

文章编号: 0254 - 5357(2008)01 - 0055 - 05

## 氢化物发生及其在分析检测领域的应用

郑大中, 郑若锋\*, 王惠萍

(成都综合岩矿测试中心, 四川 成都 610081)

**摘要:** 论述了氢化物发生的条件和普遍性及其在分析检测领域的应用, 这些领域包括试样分解, 分离富集, 容量分析、比色分析、原子荧光光谱、原子吸收光谱、电感耦合等离子体原子发射光谱、电感耦合等离子体质谱等分析测试技术。

**关键词:** 氢化物发生; 分析检测; 应用; 综述

**中图分类号:** O6 - 339

**文献标识码:** B

## Hydride Generation and Its Application in Analysis and Detection Field

ZHENG Da-zhong, ZHENG Ruo-feng\*, WANG Hui-ping

(Chengdu Analytical & Testing Center for Minerals and Rocks, Chengdu 610081, China)

**Abstract:** The conditions and universal properties of hydride generation and its application in analysis and detection field are discussed in this paper. The discussion includes the sample decomposition, separation and enrichment for hydride generation elements and the application of hydride generation technique in volumetric analysis, colorimetric analysis, atomic fluorescence spectrometric analysis, atomic absorption spectrometric analysis, inductively coupled plasma-atomic emission spectrometric analysis and inductively coupled plasma-mass spectrometric analysis.

**Key words:** hydride generation; analysis and detection; application; review

### 1 氢化物发生的条件和普遍性

在一定温度、压力的强还原富氢环境中, 许多单质、合金、离子、化合物均能形成氢化物<sup>[1]</sup>, 即氢化物发生。

氢与单质、合金直接反应生成氢化物<sup>[1-2]</sup>,  $H_2$  在单质、合金表面解离成氢原子并向其内部扩散形成氢化物, 部分氢原子可藏于单质原子间隙和氢化物中。纳米单质、纳米合金微粒缺少相邻的原子, 有许多悬空键, 较其对应宏观块体更易于吸氢和氢化。如铂黑能吸收相当于自身体积 502 倍的  $H_2$ , 钯黑能吸收相当于自身体积 2 800 倍的  $H_2$ ; 金在熔融时能吸收相当于自身体积 37 ~ 46 倍的  $H_2$ <sup>[3-4]</sup>;

纯钛在 360 °C、0.1 ~ 0.2 MPa 纯氢中即能氢化, 其吸氢密度高达  $9.2 \times 10^{22}/cm^3$  氢原子, 比液氢密度大一倍多, 是迄今发现的吸氢密度最高的材料<sup>[5]</sup>; 海绵金属钛与  $H_2$  在常压 350 °C 剧烈反应生成疏松状  $TiH_2$ , 由于大量快速吸氢、氢化, 致使系统压力骤降, 造成系统负压<sup>[6]</sup>。利用我国丰富的钛铁精矿作原料已制得廉价的钛铁储氢合金<sup>[7]</sup>。稀土合金储氢材料具有吸、放氢速度快, 易活化, 储氢的比容量高, 压力滞后小, 不易中毒, 循环寿命长, 价格低廉等特点和优点, 是电池、热泵、空调器等的理想材料<sup>[8]</sup>。这些单质、合金储氢的机理在于与氢生成单质氢化物、合金氢化物。

在酸性介质中, 一些金属离子、非金属离子与

收稿日期: 2007-06-26; 修订日期: 2007-09-11

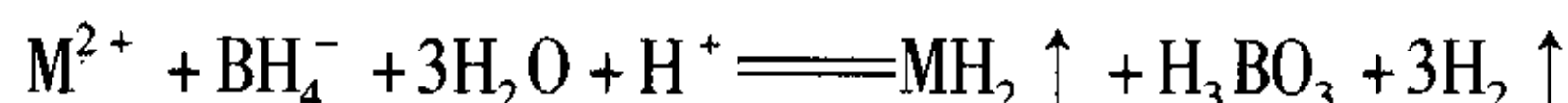
作者简介: 郑大中(1937-), 男, 四川资中人, 教授级高级工程师, 从事岩矿测试及地球化学研究。

通讯作者: 郑若锋(1963-), 男, 四川西昌人, 高级工程师, 从事岩矿测试、化工工艺及地球化学研究。

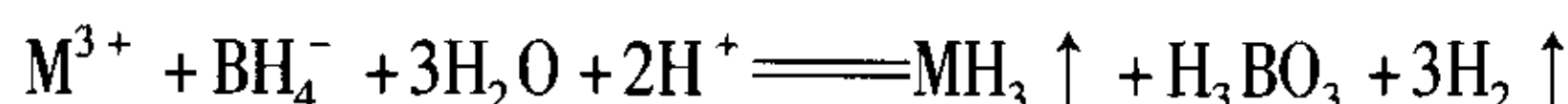
E-mail: zrf 1027@tom.com。



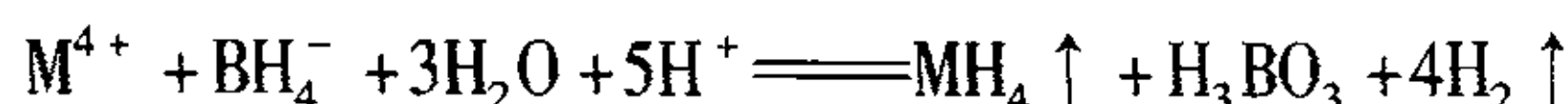
硼氢化钾(或硼氢化钠)作用生成对应的氢化物:



