

## 聚乙二醇-硫酸铵-亚硝基R盐体系用于钴(II)的分离

颜鑫灏<sup>2</sup>, 胡国梁<sup>2</sup>, 陈睿希<sup>2</sup>, 刘红瑜<sup>1,2,\*</sup>, 姚奇志<sup>1,2</sup>, 李娇<sup>1,2</sup>, 李玲玲<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> 化学国家级实验教学示范中心(中国科学技术大学), 合肥 230026

<sup>2</sup> 中国科学技术大学化学与材料科学学院, 合肥 230026

**摘要:** 在pH = 5缓冲溶液条件下, 对仅有Co<sup>2+</sup>、仅有Ni<sup>2+</sup>、Co<sup>2+</sup>与Ni<sup>2+</sup>混合三种情况下Co<sup>2+</sup>的萃取率进行了探究。结果显示单独萃取Co<sup>2+</sup>时萃取率高达75.47%; 然而对于混合溶液, 萃取率较单独萃取Co<sup>2+</sup>明显下降。通过系列对比实验发现Ni<sup>2+</sup>的存在对Co<sup>2+</sup>的分光光度测量造成了干扰。因此, 在综合性实验中我们利用分光光度法针对Co<sup>2+</sup>的萃取率进行分析, 以及对可能影响萃取率的因素——pH、萃取时间、萃取次数进行了探究, 寻找最佳实验条件, 提高萃取率。

**关键词:** 聚乙二醇; 分光光度法; 萃取率; pH; 萃取次数

**中图分类号:** G64; O6

## Polyethylene Glycol-Ammonium Sulfate-Nitroso R Salt System for the Separation of Cobalt (II)

Xinhao Yan<sup>2</sup>, Guoliang Hu<sup>2</sup>, Ruixi Chen<sup>2</sup>, Hongyu Liu<sup>1,2,\*</sup>, Qizhi Yao<sup>1,2</sup>, Jiao Li<sup>1,2</sup>,  
Lingling Li<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> National Demonstration Center for Experimental Chemistry Education (University of Science and Technology of China),  
Hefei 230026, China.

<sup>2</sup> School of Chemistry and Materials Science, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China.

**Abstract:** The extraction efficiency of Co<sup>2+</sup> was systematically evaluated under the condition of a pH 5 buffer solution. Three scenarios were examined: the extraction of Co<sup>2+</sup> in Co<sup>2+</sup> alone, Ni<sup>2+</sup> alone and a mixed Co<sup>2+</sup> and Ni<sup>2+</sup> solution. Results indicated that the extraction efficiency reached 75.47% when Co<sup>2+</sup> was extracted independently. However, this efficiency was markedly reduced in the mixed solution signifying a significant interference from Ni<sup>2+</sup> in the spectrophotometric measurement of Co<sup>2+</sup> through a series of comparative experiments. Subsequently, a comprehensive set of experiments employed spectrophotometry to assess the extraction efficiency of Co<sup>2+</sup>, scrutinizing variables such as pH, extraction duration and extraction frequency, to identify optimal experimental conditions and improve the extraction efficiency.

**Key Words:** Polyethylene glycol; Spectrophotometric; Extraction rate; pH; Extraction frequency

分析化学实验是一门偏应用的实验课程, 课程设置通常以锻炼基本定量操作为主的基础型实验。随着学科的发展, 课程通过转化前沿研究内容为教学内容、从验证型实验不断向探究型实验侧重来提升学生的综合实验能力。本文介绍一个非常典型的探究型实验——聚乙二醇(PEG)-硫酸铵-亚硝基

收稿: 2023-10-19; 录用: 2024-01-26; 网络发表: 2024-02-19

\*通讯作者, Email: liuhyx@ustc.edu.cn

基金资助: 2021年安徽省课程思政建设示范中心(2021kcszsfzx028); 中国科学技术大学2021年校级课程思政研究项目(2021xkcszxm02); 2023年中国科学技术大学校级教研项目(2023xjyxm068)

R盐体系用于钴(II)的分离。

液液萃取是分离和富集金属离子最有效的技术之一，广泛应用于实验室研究和工业生产中。通常通过使用合适的提取试剂将水溶液中的金属离子提取到与水不混溶的有机溶剂中。然而，用于金属提取的许多有机溶剂是有毒、易燃和易挥发的。同时Ni和Co作为新能源三元动力电池的原料，不论是在工业需求，还是在分离提纯等方面都具有重要意义，由此可见探究Ni对Co萃取率影响的必要性。

而由水、某些无机盐和水溶性聚合物组成的双水相系统可以有效地分离金属离子和有机化合物。PEG-硫酸铵-亚硝基R盐在酸性条件下能够选择性萃取钴，同时由于亚硝基R盐能够和钴形成络合物被光度计定量检测，十分便利。用丁二酮肟法检测水相的镍元素，可以定量确定镍含量。

