

微波消解-碰撞池-电感耦合等离子体 质谱(ICP-MS)法测定芝麻中痕量的锗

巩佳第 段晓婷 章路 孙玉梅 郭利攀 余程凤
(绿城农科检测技术有限公司 杭州 310052)

摘要 建立了微波消解-碰撞池-电感耦合等离子体质谱法测定芝麻中痕量锗元素的测定方法。在线引入内标元素铑(Rh),同时消解液中加入正戊醇(3%)作为增敏剂。结果显示,正戊醇(3%)可使 ^{74}Ge 的上机检测信号强度提高 2.85 倍, ^{74}Ge 校正曲线线性相关系数为 1.000,检出限为 0.056 $\mu\text{g}/\text{kg}$,加标回收率为 92.0%~106%,相对标准偏差(RSD)为 2.6%~4.3%。采用建立的方法测定 7 种国家标准物质,检测结果均在认定值范围内,RSD 为 2.5%~8.8%。方法灵敏度高、准确,可实现批量检测,适用于芝麻中痕量锗的检测。

关键词 碰撞池;电感耦合等离子体质谱法;芝麻;锗;正戊醇

中图分类号:O657.63 TH843 文献标志码:A 文章编号:2095-1035(2022)01-0138-06

Determination of Trace Germanium in Sesame by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry-Collision Cell Technology with Microwave Digestion

GONG Jiadi, DUAN Xiaoting, ZHANG Lu, SUN Yumei, GUO Lipan, YU Chengfeng
(Greentown Agrotech Testing Technology Co., Ltd., Hangzhou, Zhejiang 310052, China)

Abstract In order to accurately and efficiently detect trace germanium (Ge) in sesame, a method of microwave digestion-collision cell-inductively coupled plasma mass spectrometry was established. The internal standard element of rhodium (Rh) was introduced online, and addition of 3% 1-pentanol to the digestion solution were used to enhance the sensitivity. The results indicated; 3% 1-pentanol increased the signal intensity of ^{74}Ge by 2.85 times. The correlation coefficient of germanium correction curve was 1.000. The limit of detection of the method was 0.056 $\mu\text{g}/\text{kg}$, and the spiked recovery rates ranged from 92.0% to 106% with the relative standard deviation (RSD) of 2.6%—4.3%. The certified reference material of germanium was in the range of certified value. This method has high sensitivity, high accuracy and good precision, and is suitable for the determination of germanium element content in sesame.

Keywords collision cell technology; inductively coupled plasma-mass spectrometry; sesame; germanium; 1-pentanol

收稿日期:2021-11-13 修回日期:2021-12-15

基金项目:国家重点研发计划资助项目(2018YFC1602800)

作者简介:巩佳第,女,工程师,主要从事食品、农产品、农业投入品等质量安全分析检测研究。E-mail:jjadig@163.com

* 通信作者:余程凤,女,工程师,主要从事食品、农产品质量安全分析检测研究。E-mail:996373700@qq.com

引用格式:巩佳第,段晓婷,章路,等.微波消解-碰撞池-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)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-Collision Cell Technology with Microwave Digestion[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2022, 12(1): 133-138.

芝麻作为一种油料作物, 具有较高的营养价值。芝麻中富含不饱和脂肪酸和多种植物活性成分, 可预防动脉粥样硬化等心血管疾病。同时, 芝麻富含多种对人体有益的元素, 张京京等^[1]报道显示, 黑芝麻中钾、铁、锌、镁比白芝麻高 25%~65.7%, 而白芝麻中硒的含量比黑芝麻高 34.6%。张珠宝等^[2]报道显示, 有机和常规栽培的黑芝麻中含有丰富的矿质元素, 且均未检出有害重金属 As、Cd 和 Pb。但目前国内外报道的文献中对芝麻中锆的含量少有报道。有研究表明, 锆在许多食物中均有较高的含量^[3], 一方面锆可以提高和改善药用植物的品质, 促进细胞生长^[4-5]; 另一方面有机锆具有一定的抗癌能力、提高免疫力、清除自由基延缓衰老等多种药用功效, 同时毒性较低具有一定的保健功能^[6-8]。