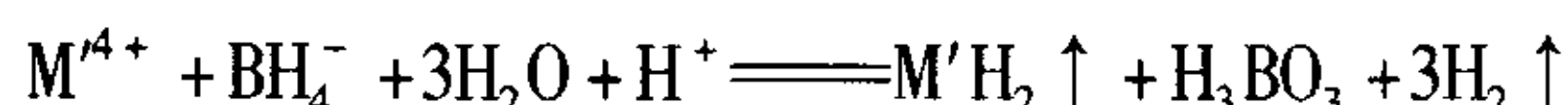
式中,  $M^{2+}$  为  $Zn^{2+}$ 、 $Cd^{2+}$ 、 $Ni^{2+}$ 、 $Hg^{2+}$ 。



式中,  $M^{3+}$  为  $As^{3+}$ 、 $Sb^{3+}$ 、 $Bi^{3+}$ 。

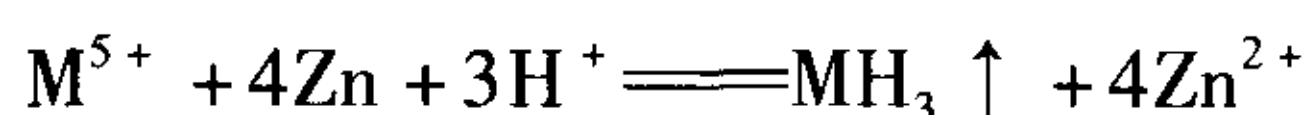
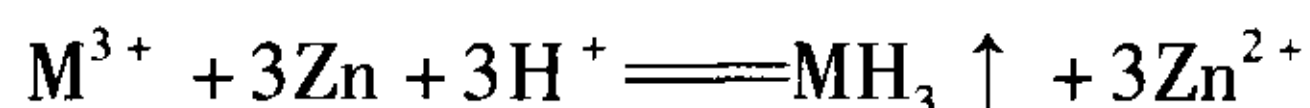


式中,  $M^{4+}$  为  $Sn^{4+}$ 、 $Ge^{4+}$ 。



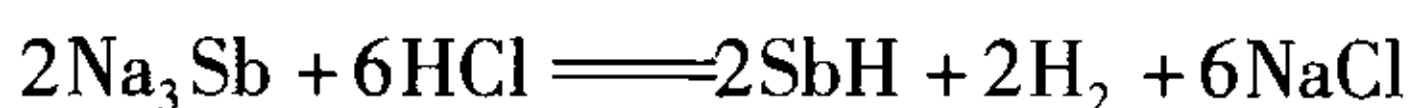
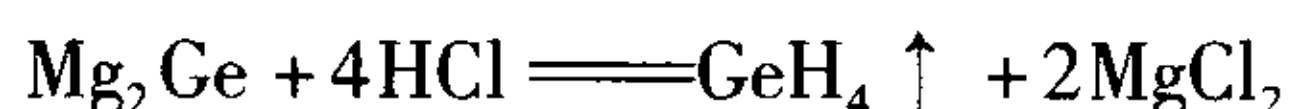
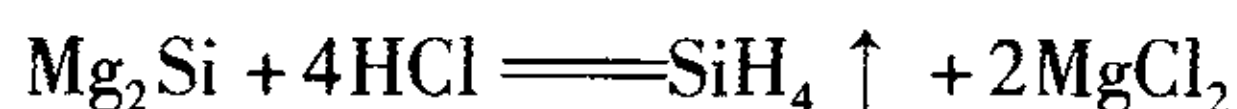
式中,  $M'^{4+}$  为  $Se^{4+}$ 、 $Te^{4+}$ 。

在酸性介质中,一些离子可被金属锌还原为氢化物<sup>[1]</sup>:

