^{\circ}\text{C}$ 电热板上浓缩,浓缩后转入比色管中来测定锆的含量。结果表明,该方法所测锆含量的检出限为 0.1 $\mu\text{g/g}$,相对误差($n=12$) $\leq 2\%$,浓磷酸的最佳加入量为 1.5 mL,氢氧化钠含量为 0.2%的硼氢化钾溶液可以获得更高的荧光强度^[28]。气化分离-原子荧光光谱法利用了锆元素易与卤素离子(F^- 、 Cl^-)生成挥发性卤化物(GeF_4 、 GeCl_4)的这一特性,在磁力搅拌

和加热条件下,采用盐酸-硫酸-氢氟酸体系消解样品,用磷酸溶液吸收蒸馏出的气态锆的卤化物,在原子荧光光谱仪上进行分析。通过该方法测得锅炉灰中锆的质量浓度在 0.1~60 $\mu\text{g/L}$ 内符合比尔定律,检出限为 0.285 $\mu\text{g/kg}$,加标回收率为 91.2%~106%, $\text{RSD}(n=7)$ 为 3.0%~4.5%^[29]。

上述两种方法的前处理手段所需时间都比较长,采用微波消解作为前处理手段耗时相对较短。酸度对锆元素形成氢化物有较大影响,在使用微波消解-氢化物发生分光光度法测定食品中锆含量时发现,作为载液的磷酸最适宜的体积分数为 10%~20%,残留硝酸的体积分数不应超过 1%。以大蒜作为试样,加标实验回收率为 110%^[30]。另一项关于人参果中锆含量测定的研究表明,0.4 mol/L 硝酸是最佳酸度测定介质,在此介质下,锆元素回收率平均值为 92.7%^[31]。

原子荧光光谱法具有较高的选择性和灵敏度,适用于微量锆分析。但容易受到干扰,前处理步骤复杂。

1.3 原子吸收光谱法

原子吸收光谱法是对被测元素的基态原子在蒸气状态下对其原子共振线的吸收进行元素定量分析的方法。石墨炉原子吸收光谱法和火焰原子吸收光谱法是原子吸收光谱法测定锆含量的常用方法。火焰原子吸收光谱法只能进行单一元素的检测,但其检测的重现性好,稳定,成本较低,一般采用乙炔火焰系作为吸入样品解离的能量。石墨炉原子吸收光谱法以电热式石墨炉取代火焰作为热源,具有效率高、灵敏度高的优点,但其重现性不如火焰原子吸收光谱法。

研究人员通过火焰原子吸收光谱法测定了大蒜、当归、红参、枸杞和山萸肉中锆的含量^[32-33]。灰化后的大蒜试样在火焰下消化完全后,用硝酸将灰分溶解,将消化液加入钼酸铵溶液、硝酸和萃取剂,分离后于原子吸收光谱仪上进行测定。结果表明,黑蒜、蒜蓉辣酱、脱水蒜片、蒜粉和糖醋蒜中锆含量分别为 1.384、0.784、0.913、0.956 和 0.827 mg/g, RSD 分别为 0.93%、1.05%、0.79%、0.52% 和 0.71%,加标回收率均在 95.0%~104%。对当归、红参、枸杞等中草药进行锆含量测定时,以聚乙烯醇为表面活性剂,氯化钠、硝酸分别为消电离剂、释放剂来消除基体物质的干扰。该方法测定锆的吸光度增加了 2.95 倍,线性范围为 0.6~5.0 $\mu\text{g/mL}$,检出限为 0.5 $\mu\text{g/mL}$,相对误差小于 $\pm 5\%$,加标回收率

均在 99.0%~100%。

石墨炉原子吸收光度法通常用于血液^[34]、食品^[35]、药物^[36]中锆含量的测定。前处理方法通常采用微波消解法,在样品中加入硝酸于微波消解炉中进行消解。血中锆浓度在 0~190 $\mu\text{g/L}$ 内符合比尔定律,最低检出限为 0.65 $\mu\text{g/L}$,回收率为 98.1%~103%, $\text{RSD}(n=6)$ 为 0.40%~3.7%。中草药中痕量锆的检出限为 0.46 $\mu\text{g/L}$, RSD 为 92.5%~103%,回收率为 92.5%~103%。

