昆明学院学报　2020，42（3）：42～45　ISSN 1674－5639　CN 53－1211/G4
Journal of Kunming University

氢化发生－原子荧光光谱法测定云南临沧茶园土壤中锗的含量

杨婉秋[1]，肖　涵[1]，李　烨[2*]
（1. 昆明学院 化学化工学院，云南 昆明 650214；2. 国家地质实验测试中心，北京 100037）

摘要：采用 HNO_3-HF-H_2SO_4-H_3PO_4 敞开酸溶样品消解，氢化物发生－原子荧光法对云南临沧茶产区 6 块代表性茶园土壤中锗含量进行检测．结果表明，临沧茶产区茶园土壤中锗含量差异较大，锗含量最高的博尚茶园是最低的腊东茶园的 3.84 倍，其中 3 块茶园土壤中锗含量达到了富锗土壤标准（1.5 mg/kg）．该方法检出限为 0.187 μg/L，*RSD* 为 1.30%，加标回收率在 96.69%～103.40% 之间．测定结果用微波消解－电感耦合等离子体质谱法进行验证，验证结果显示两种方法测定结果无显著差异，表明 HG-AFS 法适用于茶园土壤中锗含量的分析．

关键词：锗；茶园土壤；云南临沧；氢化物发生－原子荧光光谱法
中图分类号：O657.31　**文献标识码：**A　**文章编号：**1674－5639（2020）03－0042－04
DOI：10.14091/j.cnki.kmxyxb.2020.03.009

Determination of Germanium in Soil of Tea Garden in Yunnan Lincang by Hydride Generation-Atom Fluorescence Spectrometry

YANG Wanqiu[1]，XIAO Han[1]，LI Ye[2*]
（1. College of Chemistry and Chemical Engineering，Kunming University，Kunming，Yunnan，China　650214；
2. National Research Center for Geoanalysis，Beijing，China　100037）

Abstract：The concentration of Germanium（Ge）in soil of six representative tea gardens in Yunnan Lincang is detected by hydride generation-atomic fluorescence spectrometry（HG-AFS）digested by HNO_3-HF-H_2SO_4-H_3PO_4. The results showed that there was significant difference of the content of Ge between the six tea garden soils. Boshang tea garden with the highest concentration of Ge is 3.84 times of that in Ladong tea garden which has the lowest concentration. Three of them met the Ge-enriched soil standard（1.5 mg/kg）. The detection limit of the method is 0.187 μg/L; the relative standard deviation（*RSD*）is 1.30%，and the recovery rate is between 96.69%—103.40%. This method is verified by microwave digestion-inductively coupled plasma mass spectrometry（ICP-MS），and the verification result showed no significant difference between the two methods，which shows the HG-AFS method is suitable means for determination of Ge.

Key words：Germanium（Ge）；soil of tea garden；Yunnan Lincang；hydride generation-atom fluorescence spectrometry（HG-AFS）

锗（Ge）是一种典型的稀散元素，与硅具有相似的原子结构及性质，具有亲石性、亲铁性、亲硫性以及亲有机性[1]，在地壳中的含量约为 1.3～1.6 mg/kg．因锗具有良好的半导体性质，且在治疗骨质疏松、提高人体免疫能力、抗菌、抗癌等方面有突出表现[2]，目前广泛应用于信息通讯、电子器件、新材料、航空航天测控、医疗等领域，是通讯设备、新能源开发利用的基础原料，在新材

收稿日期：2020－05－06
基金项目：国家自然科学基金资助项目（31960057）；云南省高校食品安全检测技术重点实验室建设项目．
作者简介：杨婉秋（1980—），女，云南石林人，教授，博士，主要从事分析检验研究．
*通讯作者：李烨（1974—），女，内蒙古商都人，教授级高级工程师，博士，主要从事分析检测方面的研究，E-mail：liye601@126.com.

料、新能源、高端设备制造等战略性新兴产业发展中具有重要地位[3]，2018 年美国政府将其列入了 35 种关键矿产清单[4].