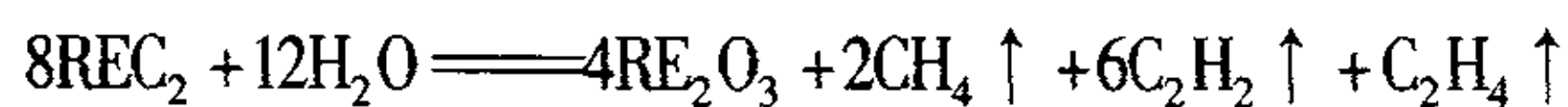
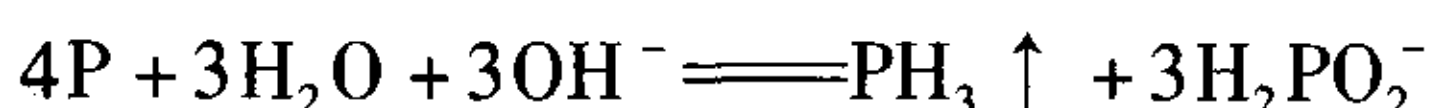
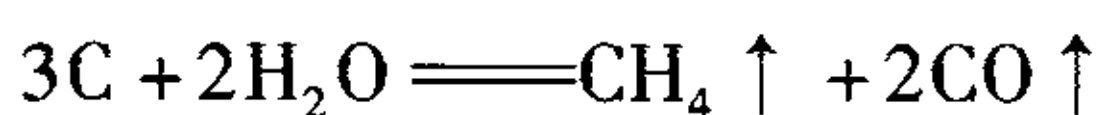
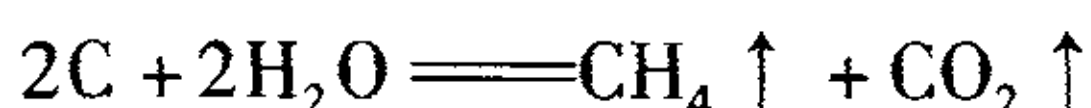


式中,  $M$  为  $As$ 、 $Sb$ 。

一些合金与酸作用生成氢化物<sup>[1]</sup>。



在一定条件下,一些单质、合金与水作用亦能形成氢化物<sup>[1]</sup>。



在自然界,氢化物发生是多途径的,且是普遍存在的,它在元素合成过程中就开始<sup>[1]</sup>。氢化物在地球形成、演化及成岩、成矿历程中扮演重要的角色。

## 2 氢化物的类型

元素周期系中各类元素( $M$ )生成氢化物的类型呈现如下规律性变化:ⅠA、ⅠB族为  $MH$ ;ⅡA、ⅡB族为  $MH_2$ ;ⅢA、ⅢB族为  $MH_3$ ;ⅣA、ⅣB族为  $MH_4$ ;ⅤA族为  $MH_3$ ;ⅥA族为  $H_2M$ ;ⅦA族为  $HM$ ;而ⅤB族为  $MH$ ;ⅥB族为  $MH_3$ ;ⅦB族为  $MH_2$ ;Ⅷ族为  $MH_2$ 。

元素可有多种氢化物。如磷有  $PH_3$ 、 $P_2H_4$ ;铅有  $PbH_4$ 、 $PbH_2$ ;铁有  $FeH_2$ 、 $FeH$ ;钽(铌)有  $Ta(Nb)H$ 、 $(Ta,Nb)_2H$ ;硅有  $SiH_4$ 、 $Si_2H_6$ 、 $Si_3H_8$ 、 $Si_4H_{10}$ 、 $Si_5H_{12}$ 、 $Si_6H_{14}$ 等;硼有  $B_2H_6$ 、 $B_4H_{10}$ 、 $B_5H_9$ 、 $B_6H_{10}$ 、 $B_{10}H_{14}$ 等;锗有  $GeH_4$ 、 $Ge_2H_6$ 、 $Ge_3H_8$ 等。

## 3 氢化物的理化性质

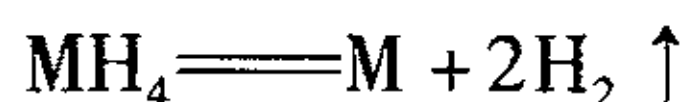
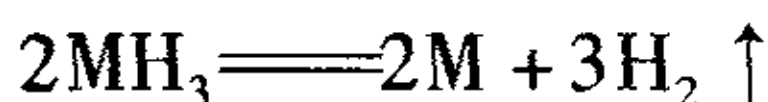
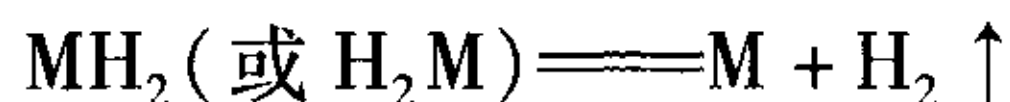
氢化物的熔点、沸点一般较相对应的单质、氧化物的熔点、沸点低得多。具代表性的单质及其氢化物、氧化物的熔点、沸点列于表1。

表1 代表性的单质及其氢化物和氧化物的熔点、沸点  
Table 1 Melting and boiling points of representative elementary substances and their corresponding hydrides and oxides