原子吸收光谱法选择性较高,适用于痕量锆的测定。但其灵敏度相对较低,需高纯度试剂,前处理步骤较为繁琐。

1.4 电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)

通过高频电流感应线圈产生高频磁场,使工作气体(氩气)电离形成火焰状放电高温等离子体,高温等离子体有利于元素中原子或离子发射出特征波长的光子,基于每种元素独特的发射光谱对样品中元素进行定性和定量分析。锆精矿、煤、合金、烟道灰等部分常量和微量含锆物料的通常选用电感耦合等离子体原子发射光谱法。

针对锆精矿中锆测定存在样品难溶解、锆易损失等,方迪等^[37]先采用过氧化钠 700 $^{\circ}\text{C}$ 碱熔,再用硝酸溶解,最后用 ICP-AES 测定的方法,取得了较好的效果,可满足锆精矿中锆含量高至 25% 的快速准确测定。通过 ICP-AES 测定煤中锆含量时发现,硝酸、氢氟酸、磷酸、高氯酸可以对样品完全消解,磷酸介质的体积分数为 3.0% 时,锆的发射强度最大。在 5.0 mg/L 的锆标准溶液中,采用基体元素加入法消除煤中铜、铅、锌、铬、镉、砷、钒等基体元素的干扰。锆的质量浓度在 0.1~50 mg/L 内与其对应的发射强度之间呈线性关系,检出限为 0.100 mg/L ,测定值 RSD 在 1.0%~2.4%^[38]。白烟尘样品用盐酸-硝酸体系溶解,以 10% 的硝酸为测定介质,通过电感耦合等离子体原子发射光谱仪测得样品中锆的含量为 2.005 $\mu\text{g/mL}$,检出限为 0.020 $\mu\text{g/mL}$, $\text{RSD}(n=7)$ 为 1.0%~2.0%,加标回收率为 95.6%~99.2%^[39]。黄金中锆的测定同样可以使用电感耦合等离子体发射光谱法。由于氯化锆会随酸气挥发大量逃逸,导致锆检测结果不准确,而低酸度王水酸气挥发弱,锆损失少,分析结果更加可靠。因此,样品前处理选用 15 mL 王水(1+2)在 150 $^{\circ}\text{C}$ 溶解样品 20 min,该方法的方法 $\text{LOD}=0.0017\%$, $\text{RSD}=1.2639\%$,回收率在 98.5%~104%^[40]。锌原料以硝酸、磷酸、高锰酸钾和氢氟酸进行分解,样品溶液加入盐酸进行蒸

馏,用 7.5%~15% (体积分数) 盐酸吸收逸出的四氯化锆,通过电感耦合等离子体原子发射光谱法测定锆。结果表明,该方法检出限为 0.000 58%,相对标准偏差($\text{RSD}, n=11$) 为 0.41%~2.7%,加标回收率为 95%~104%^[41]。