在地球化学调查中, 锆分布广泛, 土壤、水体、植物中锆的含量差异较大, 除检测样品本身差异以外, 不同检测方法的灵敏度也有影响。目前锆的检测技术主要有分光光度法、电化学分析法、离子色谱法、原子荧光分光光度法、原子吸收分光光度法、电感耦合等离子体质谱法等^[9-15]。目前分光光度法文献报道较多, 应用广泛, 但含有荧光酮类等显色的试剂, 前处理过程繁琐, 所用试剂多有毒有害, 不适用于批量检测; 原子荧光分光光度法和原子吸收分光光度法线性范围较窄, 一般只有 1~3 个数量级。而电感耦合等离子体质谱法可同时结合同位素选择、内标校正、碰撞池模式等^[16-17]几种方式消除干扰, 检测灵敏度高, 线性范围宽, 目前已广泛应用于各个领域。同时微波消解的前处理方法相对简单, 可实现批量处理, 提高检测通量。

本文采用微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定芝麻中痕量的锆。考察了碰撞模式和普通模式下, 各干扰因素对锆的影响, 同时在线引入内标元素¹⁰³Rh 以减少基体干扰。基于增敏效应的机制, 有机醇对元素信号强度有增强的特性^[18], 本文考察了不同类型有机醇对锆元素的增敏效应, 增强锆上机检测信号强度, 提高检测灵敏度。并通过国家标准物质以及加标回收的方式验证, 旨在建立微波消解-碰撞池-电感耦合等离子体质谱法测芝麻中痕量的锆元素。同时, 采用本文建立的方法对 20 批次的芝麻中锆的含量进行测定, 分析比较了黑芝麻和白芝麻中锆含量的差异。

1 实验部分

1.1 材料和试剂

硝酸(HNO₃, 优级纯, 上海傲班科技有限公

司), 过氧化氢(H₂O₂, 优级纯, 国药集团化学试剂有限公司), 甲醇、乙醇、正丁醇、正戊醇(分析纯, 上海凌峰化学试剂有限公司), 异丙醇(分析纯, 广州金大化学试剂有限公司), 氩气[Ar, 高纯氩气(>99.999%)], 氦气[He, 高纯氦气(>99.999%)].

锆(Ge)元素标准物质(1 000 mg/L)、调谐液[锂(Li)、钴(Co)、铟(In)、铀(U)、铈(Ce), 1 000 mg/L]、内标元素标准物质铑(Rh) (1 000 mg/L)均为有证标准物质单元素溶液, 除铀购于核工业北京化工冶金研究院外, 其余元素均购于国家有色金属及电子材料分析测试中心。采用硝酸水溶液(1%)逐级稀释标准溶液配制标准工作溶液系列。生物成分分析标准物质-蒜粉 GBW10022 (GSB-13)、玉米 GBW10012 (GSB-3)、河南小麦 GBW10046 (GSB-24)、豆角 GBW10021 (GSB-12)、绿茶 GBW10052 (GSB-30)、猪肝 GBW10051 (GSB-29)、紫菜 GBW10023 (GSB-14)均购于地球物理地球化学勘查研究所。

黑芝麻和白芝麻样品, 随机购于市场。

1.2 仪器和设备

iCAP Q 电感耦合等离子体质谱仪(美国 ThermoFisher 公司); BSA224S 天平(感量为 0.1 mg, 德国赛多利斯公司); ETHOS ONE 密闭微波消解系统(意大利 MILESTONE 公司); EH20B 石墨加热赶酸装置(莱伯泰科科技有限公司); Milli-Q 去离子水发生器(美国 Millipore 公司); DFT-200A 高速粉碎机(温岭市林大机械有限公司)。