PEG是无毒、不可燃和非挥发性的，因此与利用水不混溶的有机溶剂的传统溶剂萃取系统相比，基于PEG的双水相体系环境友好。且双水相萃取技术易于工艺放大和连续操作，与后续提纯工序可直接相连接，无需进行特殊处理。

## 1 实验目的

- (1) 了解水溶性高分子在水中分相的原理。
- (2) 掌握复杂体系中金属离子分离的原理。
- (3) 掌握非有机溶剂萃取的基本技术。
- (4) 探究分光光度测定、萃取时间、萃取pH、萃取次数对钴和镍萃取率的影响。

## 2 实验原理

### 2.1 双水相分相原理

目前，研究者大多数认为高聚物-盐-H<sub>2</sub>O分相是盐析作用的结果。由于盐离子的强烈水化作用，会与有机物争夺水分子形成缔合水合物，从而形成分相。而两相由于极性、电性、表面性质等性质不同，物质在两相的分配系数也不相同。利用该特征，我们可以用该方法分离分配系数较大的物质与分配系数较小的物质<sup>[1]</sup>。

### 2.2 分离原理

在pH为4.0–6.0的HAc-NaAc缓冲溶液中，Co(II)、Fe(II)、Ni(II)、Cu(II)等金属离子与亚硝基R盐可形成稳定络合物。而由于分子中磺酸基的离解，亚硝基R盐在水溶液中是带负电的，PEG可通过静电作用对络合物进行萃取。适量提高溶液酸度，用聚乙二醇2000(PEG)-硫酸铵-亚硝基R盐体系萃取，由于Co(II)与亚硝基R盐形成的络合物非常稳定，可以使Co(II)被PEG相几乎完全萃取，而Fe(II)、Ni(II)、Cu(II)等金属离子与亚硝基R盐形成的络合物在高酸度下被破坏，基本上不被萃取。因此，通过调节溶液的酸度实现了混合离子合成样品中Co(II)的分离和测定。

## 3 试剂与仪器

### 3.1 主要试剂(试剂均为分析纯、厂家为国药集团)

- ① PEG水溶液：30% (m/V)水溶液。
- ② 亚硝基R盐溶液：0.5% (m/V)水溶液。
- ③ Co<sup>2+</sup>、Ni<sup>2+</sup>标准溶液：20 μg·mL<sup>-1</sup>。
- ④ HAc-NaAc缓冲溶液。
- ⑤ 硫酸铵。

### 3.2 主要仪器

注射器、移液枪、集热式磁力搅拌器(德国IKA)、pHS-3C酸度计(仪电科学仪器股份有限公司)、P4分光光度计(上海美谱达)。

## 4 实验步骤

在60 mL分液漏斗中，依次加入pH缓冲溶液5.0 mL、亚硝基R盐溶液1.0 mL、金属离子溶液2.00 mL，加水至10.0 mL，再加入PEG溶液10 mL及固体硫酸铵4 g。振荡3–4 min，静置，待分相清楚后，放掉下层水相，将上层PEG相转移入25 mL比色管，用水稀释至刻度，摇匀，在423 nm处测定吸光度，计算萃取率。

### (1) 对照组。

为了解溶液中 $\text{Co}^{2+}$ 被萃取的量，需要做一个在相同条件下的测定钴量的标准，该测试均在比色管中完成。分别以空白、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}+\text{Ni}^{2+}$ 组成四组，了解 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 单独存在时，和 $\text{Co}^{2+}+\text{Ni}^{2+}$ 混合样中，金属离子和亚硝基R盐形成的络合物体系的萃取率。实验方法如下：

① pH = 5.0缓冲溶液5.0 mL + R 1.0 mL + PEG 10.0 mL分别加入到一个25 mL比色管中，反应10–15 min后，稀释到25 mL，摇匀，静置。

② pH = 5.0缓冲溶液5.0 mL + R 1.0 mL +  $\text{Co}^{2+}$  1.00 mL + PEG 10.0 mL后同上。

③ pH = 5.0缓冲溶液5.0 mL + R 1.0 mL +  $\text{Ni}^{2+}$  1.00 mL + PEG 10.0 mL后同上。

④ pH = 5.0缓冲溶液5.0 mL + R 1.0 mL +  $\text{Co}^{2+}$  1.00 mL +  $\text{Ni}^{2+}$  1.00 mL + PEG 10.0 mL后同上。