锗的测定方法很多，如分光光度法（UV-Vis）、原子吸收光谱法（AAS）、电感耦合等离子体质谱法（ICP-MS）、原子荧光光谱法（AFS）等. 其中，分光光度法和原子吸收光谱法灵敏度低，检出限较高，较少用于测定样品中微量或痕量锗. 随着 ICP-MS 分析手段的兴起，土壤及植物样品中锗的分析大都采用该方法[5]，然而该方法设备昂贵，成本偏高. 与其他方法相比，氢化物发生－原子荧光光谱法（HG-AFS）灵敏度高、选择性好、检出限低，且操作简便、使用成本低，目前被广泛应用于微量甚至痕量锗的分析，如朱传翔等[6]、杨潇等[7]运用 HG-AFS 法对长白山人参、紫薯等食品中痕量锗进行了分析，董亚妮等[8]、何海洋等[9]、吕鑫磊[10]、马凤英等[11]、钟鸣[12]分别对铜铅锌矿、稀土矿、煤、土壤等岩矿中微量锗进行了分析，在分析不同性质样品时，实验条件差异较大[6－14]，需根据样品特征、处理方式以及仪器型号对仪器工作参数、载流酸度和还原剂浓度等实验条件进行优化.

云南省临沧市是滇西茶叶的主要产区，该区域处于“滇西临沧富锗煤成矿带”，是我国重要的富锗褐煤矿区[3]，有大量的富锗土壤，但目前尚无针对该区域茶园土壤中锗含量分布状况调查的相关报道. 为了解云南省临沧市茶产区茶园土壤中锗的赋存情况，本文选取云南省临沧茶产区 6 块具有代表性的茶园为研究对象，建立了以敞开酸溶样品消解－氢化物发生－原子荧光光谱法测定茶园土壤中锗含量的方法，为茶园土壤样品中锗含量的分析提供了一种快速、准确的测定方法.

1　材料与方法

1.1　样品采集与制备

茶园土壤样品采集自云南省临沧市茶产区的忙畔茶园（MP）、腊东茶园（LD）、爱华茶园（AH）、章驮茶园（ZD）、博尚茶园（BS）和勐托茶园（MT）. 每块茶园按 5 点“梅花”取样法，取茶园东、西、南、北和中 5 个区域内深度为 10～20 cm 的土壤，混匀后去除杂物（石子、动植物残体等），自然风干，研碎，过 100 目筛，备用.

1.2　仪器与试剂

氢化发生－原子荧光光度仪为 AFS-8220（北京吉天有限公司）.

锗标准溶液为 1 000 μg/mL（GSB04-1728-2004，国家标准物质中心）；硫酸（GR）、磷酸（GR）、硝酸（GR）、氢氟酸（AR）、氢氧化钠（GR）、硼氢化钾（GR）等试剂均购自国药有限公司；实验用水均使用超纯水（由 Milli-Q 纯水仪制备）.

1.3　敞开酸溶样品消解

准确称取 0.200 g 土壤样品，置于聚四氟乙烯坩埚中，以少量水浸润后，加入硝酸 10 mL，氢氟酸 5 mL，加盖浸泡过夜，置于电热板上加热，至冒大量白烟，加入 5 mL 硝酸，3 mL 硫酸（1＋1），继续加热至溶液剩余约 1 mL，冷却，加入磷酸 2 mL，转移定容至 25 mL，每件样品平行 3 份，同法制备样品空白溶液.

1.4　标准系列溶液的配制

以磷酸溶液（体积分数 10%）为溶剂，将锗标准溶液（1 000 μg/mL）稀释为 1 000 μg/L 的锗标准储备液，备用. 分别准确移取锗标准储备液 0.0，0.1，0.3，0.5，1.0，3.0，5.0 mL 于 100 mL 容量瓶中，用体积分数为 10% 磷酸定容至刻度，配制成标准系列工作溶液（锗质量浓度分别为：0.0，1.0，3.0，5.0，10.0，30.0，50.0 μg/L）.

2　结果与讨论

2.1　实验条件优化

前期预实验用 10 μg/L 的标准溶液分别对仪器原子化器高度、灯电流、负高压、屏蔽气流量、载气流量等仪器条件进行优化，最优仪器参数列于表 1 之中.