电感耦合等离子体原子发射光谱法具有高灵敏度,适用于痕量锆分析,样品前处理相对简单。但是容易受到干扰,设备较昂贵。

1.5 电感耦合等离子体质谱法

电感耦合等离子体质谱法是将原子化的原子大部分转化为离子,按照质荷比分离,最终计算各种离子的数目,对元素进行检测。

电感耦合等离子体质谱法中样品前处理的方式对锆量检测结果的影响较大。常用的前处理方法主要有:微波消解、高压罐消解、传统湿法消解、干法消解等。以灵芝为待检测样品,锆量检测结果经单因素方差分析多重比较(LSD 法)可知微波消解与高压消解罐消解的结果差异无统计学意义($P>0.05$),而传统湿法消解、干法消解与高压罐消解、微波消解的结果差异有统计学意义($P<0.05$),微波消解和高压罐消解的测定结果回收率为 79.8%~101%,精密度分别为 13.0%、1.8%,检出限分别为 0.002 5、0.001 6 mg/kg ,微波消解和高压罐消解方法更适用于灵芝的消解^[42]。以微波消解-常压消解为前处理手段,选用紫菜、绿茶、大米、芹菜这四种涵盖水生植物、茶叶、粮食、蔬菜的生物国家一级标准物质进行锆量测量。对酸量及消解时间进行一定优化,锆的检出限为 0.59 ng/g ,测定下限为 2.36 ng/g ,相对误差(RE) 为 3.8%~13.7%,相对标准偏差($\text{RSD}, n=8$) 为 4.5%~11.6%^[43]。铜铅锌矿石中微量锆的测定采用硝酸-磷酸混合酸来消解样品,在盐酸介质中蒸馏分离微量锆,锆的质量浓度在 0~50 $\mu\text{g/L}$ 内线性良好,相关系数为 0.999 5,方法检出限为 0.019 $\mu\text{g/g}$,相对标准偏差($n=7$) 为 4.6%~5.6%,样品加标回收率为 93.0%~102%^[44]。物质中锆量测定都会存在不确定度。食品中锆量测定的不确定度通过现行国家标准来进行评定^[45],分析测定过程不确定度分量并计算合成不确定度和扩展不确定度。测得芹菜和大虾等食品中锆的浓度为 0.018 mg/kg ,测量不确定度主要来源是仪器的不确定度和测量重复性,测量结果合成不确定度 $u=0.00032 \text{ mg/kg}$,扩展不确定度 $U=0.00064 \text{ mg/kg}$ ^[46]。

电感耦合等离子体质谱法具有极高的灵敏度,可实现微量到痕量锆的测定。但前处理步骤较为复

杂,设备昂贵,需要高度专业化的操作。

1.6 滴定法

滴定法是将已知浓度的试剂溶液滴加到待测物质试液中,根据完成化学反应所消耗的试剂量来确定被测元素含量。锗富集物等物料中锗的测定通常采用碘酸钾滴定法。

碘酸钾滴定法一般将高含锗量物料以氢氧化钠熔融,用高锰酸钾及磷酸抑制杂质元素的逸出,在酸性介质中,以次亚磷酸钠还原四价锗为二价,以淀粉为指示剂,用碘酸钾标准溶液滴定^[15,47]。测定铝锗合金中锗的含量时发现,磷酸是一种还原锗的优良介质,5~6 mol/L 磷酸还原酸度较为适宜且次磷酸钠的体积分数应为50%。同时,滴定前溶液最好冷却至10℃以下,避免过量的次亚磷酸钠与碘酸钾标准溶液反应而使结果偏高^[48]。

滴定法操作简单,成本较低,适用于相对简单的样品。但其不足也很明显,精密度相对较低,不适用于微量或痕量锗的测定,容易受到干扰,对试剂纯度要求高。

2 结语

针对物料中锗含量的检测,近年来中国研究者展开了大量的研究,并取得了丰富的研究成果。传统检测方法中,分光光度法和滴定法由于操作简单,检测成本低,在锗含量检测中依旧发挥重要作用,但检测成分复杂的物料时容易受到杂质元素的干扰,仍需与前处理方法结合,进一步消除杂质元素干扰,提高检测灵敏度。原子荧光光谱法、电感耦合等离子体原子发射光谱法、电感耦合等离子体质谱法等仪器分析方法可以检测微量或痕量锗的含量,实现多元素的同时测定,逐渐成为主流的锗含量测定方法。但这类方法前处理步骤复杂,检测成本高,如何进一步简化样品前处理过程还需要不断探索。期望通过本文的综述,检测工作人员可以更快了解不同物料适宜的锗含量检测方法,以及不同锗检测方法的优缺点,方便相关人员对锗检测方法的选择和进行更深入的研究。