然后，以①为空白，测定②、③、④组中络合物的吸光度，并以此作为一定量金属离子的标准值来测定分离后的PEG相中的金属离子的量。

### (2) 分离组。

同对照组，也做四组，了解 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 单独存在时，和 $\text{Co}^{2+}+\text{Ni}^{2+}$ 混合样时 $\text{Co}^{2+}$ 或 $\text{Ni}^{2+}$ 的萃取情况。实验方法如下：

⑤ pH = 5.0缓冲溶液5.0 mL + R 1.0 mL分别加入到分液漏斗中，反应10–15 min后，加入6 mol·L<sup>-1</sup> HCl 0.5 mL，摇匀。放置5 min后，加入PEG 10.0 mL和4.0 g硫酸铵，振荡3–4 min，静置分层。然后，将下层溶液从漏斗出口除去，上层溶液从漏斗上口倒入比色管中，用少量水洗漏斗，也转移到比色管中，补加pH = 5.0缓冲液5.0 mL，稀释到25 mL，摇匀，静置。

⑥ pH = 5.0缓冲溶液5.0 mL + R 1.0 mL +  $\text{Co}^{2+}$  1.00 mL + PEG 10.0 mL后同上。

⑦ pH = 5.0缓冲溶液5.0 mL + R 1.0 mL +  $\text{Ni}^{2+}$  1.00 mL + PEG 10.0 mL后同上。

⑧ pH = 5.0缓冲溶液5.0 mL + R 1.0 mL +  $\text{Co}^{2+}$  1.00 mL +  $\text{Ni}^{2+}$  1.00 mL + PEG 10.0 mL后同上。

然后，以为⑤空白，测定⑥、⑦、⑧组中络合物的吸收值，并和②、③、④组中络合物的吸收值作比较，两者比值即为萃取率。其中⑥/②、⑦/③、⑧/④的比值分别为 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 和混合样中的 $\text{Co}^{2+}$ 的萃取率。

## 5 实验记录

结果见表1。

表1 吸光度结果

序号	①	②	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧
吸光度	0	0.685	0.183	0.825	0	0.517	0.017	0.427

## 6 数据处理和结果分析

### 6.1 数据处理

$\text{Co}^{2+}$ 单独存在时， $\text{Co}^{2+}$ 的萃取率： $0.517 \div 0.685 \times 100\% = 75.47\%$

$\text{Ni}^{2+}$ 单独存在时， $\text{Ni}^{2+}$ 的萃取率： $0.017 \div 0.183 \times 100\% = 9.29\%$

混合样中，总萃取率： $0.427 \div 0.825 \times 100\% = 52.76\%$

## 6.2 结果分析

从计算所得的结果可以看出, 聚乙二醇对钴的萃取率较高, 且在该pH条件下, 聚乙二醇对镍的萃取率较低。这说明PEG-硫酸铵-亚硝基R盐体系能很好地对钴进行分离。但对混合溶液进行分析时, 发现其萃取率低于 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 单独时萃取率之和, 这很不符合常理。可能是 $\text{Co}^{2+}$ 与亚硝基R盐络合较为稳定, 而 $\text{Ni}^{2+}$ 与亚硝基R盐配位稳定性较差。结合第一次实验中的异常现象设计第二次综合探究实验。

## 7 综合实验探究

### 7.1 实验思路

在第一次实验中, 发现金属离子混合溶液的吸光度测定结果有较大的问题, 因此第二次综合实验将重点探究不同条件对萃取率的影响。同时, 拟寻找双水相萃取的最优条件, 分别对萃取pH以及萃取次数进行探究。探究不同比例 $\text{Ni}^{2+}$ 与 $\text{Co}^{2+}$ 混合是否满足一定的关系, 若满足, 则可以通过分光光度法测定混合溶液中的 $\text{Co}^{2+}$ 浓度, 否则考虑采用掩蔽剂柠檬酸钠进行掩蔽来测量, 或对水样中 $\text{Ni}^{2+}$ 含量进行测量(丁二酮肟法)。

经过查阅文献可知溶液的pH对离子的萃取有一定的影响, 其中 $\text{Co}^{2+}$ 在pH = 4–6时, 萃取率较高; 而镍离子在pH为4时萃取率较低, 因此, 通过改变pH来观察萃取率是否有变化<sup>[2-6]</sup>。此外, 根据分配系数相关知识可知, 分次萃取能够显著提高萃取率, 然而多次萃取也会使 $\text{Ni}^{2+}$ 的萃取率提高, 因此也可以通过对比萃取的次数来探究这一推测。

### 7.2 实验方案

#### 7.2.1 对仅有 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 与 $\text{Ni}^{2+}$ 混合两种情况下 $\text{Co}^{2+}$ 的萃取率进行探究

pH = 5.0缓冲溶液5.0 mL + 亚硝基R盐1.5 mL + 金属离子溶液(搭配见表2) + PEG 10.0 mL分别加入到一个25 mL比色管中, 反应10–15 min, 稀释到25 mL后, 摇匀, 静置, 进行吸光度测量。