1.3 实验方法

样品经高速粉碎机粉碎, 置于聚乙烯塑料样品瓶中, 备用。

称取试样 0.3 g(精确到 0.000 1 g)于聚四氟乙烯罐中, 加入 6.00 mL 硝酸、1.00 mL 过氧化氢, 按表 1 中微波消解仪程序对试样进行消解。待消解结束后冷却至室温, 开盖排气, 将消解罐置于石墨加热赶酸装置上, 于 100 °C 下赶酸至液体剩余 1 滴, 用正戊醇水溶液(3%)将消解试液转移至 25.00 mL 容量瓶中, 定容、混匀备用, 同时做试剂空白实验。按照优化后仪器条件上机检测, 仪器操作条件详见表 2。

表 1 微波消解程序

Table 1 Conditions of microwave digestion system

步骤	功率/W	温度/°C	升温时间/min	保持时间/min
1	1 800	120	5	2
2	1 800	160	5	5
3	1 800	190	5	25

表 2 电感耦合等离子体质谱仪操作条件
Table 2 Working conditions of inductively coupled plasma-mass spectrometer

工作参数	设定值	工作参数	设定值
射频功率/W	1 450	雾化器/雾化室	同心雾化器
雾化器气体流量(Ar) / (L · min ⁻¹)	1.00	采样锥/截取锥	镍锥
冷却气流量(Ar) / (L · min ⁻¹)	14.0	采样深度/mm	5.00
辅助气流量(Ar) / (L · min ⁻¹)	0.80	双电荷形成率 $I_{Ba/Ba^{++}}/\%$	<3.0
碰撞气流量(He) / (mL · min ⁻¹)	3.00	氧化物形成率 $I_{CeO/Ce^{+}}/\%$	<1.9
单点采集时间/ms	60	重复测定次数/次	3

2 结果与分析

2.1 前处理条件选择

目前的研究结果显示,生物样品中绝大多数元素检测的前处理消解中密闭体系消解优于敞口体系消解^[14,19]。由于锆的氯化物在加热过程中易挥发,酸消解体系中应避免使用盐酸、高氯酸^[20]。硝酸的氧化性强,质谱检测时带入的干扰少,前期的研究表明当硝酸用量大于 4 mL 时,生物成分中的元素能够得到较完全的释放。此外,密闭消解体系中,高压密闭消解虽然密闭性好、消解更彻底,但由于消解管壁较厚,赶酸时间长,不利于通量检测。综上,采用 6.00 mL 硝酸、1.00 mL 过氧化氢的混酸体系,微波消解,保证消解效果的同时提高检测效率。

2.2 干扰影响及校正

由于锆具有多个同位素,不同的同位素间丰度差异大、存在的干扰项不同,采用 ICP-MS 法测定锆元素存在同量异位素、氧化物、双电荷和多原子离子等质谱干扰,比如¹⁶O¹H⁵⁵Mn(相对丰度比:99.75%,下同)、³²S⁴⁰Ar(94.64%)、⁵⁶Fe¹⁶O(91.50%)、¹⁴⁴Nd⁺⁺(23.80%)对⁷²Ge 的干扰,¹⁴N⁵⁹Co(99.63%)、¹⁴⁶Nd⁺⁺(17.19%)对⁷³Ge 的干扰,⁵⁸Ni¹⁶O(68.11%)、¹⁴⁸Nd⁺⁺(5.76%)、⁷⁴Se(0.90%)、¹⁴⁸Sm⁺⁺(11.3%)对⁷⁴Ge 的干扰,⁷⁶Se(9.00%)对⁷⁶Ge 的干扰等。此外,还存在以样品基体干扰为主的非质谱干扰。

在优化的仪器条件下,本文比较了标准模式和碰撞模式下 Ge 元素的背景等效浓度,同时考察了⁷⁰Ge、⁷²Ge、⁷³Ge、⁷⁴Ge、⁷⁶Ge 等 5 种同位素在碰撞模式下,不同氦气流量对各同位素信号强度的影响,结果见表 3。结果显示,采用标准模式,氦气流速 0 mL/min,⁷³Ge、⁷⁴Ge 背景等效浓度分别为 8.627、