表 1　原子荧光光谱仪的最佳工作条件

原子化器高度/mm	灯电流/mA	负高压/V	屏蔽气流量/（mL·min^{-1}）	载气流量/（mL·min^{-1}）
8	140	275	900	300

仪器条件优化实验表明，原子化器高度对荧光强度值有明显影响，原子化器高度处于 7～13 mm 间均能检出锗元素荧光信号，当高度为 8 mm 时，荧光强度值最大；灯电流强弱显著影响稳定性，当

灯电流为 140 mA，预热 30 min，信号稳定性好，漂移值小；负高压对信号灵敏度影响明显，负高压增大仪器灵敏度随之增强，当超过 300 V 时，仪器信噪比有所下降，综合考虑实验灵敏度和稳定性，选择负高压为 275 V 作为仪器条件. 载气流量过高、过低均会降低荧光强度值，当载气流量为 300 mL/min、屏蔽气流量为 900 mL/min 时信号响应值最佳.

此外，当还原剂（硼氢化钾）质量浓度低于 30 g/L 时，荧光强度值随硼氢化钾质量浓度增加而增加，到达 30 g/L 后，荧光强度值趋于稳定，不再随还原剂质量浓度变化而变化；载流：磷酸体积分数达到 15%，检测灵敏度较高，且稳定性好.

2.2 方法的线性范围、检出限和精密度

采用最优工作参数对锗标准系列溶液进行测定，并绘制标准曲线（图 1）. 在 0 ~ 50 μg/L 质量浓度范围内，锗质量浓度与对应的荧光强度具有较好的线性关系，线性回归方程为：$y = 8.814\,6x + 0.391\,4$，相关系数（R^2）为 0.999 8.

在仪器最优工作条件下，对空白样品进行 11 次平行测定（表 2），以 3 倍标准偏差（*SD*）除以标准曲线斜率（$3s/k$）对方法的检出限进行测定.

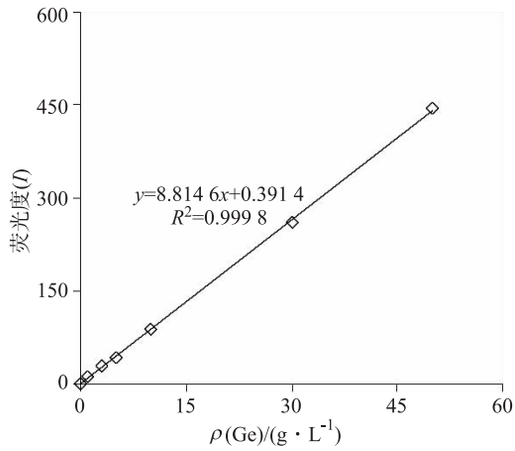

图1 锗标准系列工作曲线

表 2 检出限检测结果

序号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
荧光强度（*I*）	233.62	232.92	233.81	233.71	234.54	233.85	233.78	232.93	233.64	234.72	233.97

计算结果表明，该方法的检出限为 0.187 μg/L. 该检出限低于钟鸣[12]、华磊等[13]的研究报道.

本研究对质量浓度为 10 μg/L 的锗标准溶液连续测定 11 次，以荧光强度值计算本方法的相对标准偏差（*RSD*）. 根据实验结果，以扣除空白值的荧光强度进行计算，得 *RSD* 为 1.30%，满足土壤样品中锗含量测定的要求.

2.3 加标回收率

本研究采用优化后的实验方法对章驮茶园土壤（ZD）样品进行加标回收实验，土壤样品中锗含量、锗的加入量及加入前后的测定结果汇总与表 3 之中.

表 3 加标回收率实验结果

本底值/（mg · kg^{-1}）	加标量/（mg · kg^{-1}）	测得值/（mg · kg^{-1}）	回收率/%
	0.50	1.44 ± 0.01	103.40
0.92	1.00	1.89 ± 0.04	96.69
	2.00	2.93 ± 0.04	100.30

加标回收结果表明，本方法的加标回收率在 96.69% ~ 103.40% 之间，相对平均偏差分别为 0.67%，2.26% 和 1.33%，表明该方法可满足土壤样品中锗含量测定的要求.

2.4 方法验证

本研究采用成熟的分析方法（微波消解 - 电感耦合等离子体质谱法）[15]对优化后方法的测定结果进行方法验证，两种方法对 6 块茶园土壤样品的测定结果列于表 4 之中.