单质	熔点 $\theta/^\circ C$	沸点 $\theta/^\circ C$	氢化物	熔点 $\theta/^\circ C$	沸点 $\theta/^\circ C$	氧化物	熔点 $\theta/^\circ C$	沸点 $\theta/^\circ C$
As	817	升华	AsH <sub>3</sub>	-166.9	-62.5	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	193	457.2
Sb	630.5	1380	SbH <sub>3</sub>	-88	-18.4	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	656	1500
Bi	271.3	684.9	BiH <sub>3</sub>		16.8	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	820	
Pb	327.3	1744	PbH <sub>2</sub> <sup>①</sup>		-13	PbO	888	
Sn	232	2270	SnH <sub>4</sub>	-150	-52	SnO <sub>2</sub>	1127	1800
Ge	937.4	2830	GeH <sub>4</sub>	-165.9	-88.5	GeO <sub>2</sub>	1115	1200
Se	217	684.9	H <sub>2</sub> Se	-65.73	-41.25	SeO <sub>2</sub>	340	升华
Te	449.5	989.8	H <sub>2</sub> Te		-2	TeO <sub>2</sub>		
C	3550	4827	CH <sub>4</sub>	-182.5	-161.5	CO <sub>2</sub>	-56	升华
P	44.1	280	PH <sub>3</sub>	-133.75	-89.7	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	580	升华
Si	1410	2355	SiH <sub>4</sub>	-185	-111.8	SiO <sub>2</sub>	1713	2230
B	2300	2550	B <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	-165.5	-92.5	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	460	1860

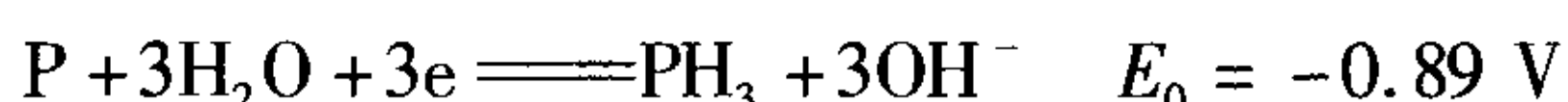
① PbH<sub>4</sub>的沸点比 PbH<sub>2</sub>更低。

氢化物具有强还原性,在高压富氢强还原碱性环境相当稳定;而在低压贫氢氧化酸性环境则会分解、氧化,贫氢环境可被高温热解。



氢化物的理化性质具有差异性:由于不同元素的物理化学性质不同,生成氢化物的条件和难易程度不同,因此,不同元素的氢化物的熔点、沸点、密度、水溶性、水解性、热稳定性、抗氧化性、耐酸碱性、对氢分压的敏感性等不同。据此可进行元素的氢化物的选择性发生和测量。

经大量实验结果获得如下认识:① 沸点较低,较易挥发的氢化物的元素,在元素周期表中,大多分布在ⅡB族、ⅢA~ⅦA族;② 在酸性介质中比在碱性介质中更易于形成氢化物,因为在碱性介质中产生氢化物须具备更还原的条件,如:



因此,一般都在酸性介质中进行氢化物发生;③ 氢化物在碱性介质中的稳定性高于其在酸性介质中的稳定性,如  $NaBH_4$  在碱性介质中相当稳定,而在酸性介质中则会很快分解;④ 同一族元素的同一



类型氢化物的沸点与其原子量有关,原子量越小,其沸点越低(表 2);⑤ 同一元素能形成不同氢化物,其沸点与该氢化物的分子量及支链多少有关,分子量越小,支链越少,其沸点越低(表 3)。

表 2 同族元素同类型氢化物沸点与原子量的关系

Table 2 Relationship between boiling points and atomic weights of same type of hydrides of same group elements

元素	原子量	氢化物	沸点/℃	元素	原子量	氢化物	沸点/℃	元素	原子量	氢化物	沸点/℃
Si	28.09	SiH <sub>4</sub>	-111.8	P	30.97	PH <sub>3</sub>	-89.7	S	32.06	H <sub>2</sub> S	-60.7
Ge	72.59	GeH <sub>4</sub>	-88.5	As	74.92	AsH <sub>3</sub>	-62.5	Se	78.96	H <sub>2</sub> Se	-41.25
Sn	118.69	SnH <sub>4</sub>	-52	Sb	121.75	SbH <sub>3</sub>	-18.4	Te	127.60	H <sub>2</sub> Te	-1.8
Pb	207.20	PbH <sub>4</sub>	< -13	Bi	208.98	BiH <sub>3</sub>	+16.8	Po	209	H <sub>2</sub> Po	+37

表 3 同一元素的不同氢化物的沸点与其分子量的关系

Table 3 Relationship between boiling points and molecular weights for different hydrides of same elements

氢化物	分子量	沸点/℃	氢化物	分子量	沸点/℃	氢化物	分子量	沸点/℃
GeH <sub>4</sub>	76.59	-88.5	B <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	27.62	-92.3	CH <sub>4</sub>	16.04	-161.6
Ge <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	151.18	+29.0	B <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	53.24	+18	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	30.07	-88.7
Ge <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	225.77	+110.5	B <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	65.05	+63	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	44.10	-42.1