5.252 ng/L,但是⁷⁰Ge、⁷²Ge、⁷⁶Ge 背景等效浓度较高,不适用于痕量检测。采用碰撞模式,氦气流量为 3.0 mL/min,⁷³Ge、⁷⁴Ge 的背景等效浓度均降至 1.00 ng/L 以下,满足测定要求。由于当氦气流量达到 4.0 mL/min 时,各同位素的信号强度损失严重。综上,为了获得较好的检测灵敏度,本文采用碰撞模式,碰撞气流速设为 3.0 mL/min。

表 3 不同氦气流量下锆同位素
背景等效浓度测定结果

Table 3 Determination results of background equivalent concentration of Germanium isotopes under different helium flow rate / (ng · L⁻¹)

同位素	氦气流量/(mL · min ⁻¹)					
	0.0	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0
⁷⁰ Ge	68.2	486	4 705	2 515	999	435
⁷² Ge	37.1	5.11	2.22	2.30	2.45	1.26
⁷³ Ge	8.63	1.00	1.12	0.825	1.20	1.59
⁷⁴ Ge	5.25	1.27	1.04	0.594	0.848	0.592
⁷⁶ Ge	9 458	4 705	2 515	999	435	130

在优化的仪器条件下,本文采用¹⁰³Rh 作为内标,校正由样品的基体效应引起的干扰。实验结果显示,¹⁰³Rh 元素浓度为 5 μg/L 时的信号强度与浓度为 10.00 μg/L 的锆同位素最大信号强度为同一数量级,实验选用浓度为 5 μg/L 的¹⁰³Rh 溶液作为内标溶液可有效降低基体效应。

2.3 有机醇的类别及浓度对锆元素信号强度的影响

为考察有机醇基体对元素的增敏效应,实验选择甲醇、乙醇、异丙醇、正丁醇、正戊醇等 5 种有机醇,配制浓度含量为 1.00 μg/L 锆标准溶液(均含有体积分数为 1% 的 HNO₃),含有机醇体积分数分别为 0、0.5%、1.0%、1.5%、2.0%、2.5%、3.0%、3.5%、4.0%。含有机醇锆标准溶液测定的信号强度与不含有机醇锆标准溶液的信号强度的比值为有机醇的增敏系数,不同有机醇最大增敏系数见表 4。结果显示,5 种有机醇基体对 5 种锆同位素均有增敏现象,最大增敏系数为 3.00。5 种有机醇随体积分数和有机醇中碳原子数目的增加,对锆的增敏系数也呈增加的趋势。当甲醇、乙醇体积分数为 4.0%,异丙醇、正丁醇、正戊醇体积分数为 3.5%时对锆的增敏系数减少。这与文献报道结果基本一致^[18]。此外,由于过量的有机醇引入会导致炬管和锥上积碳而影响检测,本文选择引入体积分数为 3% 的正戊醇作为增敏剂。

表 4 不同有机醇对锗元素的最大增敏系数

Table 4 Maximum sensitizing coefficient of concentration of organic alcohols to Germanium

有机醇类别	有机醇体积分数/%	^{70}Ge	^{72}Ge	^{73}Ge	^{74}Ge	^{76}Ge
甲醇	3.5	2.23	2.18	2.14	2.14	2.35
乙醇	3.5	2.14	2.10*	2.03	2.15	2.21
异丙醇	3.0	2.39	2.18	2.21	2.29	2.27
正丁醇	3.0	2.47	2.83	2.57	2.46	2.12
正戊醇	3.0	3.00	2.76	2.75	2.85	2.41