表 4 两种方法测定结果的对比

样品编号	方法及锗的测定结果/（mg · kg^{-1}）	
	HG-AFS	ICP-MS
MT	1.98 ± 0.06	1.98
AH	0.86 ± 0.01	0.88
MP	1.98 ± 0.05	2.03
BS	2.88 ± 0.05	2.98
LD	0.75 ± 0.06	0.69
ZD	0.92 ± 0.07	1.00

测定结果表明，以敞开酸溶 - 氢化物发生 - 原子荧光光谱法检测所得 6 块茶园土壤平均锗含量为

1.56 mg/kg，不同茶园土壤中锗含量差异较大，含量最高的博尚茶园（2.88 mg/kg）是最低的腊东茶园（0.75 mg/kg）的 3.84 倍，其中有 3 块茶园土壤达到了富锗土壤标准（1.5 mg/kg），分别是勐托茶园、忙畔茶园和博尚茶园．各茶园土壤样品中锗含量检测结果相对标准偏差（*RSD*）为 1.68% ~ 8.62%，精密度较高，所得检测结果可信．

将 HG-AFS 与微波消解－ICP-MS 检测所得结果进行方差分析，以最小显著性差异法（LSD）和方差同质性检验方法进行方差分析．结果表明，两组数据无统计学意义（Levene 方差齐性检验统计量的值为 0.08，显著性为 0.930 > 0.05），说明敞开酸溶－氢化物发生－原子荧光光谱法能满足茶园土壤样品中锗含量测定的需要．

3　结论

本研究建立了一种以 HNO_3-HF-H_2SO_4-H_3PO_4 敞开酸溶消解样品，氢化物发生－原子荧光光谱法测定茶园土壤中锗含量的方法，该方法检出限低（0.187 μg/L），精密度高（*RSD*，1.30%），回收率在 96.69% ~ 103.40% 之间，线性范围宽（0 ~ 50 μg/L）．所测 6 块茶园土壤中锗含量差异较大，其中 3 块茶园土壤达到了富锗土壤标准（1.5 mg/kg）．以微波消解－ICP-MS 法对 HG-AFS 法检测结果进行验证，两组数据无统计学意义，说明敞开酸溶样品消解，HG-AFS 法适用于茶园土壤中锗含量的分析．

［参考文献］

［1］ZHENG J F，YANG L H，DENG Y C，et al. A review of public and environmental consequences of organic germanium［J］. Critical Reviews in Environmental Science and Technology，2019，50（13）：1384－1409.

［2］WICHE O，SZÉKELY B，MOSCHNER C，et al. Germanium in the soil-plant system-a review［J］. Environmental Science and Pollution Research，2018，25：31938－31956.

［3］张苏江，季根源，王楠，等．中国锗矿资源现状及其可持续发展对策研究［J］．矿产保护与利用，2017（2）：6－12.

［4］赵汀，王登红，刘超，等．中国锗矿成矿规律与开发利用现状［J］．地质学报，2019，93（6）：1245－1251.

［5］KAISER S，WAGNER S，MOSCHNER C，et al. Accumulation of germanium（Ge）in plant tissues of grasses is not solely driven by its incorporation in phytoliths［J］. Biogeochemistry，2020，148：49－68.

［6］朱传翔，白龙律，吴丽花，等．氢化物原子荧光光谱法对长白山人参锗含量的测定［J］．现代食品，2019（19）：149－151.

［7］杨潇，芮光伟，徐和．微波消解－氢化物发生原子荧光法同时测定紫薯中的硒和锗［J］．食品科技，2012，37（12）：291－294.

［8］董亚妮，田萍，熊英，等．氢化物发生－原子荧光光谱法测定铜铅锌矿石中的微量锗［J］．岩矿测试，2010，29（4）：395－398.

［9］何海洋，曲少鹏，黄钢，等．氢化物发生－原子荧光光谱法测定稀土矿石中的锗［J］．稀土，2019，40（2）：113－119.

［10］吕鑫磊．氢化物发生－原子荧光光谱法测定煤中锗含量的不确定度评定［J］．煤炭技术，2016，35（7）：305－307.

［11］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.

［12］钟鸣．原子荧光光谱法分析测定土壤样品中的锗［J］．云南化工，2018，45（6）：103－104.

［13］华磊，施白旎，谭飞，等．原子荧光光谱法测定土壤样品中的锗［J］．世界有色金属，2016（16）：145－146.

［14］任小蓉，巩林，马红琼，等．氢化物发生－原子荧光法测定茶叶中的痕量锗［J］．广东微量元素科学，2008，15（11）：40－44.

［15］杨婉秋，王畅，肖涵．云南凤庆茶园土壤中重金属元素的形态分布特征［J］．昆明学院学报，2019，41（3）：52－55.