参考文献

- [1] 方彬楠,冉黎黎. 镓锗出口管制背后[N]. 北京商报, 2023-07-05(3).
FANG Binnan, RAN Lili. Behind gallium germanium export control[N]. Beijing Business Daily, 2023-07-05(3).
- [2] LEITING S, HAOKAI D, MING L, et al. The states and properties of germanium in sulfuric acid solution[J]. Metals, 2023, 13(5): 852. DOI: 10.3390/met13050852.
- [3] 柴皓茗, 普世坤, 张红潇, 等. 气相色谱法测定高纯四氯化锗中的四氯化硅[J]. 中国无机分析化学, 2023, 13(8): 888-893.
CHAI Haoming, PU Shikun, ZHANG Hongxiao, et al. Determination of silicon tetrafluoride in high purity germanium tetrafluoride by gas chromatography[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2023, 13(8): 888-893.
- [4] DEPUYDT B, THEUWIS A, ROMANDIC I. Germanium: From the first application of Czochralski crystal growth to large diameter dislocation-free wafers[J]. Mater Sci Semicond Process, 2006(9): 437-443.
- [5] 普世坤, 林作亮, 吴王昌, 等. 高纯四氯化锗测试样品的采集和制备方法研究[J]. 中国无机分析化学, 2020, 10(1): 16-19.
PU Shikun, LIN Zuoliang, WU Wangchang, et al. Study on sampling and preparation of high pure germanium tetrachloride test samples [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2020, 10(1): 16-19.
- [6] ZHANG M, GU X X, FU S H, et al. A review of disperse element germanium[J]. Bull Mineral Petrol Geochem, 2003(1): 82-87.
- [7] 任辉, 林中湘, 白维灿, 等. 我国锗矿资源供应现状及可持续发展对策建议[J]. 中国煤炭地质, 2023, 35(5): 1-5.
REN Hui, LIN Zhongxiang, BAI Weican, et al. Current situation of germanium mineral resource supply and suggestions for sustainable development in China[J]. China Coal Geology, 2023, 35(5): 1-5.
- [8] 陈佳岚. 中国管制镓、锗出口各方影响几何? [N]. 中国经营报, 2023-07-10(C01).
CHEN Jialan. How much influence does China have on controlling the export of gallium and germanium? [N]. China Business Daily, 2023-07-10(C01).
- [9] 张旭, 肖祥, 张云彭, 等. 水杨基荧光酮分光光度法测定湿法炼锌净化液中痕量锗[J]. 冶金分析, 2023, 43(2): 86-92.
ZHANG Xu, XIAO Xiang, ZHANG Yunpeng, et al. Determination of trace germanium in zinc hydrometallurgy purification solution using salicyl fluorone spectrophotometry[J]. Metallurgical Analysis, 2023, 43(2): 86-92.
- [10] 温彬宇, 张锦柱. 微量锗分析测定的研究进展[J]. 稀有金属, 2004, 28(2): 414-418.
WEN Binyu, ZHANG Jinzhu. Research progress in the analysis and determination of trace germanium [J].