注: * 有机醇体积分数 3%

2.4 标准曲线及检出限

在优化的仪器条件下,按实验方法处理样品和

表 5 线性相关参数及检出限

Table 5 Linear parameters and detection limits

同位素	线性范围/(ng · L ⁻¹)	线性方程	线性相关系数 r	方法检出限/(μg · kg ⁻¹)
^{70}Ge	5.00~1 000	$y=6.4880x+16317.4126$	0.991 7	14.0
^{72}Ge	5.00~1 000	$y=11.7885x+88.7808$	0.999 8	1.29
^{73}Ge	5.00~1 000	$y=3.4800x+4.1582$	0.999 7	0.201
^{74}Ge	5.00~1 000	$y=17.7792x+16.7943$	1.000	0.056
^{76}Ge	5.00~1 000	$y=5.6477x+5643.3072$	0.998 2	9.45

2.5 方法精密度和准确度实验

采用本文建立的方法,通过对蒜粉 GBW10022 (GSB-13)、玉米 GBW10012 (GSB-3)、河南小麦 GBW10046 (GSB-24)、豆角 GBW10021 (GSB-12)、绿茶 GBW10052 (GSB-30)、猪肝 GBW10051 (GSB-29)、紫菜 GBW10023 (GSB-14) 等 7 种国家标准物质中锗含量的 6 次平行测定来验证方法的准确性和精密度。结果见表 6,本方法测定国家标准物质中只有 ^{74}Ge 的测定值均在认定值范围内, RSD 为 2.5%~8.8%。除河南小麦中 ^{73}Ge 以外,其他标准物质中 ^{72}Ge 和 ^{73}Ge 均高于认定值,高出认定值的 2.6~16.5 倍。可能是由于 ^{72}Ge 同位素丰度比(27.40%)与 $^{144}\text{Nd}^{2+}$ (23.80%)同位素丰度比相当,而几种标准物质中 Nd、Sm 的含量是 Ge 的 3~22 倍,检测时受到 $^{144}\text{Nd}^{2+}$ 、 $^{144}\text{Sm}^{2+}$ 的干扰较为严重。 ^{73}Ge 的同位素丰度比只有 7.8%,检测灵敏度较低,同时受质谱干扰较大,有报道显示,Nd、Fe 对 ^{72}Ge 和 ^{73}Ge 的干扰明显^[14]。综上,选择 ^{74}Ge 同位素作为目标测试同位素,方法精密度好、准确性高,能够满足芝麻中痕量锗元素含量测定的检测要求。

2.6 加标回收实验

为了进一步考察所建方法的准确度,分别对黑芝麻和白芝麻进行低、中、高 3 个浓度水平的加标回收实验,每个加标实验重复测定 6 次并计算相对标

试剂空白,连续测定试剂空白溶液 11 次,以 11 次空白值标准偏差 3 倍(3s)计算检出限。由表 5 可知, ^{72}Ge 、 ^{73}Ge 、 ^{74}Ge 等 3 种锗同位素的检出限分别为 1.29、0.201、0.056 μg/kg,线性范围 5.00~1 000 ng/L, ^{72}Ge 、 ^{73}Ge 、 ^{74}Ge 线性相关系数 0.999 7~1.000,满足相关检测要求。而 ^{70}Ge 和 ^{76}Ge 线性相关系数不足 0.999,检出限较高,由于大部分食品中锗含量较低, ^{70}Ge 和 ^{76}Ge 两种同位素不适用于食品中锗痕量检测的需求。

准偏差,结果见表 7。结果表明,加标回收率范围在 92.0%~106%, RSD 为 2.6%~4.3%,表明所建立的方法精密度和准确度较好,满足分析检测要求。

表 6 标准物质测定结果

Table 6 Determination results of standard materials($n=6$)