4 氢化物发生在分析测试领域的应用

4.1 试样分解

试样在铁坩锅中用 CaH<sub>2</sub> 熔融,使难熔硫酸盐、亚硫酸盐还原为硫化物,冷却的熔融物用水浸出、酸化,蒸馏出 H<sub>2</sub>S 进行测定<sup>[9]</sup>。氢化铝锂在四氢呋喃中分解黄铁矿形成 H<sub>2</sub>S,用于确定油页岩中黄铁矿、硫酸盐和有机硫的存在形式<sup>[10]</sup>。钢铁试样在氢气中 500~700℃ 加热,“可移动”氮(含游离氮和铁、镁的氮化物)呈 NH<sub>3</sub> 完全释放出,硫化物形式存在的硫呈 H<sub>2</sub>S 完全释放出,然后分别加以测定。还可将钢屑与 NaOH-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 混合熔剂混匀,在氢气中加热至 950℃,以氮化硅形式存在的氮则以 NH<sub>3</sub> 形式释放出,测定钢屑中氮化硅的含量<sup>[9]</sup>。

有机物料在氢气流中加热,可使其中一些元素转化为相应的氢化物如 H<sub>2</sub>O、H<sub>2</sub>S、PH<sub>3</sub>、NH<sub>3</sub>、HF、HCl、HBr、HI<sup>[9]</sup>,可能还有 AsH<sub>3</sub>、SbH<sub>3</sub>、BiH<sub>3</sub>、HgH<sub>2</sub>、ZnH<sub>2</sub>、CdH<sub>2</sub>、PbH<sub>2</sub>、SnH<sub>4</sub>、GeH<sub>4</sub>、H<sub>2</sub>Se、H<sub>2</sub>Te 等。

4.2 分离富集

利用不同元素的物理化学性质不同,不同元素形成氢化物的条件和难易程度不同,不同元素的氢化物的挥发性(沸点)不同,可使易形成挥发性氢化物的元素与难形成氢化物的元素及难挥发性氢化物元素有效分离富集<sup>[9-14]</sup>。

为消除干扰元素与待测元素形成合金及合金氢化物,或干扰元素被还原成单质及单质硼氢化物

沉淀吸附待测元素及其氢化物的干扰,可针对性地采取如下措施:① 适当减少取样量;② 合理稀释试液体积,控制有关元素浓度;③ 选择最佳的氢化反应条件;④ 选用适当的还原剂进行预还原<sup>[15]</sup>;⑤ 用络合剂对干扰离子进行掩蔽;⑥ 采用碱性试液注入模式进行氢化物发生,以避免 Fe、Co、Ni、Pd、Pa、Os、Rh、Ru、In、Cu、Ag、Au 等的干扰<sup>[16-20]</sup>;⑦ 用金属离子作减缓剂降低干扰元素的影响,如用铁盐可明显降低 As、Bi、Cu 等对测定 Se、Te 的干扰,又如 Cu<sup>2+</sup> 可消除 Se<sup>4+</sup> 对测定 As 的干扰<sup>[12]</sup>。

为消除氢化物气相的互相干扰,可采用微型柱在线吸附法,如用乙酸铅纸条棉花或乙酸铅玻璃纤维柱消除 H<sub>2</sub>S 对测定 As 的干扰<sup>[11]</sup>;用氯化汞微型柱在线吸附消除 AsH<sub>3</sub>、SbH<sub>3</sub>、BiH<sub>3</sub>、SnH<sub>4</sub>、PbH<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>Se、H<sub>2</sub>Te、H<sub>2</sub>S 等对 GeH<sub>4</sub> 的气相干扰;还可微型洗瓶在线选择氧化,消除干扰元素氢化物的影响,如用 5 g/L KMnO<sub>4</sub> 溶液洗瓶选择氧化大量的 SbH<sub>3</sub> 对 AsH<sub>3</sub> 的干扰。

有种氢化物发生分离富集方法是试样在氢气流中加热,使试样中的 Zn、Cd、Ta、In、Pb、Ga 等呈氢化物蒸馏出来并氧化收集在冷却的铝表面上<sup>[9]</sup>,然后对收集物进行测定。

4.3 分析测试技术

4.3.1 容量分析

氮:4.1 节试样分解所形成、释放出的 NH<sub>3</sub>,用 HCl 标准溶液吸收,以甲基橙为指示剂,NaOH 标准溶液滴定过剩的 HCl 求得。

硫:4.1 节试样分解所形成、释出的 H<sub>2</sub>S,用乙酸锌-乙酸镉溶液吸收,准确加入碘标准溶液,搅拌使 ZnS、CdS 与碘反应溶解完全,过剩的碘用 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 标准溶液滴定,以淀粉溶液为指示剂。