- Rare Metals, 2004, 28(2): 414-418
- [11] 全国煤炭标准化技术委员会. 煤中锗的测定方法: GB/T 8207—2007[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
National Coal Standardization Technical Committee. Determination of germanium in coal: GB/T 8207—2007[S]. Beijing: China Standard Press, 2008.
- [12] 全国有色金属标准化技术委员会. 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芴酮分光光度法: GB/T 8151. 13—2012[S]. 北京: 中国标准出版社, 2012.
National Non-ferrous Metal Standardization Technical Committee. Methods for chemical analysis of zinc concentrates-part 13: determination of germanium content-hydride generation atomic fluorescence spectroscopy and phenylfluorenone spectroscopy: GB/T 8151. 13—2012[S]. Beijing: China Standard Press, 2012.
- [13] 中华人民共和国卫生部. 食品中锗的测定: GB/T 5009. 151—2003[S]. 北京: 中国标准出版社, 2003.
Ministry of Health of the People's Republic of China. Determination of germanium in foods: GB/T 5009. 151—2003[S]. Beijing: China Standard Press, 2003.
- [14] 中华人民共和国卫生部. 食品包装用聚酯树脂及其成型品中锗的测定: GB/T 5009. 127—2003[S]. 北京: 中国标准出版社, 2003.
Ministry of Health of the People's Republic of China. Determination of germanium in polyester resins and formed products for food packaging: GB/T 5009. 127—2003[S]. Beijing: China Standard Press, 2003.
- [15] 全国有色金属标准化技术委员会. 再生锗原料中锗的测定方法: GB/T 23523—2009[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.
National Non-ferrous Metal Standardization Technical Committee. Determination of germanium in regenerated germanium raw materials: GB/T 23523—2009 [S]. Beijing: China Standard Press, 2009.
- [16] 全国有色金属标准化技术委员会. 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, 2009.
National Non-ferrous Metal Standardization Technical Committee. Methods for chemical analysis of germanium concentrates-part 1: determination of germanium content-potassium iodate titration method: GB/T 23513. 1—2009[S]. Beijing: China Standard Press, 2009.
- [17] 中国核工业总公司. 铀矿地质样品中锗的测定 水杨基荧光酮分光光度法: GB/T 17036—1997[S]. 北京: 中国标准出版社, 1997.
China National Nuclear Corporation. Determination of germanium in uranium geological samples-salicylfluorone spectrometric method: GB/T 17036—1997[S]. Beijing: China Standard Press, 1997.
- [18] 中华人民共和国国土资源部. 铜矿石、铅矿石和锌矿石化学分析方法 第 14 部分: 锗量测定: GB/T 14353. 14—2014[S]. 北京: 中国标准出版社, 2014.
Ministry of Land and Resources of the People's Republic of China. Methods for chemical analysis of copper, lead, and zinc ores-part 14: determination of germanium content: GB/T 14353. 14—2014[S]. Beijing: China Standard Press, 2014.
- [19] 中华人民共和国国土资源部. 钨矿石、钼矿石化学分析方法 第 15 部分: 锗量测定: GB/T 14352. 15—2010[S]. 北京: 中国标准出版社, 2010.
Ministry of Land and Resources of the People's Republic of China. Methods for chemical analysis of tungsten and molybdenum ores-part 15: determination of germanium content: GB/T 14352. 15—2010[S]. Beijing: China Standard Press, 2010.
- [20] 段艳文, 王培根, 王震, 等. 苯芴酮分光光度法测定煤灰中的微量锗[J]. 安徽化工, 2015, 41(6): 86-87, 90.
DUAN Yanwen, WANG Peigen, WANG Zhen, et al. Determination of trace germanium in fly ash by phenylfluorone spectrophotometry[J]. Anhui Chemical Industry, 2015, 41(6): 86-87, 90.
- [21] 邹沫君, 吴丽, 唐诗文, 等. 桑色素荧光分光光度法测定保健饮料中的锗[J]. 饮料工业, 2021, 24(5): 29-33.
ZOU Mojun, WU Li, TANG Shiwen, et al. Determination of germanium in health drinks using mulberry pigment fluorescence spectrophotometry[J]. Beverage Industry, 2021, 24(5): 29-33
- [22] 巩佳第, 段晓婷, 章路, 等. 碰撞池-电感耦合等离子体质谱法测定芝麻中痕量的锗[J]. 中国无机分析化学, 2022, 12(1): 133-138.
GONG Jiadi, DUAN Xiaoting, ZHANG Lu, et al. Determination of trace germanium in sesame by inductively coupled plasma-mass spectrometry with collision cell technology[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2022, 12(1): 133-138.
- [23] 郑静, 吴楠, 杨正明, 等. 分光光度法用于枸杞、当归中锗含量的测定[J]. 上海工程技术大学学报, 2013, 27(3): 230-232.
ZHENG Jing, WU Nan, YANG Zhengming, et al. Determination of germanium content in goji berries and Angelica sinensis by spectrophotometry[J]. Journal of Shanghai University of Engineering and Technology, 2013, 27(3): 230-232
- [24] 郑静, 王佳玲, 张文茜, 等. 分光光度法测定银杏、海参、芦荟中锗含量[J]. 食品研究与开发, 2013, 34(12):