标准物质	同位素	认定值/ (μg · kg ⁻¹)	测定值/ (μg · kg ⁻¹)	RSD / %
蒜粉 GBW10022(GSB-13)	^{72}Ge	12	107	3.2
	^{73}Ge		30.8	1.6
	^{74}Ge		20.0	3.3
河南小麦 GBW10046(GSB-24)	^{72}Ge	1.6±0.4	4.61	7.1
	^{73}Ge		1.27	13.4
	^{74}Ge		1.47	8.8
豆角 GBW10021(GSB-12)	^{72}Ge	14±2	174	8.2
	^{73}Ge		39.8	7.0
	^{74}Ge		13.5	2.5
玉米 GBW10012(GSB-3)	^{72}Ge	1	10.6	8.5
	^{73}Ge		3.29	10.1
	^{74}Ge		0.928	6.6
绿茶 GBW10052(GSB-30)	^{72}Ge	15±5	171	3.2
	^{73}Ge		58.2	4.1
	^{74}Ge		14.6	5.3
猪肝 GBW10051(GSB-29)	^{72}Ge	12	225	3.3
	^{73}Ge		33.1	7.0
	^{74}Ge		15.4	5.8
紫菜 GBW10023(GSB-14)	^{72}Ge	52±14	860	2.7
	^{73}Ge		350	1.6
	^{74}Ge		46.0	4.9

表 7 加标回收实验结果
Table 7 Experimental results of recovery test($n=6$)

样品	本底值/ ($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	添加浓度/ ($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	回收率/ %	RSD/ %
白芝麻	2.44	0.50	92.0	3.7
		2.00	104	3.9
		10.00	99.0	4.3
黑芝麻	1.01	0.50	106	2.6
		2.00	92.2	2.8
		10.00	97.1	3.7

2.7 实际样品检测

随机采购市场中售卖 20 批次的芝麻样品,根据芝麻籽粒颜色分为黑芝麻、白芝麻、黄芝麻、杂色芝麻。采用建立的方法对芝麻中的锗元素含量进行检测,每个试样重复测定 3 次,结果见表 8。结果显示,整体上,芝麻样品中锗含量较低,最高值为黑芝麻-5,仅有 $11.0 \mu\text{g}/\text{kg}$ 。各颜色芝麻籽粒中的锗元素含量平均值分别为白芝麻 $3.96 \mu\text{g}/\text{kg}$ 、黑芝麻 $4.13 \mu\text{g}/\text{kg}$ 、黄芝麻 $3.10 \mu\text{g}/\text{kg}$ 、杂色芝麻 $3.99 \mu\text{g}/\text{kg}$ 。各颜色芝麻籽粒中的锗元素含量差异不明显。

表 8 市售芝麻样品中的锗元素检测结果
Table 8 Test results of germanium content
of sesame in the market($n=3$)

样品名称	测定值/ ($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	RSD/ %	样品名称	测定值/ ($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	RSD/ %
白芝麻-1	4.39	4.0	黑芝麻-1	3.66	5.3
白芝麻-2	1.84	2.6	黑芝麻-2	1.09	7.2
白芝麻-3	3.17	3.0	黑芝麻-3	3.84	1.1
白芝麻-4	0.830	4.2	黑芝麻-4	11.0	0.4
白芝麻-5	9.55	4.2	黑芝麻-5	1.02	3.9
黄芝麻-1	1.56	5.5	杂色芝麻-1	5.89	1.6
黄芝麻-2	3.40	2.2	杂色芝麻-2	3.59	2.7
黄芝麻-3	4.02	3.5	杂色芝麻-3	3.50	1.6
黄芝麻-4	2.55	5.7	杂色芝麻-4	1.21	5.6
黄芝麻-5	3.99	5.3	杂色芝麻-5	5.75	2.2

3 结论

建立了微波消解-碰撞池-ICP-MS 测定芝麻中锗元素含量的方法。通过比较碰撞模式和标准模式下锗同位素信号强度和背景等效浓度,确定氦气流量为 $3.0 \text{ mL}/\text{min}$,碰撞模式可以去除大分子的多原子离子干扰,降低质谱干扰。通过在线引入 $5.0 \mu\text{g}/\text{L}$ 的 ^{103}Rh 作为内标,降低非质谱的干扰。由于食品中锗含量较低,采用体积分数为 3% 的正戊醇作为增敏剂可增加 ^{74}Ge 的信号强度 2.85 倍,提高检测灵敏度。对不同种类的生物成分国家标准物质测定锗元素,测定结果与标准认定值吻合。本方法检出限