4.3.2 比色分析

在酸性介质中,以金属锌或硼氢化物为还原剂,



将待测物还原并生成挥发性氢化物,将氢化物载入吸收液显色,测量其吸光度。常用的吸收液显色体系有:①二乙基二硫代氨基甲酸银-三氯甲烷-三乙醇胺体系,用于测定As、Bi<sup>[21-23]</sup>;②AgNO<sub>3</sub>溶液体系,并引进氢化物气体分离柱,使方法具有高选择性和高灵敏度,用于测定As、Sn、Pb、Ge等<sup>[21]</sup>;③Fe<sup>3+</sup>-邻菲罗啉-乙酸-乙酸钠水溶液体系,用于测定Se等;④Fe<sup>3+</sup>-邻菲罗啉-酒石酸-柠檬酸铵-乙醇溶液体系,用于测定Bi、Sb等<sup>[21]</sup>;⑤铈钼蓝体系用于测定As<sup>[24]</sup>;⑥碘-淀粉溶液体系用于测定As<sup>[25]</sup>。

借助AsH<sub>3</sub>和SnH<sub>4</sub>在形成酸度上的差异,在3 mol/L HCl体系中,以硫脲-抗坏血酸混合剂消除Fe<sup>3+</sup>、Cu<sup>2+</sup>等的干扰,脱脂棉为载体,有机胺混合液为分离液的U形氢化物气体分离柱消除Sb、Bi等氢化物的干扰,用KBH<sub>4</sub>片使As还原为AsH<sub>3</sub>逸出显色分析后,将试液调节至微酸性(pH=4.5),在HAc-NaAc缓冲溶液中,再用KBH<sub>4</sub>片使Sn还原为SnH<sub>4</sub>逸出显色分析,不经其他分离直接连续测定As、Sn<sup>[22]</sup>,可用于金属、合金、矿物、岩石、沉积物中痕量As、Sn的测定。

#### 4.3.3 原子光谱分析

氢化物发生不仅是一种分离富集技术,也是一种气体挥发进样技术,可方便分别引入进行原子荧光光谱分析<sup>[11-13,15-18,26-39]</sup>、原子吸收光谱分析<sup>[40-45]</sup>、原子发射光谱分析<sup>[14,46-49]</sup>。其分析测试的元素不断增加,从测定As、Sb、Bi、Hg、Pb、Sn、Ge、Se、Te,逐渐扩展到测定Zn<sup>[26]</sup>、Ag<sup>[27]</sup>、Cd<sup>[31-32]</sup>、Tl<sup>[40]</sup>、Ni<sup>[46]</sup>等,还用于测定As、Sb、Bi、Pb、Sn、Ge、Se、Te的价态和存在形式<sup>[28-29,41-42,47]</sup>,测定浓度可低至ng/L或ng/g。

氢化物发生原子光谱分析法具有准确度高、灵敏度高、线性范围宽、经济、快速、可同时或连续测定多种元素的特点,已广泛用于矿物、岩石、土壤、水、煤、油、大气、粮食、果蔬、药材、畜禽产品、水产品、食用菌、食糖、化工成品、钢铁、合金、化探及多目标填图样品。

用硼氢化物还原发生氢化物应控制适宜的硼氢化物浓度和介质酸度,如硼氢化物浓度和介质酸度过小,则不能将待测组分完全转化成氢化物;如硼氢化物浓度和介质酸度过大,会导致大量氢气生成,显著稀释了待测元素氢化物的浓度,降低了吸收信号。选用适当的原子化测定方式也很重要,如GeH<sub>4</sub>在氧化亚氮-乙炔火焰中测定,检测限为0.0038 μg/mL;用石英管原子化测定,检测限为0.5 μg/mL;用液氮冷阱-石墨炉原子化测定,检

测限为0.56 ng/L<sup>[43]</sup>。

#### 4.3.4 质谱分析

氢化物发生与电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)联用,其测定结果准确性很高,检测限相当低。如用其测定纯Ni中痕量As、Sb、Bi、Se、Te、Sn等6个元素回收率为96.5%~102.8%,方法检测限为7.1~30 ng/L,比气动雾化ICP-MS法低2个数量级以上<sup>[50]</sup>。用氢化物发生ICP-MS联用测定As、Sb、Bi、Ge、Pb、Se、Te、Sn,与ICP-MS直接测定相比,测定灵敏度提高1~2个数量级,检测限降低1~2个数量级<sup>[51]</sup>;还可测定其他能生成挥发性氢化物的元素,并广泛用于地质、冶金、化工、医药、食品、环保等物料中痕量、超痕量组分的测定。

## 5 结语

氢化物发生具有普遍性、多样性、差异性。在一定温度、压力、强还原、富氢的条件下,许多元素均能形成单质氢化物、合金氢化物。由于不同元素的物理化学性质不同,存在形式不同,氢化物发生有显著的难易差别。