- 68-70.
- ZHENG Jing, WANG Jialing, ZHANG Wenqian, et al. Determination of germanium content in Ginkgo biloba, sea cucumber, and aloe vera by spectrophotometry[J]. Food Research and Development, 2013, 34(12): 68-70.
- [25] 邢银娟, 杨军红, 翟德通, 等. 锗化学分析技术研究进展[J]. 化学分析计量, 2019, 28(6): 125-129.
- XING Yinjuan, YANG Junhong, ZHAI Detong, et al. Progress in chemical analysis technology of germanium[J]. Chemical Analysis Metrology, 2019, 28(6): 125-129.
- [26] 罗道成, 易平贵, 陈安国. 固相分光光度法测定煤矸石中微量锗[J]. 稀有金属, 2003, 27(2): 314-316.
- LUO Daocheng, YI Pinggui, CHEN Anguo. Solid phase spectrophotometric determination of trace germanium in coal gangue[J]. Rare Metals, 2003, 27(2): 314-316.
- [27] 罗道成, 刘俊峰. 流动注射-离子交换分离-二溴邻硝基苯基荧光酮光度法测定煤中锗[J]. 煤炭学报, 2005, 30(4): 511-515.
- LUO Daocheng, LIU Junfeng. Flow injection ion exchange separation dibromo-nitrophenyl fluorone spectrophotometric determination of germanium in coal[J]. Journal of China Coal Society, 2005, 30(4): 511-515.
- [28] 马凤英, 胡兰, 赵玲. 碱熔-氢化物发生原子荧光光谱法测定土壤中的痕量锗[J]. 现代农业科技, 2019(2): 134-135.
- MA Fengying, HU Lan, ZHAO Ling. Determination of trace germanium in soil by alkali melting hydride generation atomic fluorescence spectrometry[J]. Modern Agricultural Science and Technology, 2019(2): 134-135.
- [29] 林建奇. 气化分离-原子荧光光谱法测定锅炉灰中的锗[J]. 理化检验-化学分册, 2020, 56(11): 1212-1215.
- LIN Jianqi. Determination of germanium in boiler ash by gasification separation atomic fluorescence spectrometry[J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2020, 56(11): 1212-1215.
- [30] 葛岭, 韦香连, 曾利娟. 酸对微波消解-氢化物发生原子荧光光谱法测定食品中锗的影响[J]. 分析测试技术与仪器, 2021, 27(1): 30-35.
- GE Ling, WEI Xianglian, ZENG Lijuan. The effect of acid on the determination of germanium in food by microwave digestion hydride generation atomic fluorescence spectrometry[J]. Analysis and Testing Technology and Instruments, 2021, 27(1): 30-35.
- [31] 杨绍康, 刘明. 氢化物发生原子发射光谱法测定硒、锗元素[J]. 中国检验检测, 2023, 31(1): 33-36, 26.
- YANG Shaokang, LIU Ming. Determination of selenium and germanium elements by hydride generation atomic emission spectrometry[J]. China Inspection and Detection, 2023, 31(1): 33-36, 26.
- [32] 高志均. 表面活性剂增敏-火焰原子吸收光谱法测定中草药中微量锗[J]. 延安大学学报(自然科学版), 2010, 29(3): 56-57, 61.
- GAO Zhijun. Determination of trace germanium in Chinese herbal medicine by flame atomic absorption spectrometry with surfactant sensitization[J]. Journal of Yan'an University (Natural Science Edition), 2010, 29(3): 56-57, 61.
- [33] 李茜, 张春芝, 王文军, 等. 原子吸收光谱法检测大蒜制品中微量元素锗[J]. 安徽农业科学, 2015, 43(23): 274-276.
- LI Qian, ZHANG Chunzhi, WANG Wenjun, et al. Determination of trace element germanium in garlic products by atomic absorption spectroscopy[J]. Anhui Agricultural Science, 2015, 43(23): 274-276.
- [34] 高丽红. 石墨炉原子吸收分光光度法直接测定全血中锗[J]. 中国卫生检验杂志, 2012, 22(10): 2308-2309.
- GAO Lihong. Direct determination of germanium in whole blood using graphite furnace atomic absorption spectrophotometry[J]. Chinese Journal of Health Inspection, 2012, 22(10): 2308-2309.
- [35] 高向阳, 高迺竹, 王长青, 等. 微波消解-石墨炉原子吸收法测定小麦中锗的生物吸收比[J]. 食品科学, 2014, 35(8): 249-252.
- GAO Xiangyang, GAO Qiuzhu, WANG Changqing, et al. Determination of germanium bioabsorption ratio in wheat by microwave digestion graphite furnace atomic absorption spectrometry[J]. Food Science, 2014, 35(8): 249-252.
- [36] 徐文军. 微波消解石墨炉原子吸收法测定中草药中痕量锗[J]. 药物分析杂志, 2010, 30(2): 307-309.
- XU Wenjun. Determination of trace germanium in Chinese herbal medicine by microwave digestion graphite furnace atomic absorption spectrometry[J]. Journal of Pharmaceutical Analysis, 2010, 30(2): 307-309.
- [37] 方迪, 苏春风, 孙梦荷. 碱熔-电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)法测定锗精矿中锗的含量[J]. 中国无机分析化学, 2023, 13(8): 869-874.
- FANG Di, SU Chunfeng, SUN Menghe. Determination of germanium in germanium concentrates by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry with alkali fusion[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2023, 13(8): 869-874.
- [38] 魏丽娜, 李明晓, 李红叶, 等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定煤中的锗[J]. 理化检验-化学分册, 2019, 55(10): 1219-1221.
- WEI Li'na, LI Mingxiao, LI Hongye, et al. Determination