低、精密度高、准确性好,能够满足芝麻中痕量锗元素含量的高通量检测需求。此外,方法同样适用于食品、农产品等痕量锗元素的测定。

参考文献

[1] 张京京,何萍. 高压罐消解 ICP-AES 法测定黑芝麻和白芝麻中多种微量元素[J]. 粮食与油脂,2018,31(3): 82-84.
ZHANG Jingjing, HE Ping. Analysis of trace elements in black sesame and white sesame by ICP-AES with high pressure tank digestion[J]. Cereals & Oils, 2018, 31(3): 82-84.
[2] 张珠宝,焦泽鹏,李焕勇,等. 有机和常规栽培的黑芝麻中矿质元素的比较[J]. 化学与生物工程,2014,31(5): 72-74.
ZHANG Zhubao, LI Zepeng, LI Huanyong, et al. Comparison of mineral elements in organic and traditional black sesame[J]. Chemistry & Bioengineering, 2014, 31(5): 72-74.
[3] 姬艳艳,许光,姚振,等. 锗的研究进展及开发前景[J]. 中国矿业,2016,25(增刊 1): 22-24.
JI Bingyan, XU Guang, YAO Zhen, et al. The advancement and development prospect of germanium [J]. China Mining Magazine, 2016, 25(S1): 22-24.
[4] 刘艳,侯龙鱼,赵广亮,等. 锗对植物影响的研究进展[J]. 中国生态农业学报,2015,23(8): 931-937.
LIU Yan, HOU Longyu, ZHAO Guangliang, et al. Advances in research on effects of Germanium on plants[J]. Chinese Journal of Eco-Agriculture, 2015, 23(8): 931-937.
[5] 齐小芳,程智慧. 植物对锗的吸收利用及其生理功能研究进展[J]. 中国蔬菜,2020,1(8): 14-18.
QI Xiaofang, CHENG Zhihui. Research progress on absorption and utilization of germanium (Ge) and its physiological function in plant[J]. China Vegetables, 2020, 1(8): 14-18.
[6] 孔涛,曲韵笙,朱连勤. 微量元素锗的生物学功能[J]. 微量元素与健康研究,2007,24(1): 59-60.
KONG Tao, QU Yunsheng, ZHU Lianqin. Biological function of trace element germanium [J]. Studies of Trace Elements and Health, 2007, 24(1): 59-60.
[7] 翟巍,郑赛飞,王素红,等. 芦丁锗的抗氧化能力观察[J]. 郑州大学学报:医学版,2013,48(1): 115-117.
ZHAI Wei, ZHENG Saifei, WANG Suhong, et al. Antioxidant activity of rutin-Ge (IV) complex [J]. Journal of Zhengzhou University (Medical Sciences), 2013, 48(1): 115-117.
[8] 包文东,普世坤,李长林,等. 有机锗化合物在医药保健