氢化物熔点与沸点的温度较低,且一般较对应的单质、氧化物的熔点、沸点低得多。一些氢化物具有易挥发的特性。

氢化物发生技术经用于试样分解、富集分离、进样,并与有关检测技术联接,使分析检测的准确性、选择性、快速性、经济性和灵敏度显著提升。如针对性地适当提升某些元素氢化反应的温度,引入增效剂,优化氢化条件,测定元素还可能增多,应用领域还能拓宽。

## 6 参考文献

- [1] 郑大中,郑若锋.论氢化物是成矿的重要迁移形式[J].盐湖研究,2004,12(4):9-17.
- [2] 郑大中,郑若锋.金银铂族元素成矿机理的新探索[J].四川地质学报,2002,22(4):210-218.
- [3] 黄礼煌.金银提取技术[M].北京:冶金工业出版社,1995:1-2.
- [4] 有色金属工业分析丛书编辑委员会.贵金属分析[M].北京:冶金工业出版社,1997:4-6.
- [5] 王宁,王佩璇,张建伟,等.纯钛吸氢后的微观结构研究[J].稀有金属,1995,15(1):77-79.
- [6] 李光明,甘礼华,陈龙武,等.氢化钛的制备及其分解[J].应用化学,1998,15(1):77-79.
- [7] 袁华堂,高学平,杨化滨,等.我国金属氢化物化学研究[J].化学通报,1999,(11):7-13.