- of germanium in coal by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[J]. *Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis)*, 2019, 55(10):1219-1221.
- [39] 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.
- SUN Ke, GE Xiaohan. Simultaneous determination of indium and germanium content in copper smelting white smoke by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[J]. *Green Mining and Metallurgy*, 2023, 39(3):59-62.
- [40] 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.
- FU Yizhen. Determination of germanium in gold by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[J]. *Fujian Analytical Testing*, 2023, 32(2):58-62.
- [41] 陈吉祥,杨树泉,程林. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定再生锌原料中锗[J]. *冶金分析*, 2018, 38(6):43-49.
- CHEN Jixiang, YANG Shuquan, CHENG Lin. Determination of germanium in recycled zinc raw materials by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[J]. *Metallurgical Analysis*, 2018, 38(6):43-49.
- [42] 张金玲,赵晓慧,徐丹先,等. 不同消解方式对电感耦合等离子体质谱法测定灵芝中锗的影响[J]. *中国卫生检验杂志*, 2022, 32(19):2339-2342.
- ZHANG Jinling, ZHAO Xiaohui, XU Danxian, et al. The effect of different digestion methods on the determination of germanium in *Ganoderma lucidum* by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Chinese Journal of Health Inspection*, 2022, 32(19):2339-2342.
- [43] 方晓青,胡伟康,张飞鸽,等. 微波消解-常压消解-电感耦合等离子体质谱法测定植物样中的锗[J]. *资源环境与工程*, 2022, 36(5):713-717.
- FANG Xiaoqing, HU Weikang, ZHANG Feige, et al. Determination of germanium in plant samples by microwave digestion atmospheric pressure digestion inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Resource Environment and Engineering*, 2022, 36(5):713-717.
- [44] 田晓照,贾香,刘红,等. 蒸馏分离-电感耦合等离子体质谱法测定铜铅锌矿石中微量锗[J]. *化学分析计量*, 2020, 29(2):83-86.
- TIAN Xiaozhao, JIA Xiang, LIU Hong, et al. Determination of trace germanium in copper lead zinc ore by distillation separation inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Chemical Analysis and Metrology*, 2020, 29(2):83-86.
- [45] 全国认证认可标准化技术委员会. 测量不确定度评定和表示:GB/T 27418—2017[S]. 北京:中国标准出版社, 2017.
- National Certification and Accreditation Standardization Technical Committee. Guide to the evaluation and expression of uncertainty in measurement: GB/T 27418—2017[S]. Beijing:China Standard Press, 2017.
- [46] 陈晓强,罗贵民. 电感耦合等离子体质谱法测定食品中锗含量及不确定度评定[J]. *广东化工*, 2019, 46(12):148-150, 164.
- CHEN Xiaoqiang, LUO Guimin. Determination of germanium content in food by inductively coupled plasma mass spectrometry and evaluation of uncertainty[J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2019, 46(12):148-150, 164.
- [47] 向德磊,蔡军. 高含量锗物料中锗的滴定法测定[J]. *理化检验-化学分册*, 1999, 35(4):164-165.
- XIANG Delei, CAI Jun. Titrimetric determination of germanium in high content germanium materials[J]. *Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis)*, 1999, 35(4):164-165.
- [48] 鄢国强,范菊芬. 铝锗合金中锗的碘滴定法测定[J]. *理化检验-化学分册*, 1987, 23(6):347, 351.
- YAN Guoqiang, FAN Jufen. Iodometric determination of germanium in aluminum germanium alloys [J]. *Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis)*, 1987, 23(6):347, 351.