- 及食品领域的应用及研究进展[J]. 云南化工, 2020, 47(7):1-4,6.
- BAO Wendong, PU Shikun, LI Changlin, et al. Application and research progress of organic Ge compounds in medical care and food[J]. Yunnan Chemical Technology, 2020, 47(7):1-4,6.
- [9] 高晓燕. 锗化学分析的研究近况[J]. 广东化工, 2017, 44(2):79-80.
- GAO Xiaoyan. Recent research on chemical analysis of germanium[J]. Guangdong Chemical Industry, 2017, 44(2):79-80.
- [10] 修凤凤, 樊勇, 李俊雨. 氢化物发生-原子荧光光谱法测定地球化学样品中的锗[J]. 中国无机分析化学, 2017, 7(2):31-33.
- XIU Fengfeng, FAN Yong, LI Junyu. Determination of trace germanium in geochemical samples by hydride generation-atomic fluorescence spectrometry[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2017, 7(2):31-33.
- [11] 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. Atomic absorption spectrum method to detect trace elements germanium in garlic products[J]. Journal of Anhui Agricultural Sciences, 2015, 43(23):274-276.
- [12] 蒋红进. 石墨炉原子吸收光谱法测定有机锗饮品中锗[J]. 理化检验:化学分册, 2002, 38(9):462-463.
- JIANG Hongjin. GF-AAS Determination of germanium in organo-germanium oral liquor[J]. Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis, 2002, 38(9):462-463.
- [13] 龚琦, 李向欣, 韦小玲, 等. 苯基荧光酮沉淀捕集-GFAAS测定痕量镓、锗、钼和铟[J]. 光谱学与光谱分析, 2006, 26(6):1162-1166.
- GONG Qi, LI Xiangxin, WEI Xiaoling, et al. Precipitation trapping with phenylfluorone and determination of trace gallium, germanium, molybdenum and indium by GFAAS[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2006, 26(6):1162-1166.
- [14] 巩海娟, 谢芸欣, 王佳丽, 等. 高通量密闭微波消解-ICP-MS测定食品中的锗含量[J]. 食品研究与开发, 2019, 40(15):160-164.
- GONG Haijuan, XIE Yunxin, WANG Jiali, et al. Determination of germanium in food by high throughput closed microwave digestion-inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Food Research and Development, 2019, 40(15):160-164.
- [15] 苏春风. 电感耦合等离子体发射光谱法测定锗精矿中锗量[J]. 中国无机分析化学, 2020, 10(4):51-55.
- SU Chunfeng. Determination of germanium content in germanium concentrate by inductively coupled plasma optical emission spectrometry[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2020, 10(4):51-55.
- [16] 于趁, 姚春毅, 马育松, 等. 碰撞池反应-电感耦合等离子体质谱法分析出口食品营养强化剂中的 26 种元素[J]. 中国无机分析化学, 2020, 10(3):71-79.
- YU Chen, YAO Chunyi, MA Yusong, et al. Analysis of twenty-six elements in the export of nutrition fortifier by collision cell reaction-inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2020, 10(3):71-79.
- [17] 巩海娟, 王玉, 韩健, 等. 一体化碰撞反应(iCRC)-电感耦合等离子体质谱法测定地质样品中痕量稀土元素[J]. 中国无机分析化学, 2020, 10(2):42-47.
- GONG Haijuan, WANG Yu, HAN Jian, et al. Determination of trace rare earth elements in geological samples by integrated collision reaction(iCRC)-inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2020, 10(2):42-47.
- [18] 聂西度, 何晓梅, 谢华林, 等. 乙二酸基体对元素 ICP-MS 行为的影响[J]. 武汉理工大学学报, 2006, 28(11):76-78.
- NIE Xidu, HE Xiaomei, XIE Hualin, et al. The effects different concentration of oxalic acid matrix by ICP-MS[J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2006, 28(11):76-78.
- [19] 加丽森. 依曼哈孜, 朱丽琴. ICP-MS 测定农产品样品中 6 种痕量元素[J]. 中国无机分析化学, 2021, 11(2):4-8.
- JIALISEN. Yimanhazi, ZHU Liqin. Determination of six trace elements in plant samples by ICP-MS[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2021, 11(2):4-8.
- [20] 杨玮玮. ICP-MS 的 KED 模式测定磷酸加王水复溶土壤样品中的二十种金属元素[J]. 中国无机分析化学, 2021, 11(5):81-85.
- YANG Weiwei. The KED model of ICP-MS was used to determine 20 metal elements in the soil sample repeatedly dissolved by phosphoric acid and aqua regia[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2021, 11(5):81-85.