- [8] 郑大中. 稀土的应用现状与发展前景[J]. 四川化工与腐蚀控制, 2001, 4(5): 27 - 31.
- [9] 鲁道夫. 博克. 分析化学分解方法手册[M]. 贵阳: 贵州人民出版社, 1982: 293 - 308.
- [10] 岩矿分解方法编写组. 岩矿分解方法[M]. 北京: 科学出版社, 1979: 189.
- [11] 岩石矿物分析编写组. 岩石矿物分析(第一分册)[M]. 3版. 北京: 地质出版社, 1991: 198 - 199, 480, 512.
- [12] 王焯. 我国原子荧光光谱的发展近况[J]. 地质实验室, 1994, 10(4 - 5): 221 - 225.
- [13] 张卓勇, 曾宪津, 黄本立. 氢化物发生技术中化学干扰的研究进展[J]. 光谱学与光谱分析, 1991, 11(2): 68 - 76.
- [14] 张卓勇, 曾宪津, 黄本立. 氢化物发生 - 高频感耦等离子体原子发射光谱分析中干扰的研究[J]. 光谱学与光谱分析, 1989, 9(1): 41 - 47.
- [15] 陆向文. 硼氢化钾两次还原锑提高了锑的分离效果[J]. 环境保护科学, 1987(4): 41 - 42.
- [16] 李刚, 潘淑春, 张哲玮. 碱性模式发生原子荧光光谱法测定地质样品中痕量锆[J]. 岩矿测试, 2004, 23(4): 295 - 299.
- [17] 邱德仁, 陈志红, 罗晓雯. 氢化物发生碱性模式[J]. 光谱学与光谱分析, 1994, 14(1): 77 - 79.
- [18] 刘明钟, 陈焕文, 金钦汉. 原子荧光光谱分析的一些最新进展[C] // 地质实验工作 50 周年文集. 北京: 地质出版社, 2003: 285 - 299.
- [19] 陈天裕, 汪正. 流动注射氢化物发生 - 原子吸收光谱法测定镍基合金中的硒和锡[J]. 分析试验室, 2001, 20(2): 14 - 16.
- [20] 李建强, 吴永明, 黄飞雪. 碱性氢化物发生 - 火焰原子吸收光谱法测定锡[J]. 分析试验室, 1998, 17(5): 57 - 59.
- [21] 朱建军, 汪炳武. 氢化物发生 - 光度分析法[J]. 分析化学, 1994, 22(5): 523 - 530.
- [22] 汪炳武, 陈姚, 朱建军. 氢化物发生 - 光度分析法连续测定砷、锡[J]. 应用化学, 1993, 10(1): 80 - 82.
- [23] 薛光. 野外快速测定化探样品中的微量砷[J]. 分析试验室, 1994, 13(6): 26 - 27.
- [24] 徐其林. 氢化物分离 - 砷锑钼蓝分光光度法测定微量砷[J]. 冶金分析, 1987, 7(5): 63, 46.
- [25] 赵尔燕, 邱林友. 分光光度法测定微量砷[J]. 地质实验室, 1993, 9(6): 331 - 332.
- [26] 郭小伟, 郭旭明. 硼氢化钠与锌在水溶液中的反应研究及其分析应用[J]. 分析化学, 1998, 26(6): 674 - 678.
- [27] 周焕英, 马泓冰, 徐淑坤. 流动注射氨性样品注入蒸气发生原子光谱法测定银的初步研究[J]. 冶金分析, 2001, 21(4): 4 - 7.
- [28] 韩恒斌, 王卫东. 氢化物 - 无色散原子荧光法测定河水和废水中砷(Ⅲ)和砷(Ⅴ)、锑(Ⅲ)和锑(Ⅴ)、硒(Ⅳ)和硒(Ⅵ)[J]. 环境化学, 1985, 4(2): 52 - 57.
- [29] 索有瑞, 黄雅丽. 氢化物无色散原子荧光法测定水中痕量锑(Ⅲ)和锑(Ⅴ)[J]. 光谱学与光谱分析, 1992, 12(2): 87 - 91.
- [30] 李刚, 李文莉. 氢化物 - 原子荧光法测定铜矿中微量硒碲[J]. 岩矿测试, 2002, 21(3): 223 - 226.
- [31] 李刚, 刘玉华. 新化学蒸气发生体系原子荧光光谱法测定粮食样品中痕量镉[J]. 岩矿测试, 2006, 25(1): 27 - 30.
- [32] 李中玺, 周丽萍. 断续流动在线分离富集 - 蒸气发生原子荧光光谱法测定复杂环境样品中痕量镉[J]. 岩矿测试, 2006, 25(3): 233 - 238.
- [33] 祝建国, 毛振才. 原子荧光光谱法快速测定锌精矿中汞、砷、锑[J]. 地质实验室, 1998, 14(2): 78 - 81.
- [34] 王焯, 屈桂馥. 氢化物原子荧光法测定煤中微量砷[J]. 岩矿测试, 1989, 8(1): 64 - 65.
- [35] 陶金贵. 氢化物 - 无色散原子荧光法测定茶叶中微量砷[J]. 地质实验室, 1992, 8(1): 20 - 21.
- [36] 索有瑞. 氢化物原子荧光光谱法测定植物中痕量砷、锑、铋、汞[J]. 地质实验室, 1991, 7(9): 199 - 202.
- [37] 杜英秋, 陈国友, 金海涛. 氢化物发生 - 原子荧光光谱法测定食用菌中总砷的方法研究[J]. 光谱实验室, 2006, 23(6): 1240 - 1243.
- [38] 夏振远, 雷丽萍, 吴玉萍. 氢化物发生 - 原子荧光光谱法检测烟草中痕量砷和铋[J]. 光谱实验室, 2006, 23(5): 992 - 996.
- [39] 刘翠平, 夏碧琪, 周永芳. 微波消解 - 氢化物发生原子荧光光谱法测定复合疏松剂中的砷[J]. 光谱实验室, 2006, 23(5): 1059 - 1062.
- [40] Liao Y. 氢化物发生石墨炉原子吸收光谱法测定铊[J]. 有色金属文摘, 1998, 13(6): 119.
- [41] 高生泉. 氢化物发生 - 原子吸收法测定海水中痕量砷(Ⅲ)和砷(Ⅴ)[J]. 海洋通报, 1985, 4(3): 19 - 23.
- [42] 中原武利. 氢化物发生 - 原子光谱法测定离子的形态和种类[J]. 有色金属文摘, 1998, 13(6): 109.
- [43] 米瑞华. 锆的原子吸收分析进展[J]. 岩矿测试, 1991, 10(3): 221 - 225.
- [44] 刘晓君, 朱林详, 关宏武, 等. 氢化物原子吸收测定油品中微量砷[J]. 理化检验: 化学分册, 1985, 21(6): 369 - 370.
- [45] 龚治湘, 麻映文. 微型氢化物发生原子吸收光谱法测定砂岩铀矿中微量硒[J]. 分析化学, 2005, 33(6): 831 - 834.
- [46] 江祖成, 胡斌, 彭天右. 原子发射光谱分析[J]. 分析试验室, 2001, 20(2): 101 - 108.
- [47] 蔡明向, 钱浩雯, 陈志澄. 氢化物发生 ICP - AES 测定各种形态砷[J]. 分析测试通报, 1989, 8(2): 59 - 61.
- [48] 张卓勇, 曾宪津, 黄本立. 砷、锑、铋的非水介质氢化物发生 - 高频感耦等离子体原子发射光谱分析[J]. 分析化学, 1987, 15(9): 801 - 805.
- [49] 吴列平, 袁玄晖. 不同氢化物反应条件下原子发射光谱同时测定锆、锡、砷、锑、铋[J]. 岩矿测试, 1999, 18(3): 220 - 224.
- [50] 潘元海, 刘刚, 刘湘生. HG - ICP - MS 法测定纯镍中砷、锑、铋、硒、碲、锡[J]. 分析试验室, 2003, 22(3): 19 - 22.
- [51] 郑永章, 伍星, 刘湘生. 氢化物发生 ICP - MS 联用技术的研究与应用[J]. 现代仪器, 2002(1): 15 - 17.