表2 金属离子用量

序号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
$\text{Co}^{2+}$ 用量/mL	0	0	0	0	0	0	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
$\text{Ni}^{2+}$ 用量/mL	0	0.20	0.40	0.60	0.80	1.00	0	0.20	0.40	0.60	0.80	1.00

丁二酮肟法测定镍含量:

取一定量(0、0.20、0.40、0.60、0.80、1.00 mL)的镍标准溶液于25 mL的比色管中, 加氧化剂过硫酸铵2.0 mL, 2.0 mL的混合显色剂(溶液pH要达到11以上), 用水稀释至刻度, 摇匀, 静置。在最大吸收波长470 nm处以相应的试剂空白为参比测其吸光度A。

#### 7.2.2 对萃取pH的探究

在⑤⑥⑦⑧四组实验的基础上, 将缓冲溶液的pH换为4和6, 并进行对比。

#### 7.2.3 对萃取次数的探究

在⑤⑥⑦⑧四组实验的基础上, 将10 mL PEG溶液分三次加入, 并进行对比。

### 7.3 实验结果和分析

#### 7.3.1 仅有 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 与 $\text{Ni}^{2+}$ 混合两种情况下 $\text{Co}^{2+}$ 的萃取率

在pH = 5条件下进行。测量结果见表3和表4。

从两次测量结果可以发现,  $\text{Ni}^{2+}$ 含量较高时对吸光度测量影响很大。在第一次测量中,  $\text{Co}^{2+}$ 用量为0组, 对 $\text{Ni}^{2+}$ 进行吸光度测量, 结果显示规律性较差, 且在第5、6组其吸光度异常大, 这可能与溶液配制失败有关, 第8组吸光度比第7组的低, 有可能是第8组溶液没有摇匀导致反应不完全, 因此需

表3 第一次吸光度测量

序号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Co <sup>2+</sup> 用量/mL	0	0	0	0	0	0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
Ni <sup>2+</sup> 用量/mL	0	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0	0	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0
吸光度	0	0.01	-	0.040	0.434	0.44	0.47	0.418	0.510	0.48	0.460	0.529
间隔一段时间后再次测	-	-	-	-	-	-	0.49	0.404	0.510	0.49	0.466	0.532

表4 第二次吸光度测量

序号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Co <sup>2+</sup> 用量/mL	0	0	0	0	0	0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
Ni <sup>2+</sup> 用量/mL	0	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0	0	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0
吸光度	0	0	0.010	0.015	0.0504	0.040	0.448	0.465	0.530	0.495	0.522	0.526

要对该实验条件进行重复实验。在第二次测量中，Co<sup>2+</sup>用量为0组显示Ni<sup>2+</sup>的吸光度较小，在用量低于0.60 mL时影响可以忽略，结合之前对于Ni<sup>2+</sup>吸光度的测量，可认为当Ni<sup>2+</sup>用量低于0.2 mL时，对Co<sup>2+</sup>的测量较为准确。而本次实验是要分离Co<sup>2+</sup>、Ni<sup>2+</sup>(探究最佳条件)，这说明PEG相中Ni<sup>2+</sup>的含量较少，可近似认为其对吸光度测量产生的影响较小。

从图1、图2发现各组内溶液颜色并未有明显区别，因此利用亚硝基R盐对Ni<sup>2+</sup>含量进行吸光度测量不够准确，故采用丁二酮肟法对Ni<sup>2+</sup>进行测量。丁二酮肟法测镍的标准曲线吸光度测量结果见表5、图3，钴的标准曲线吸光度测量结果见表6、图4。

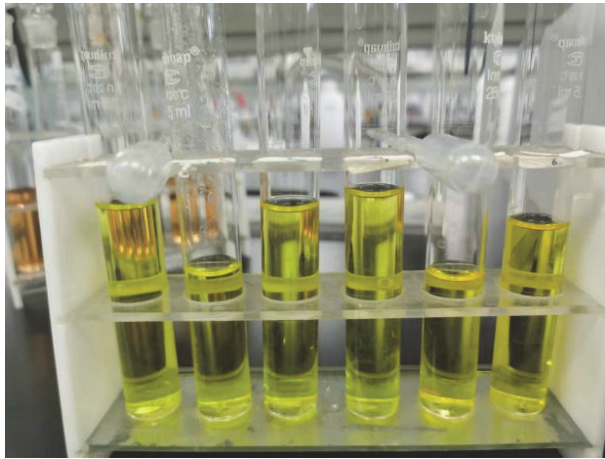


图1 Co<sup>2+</sup>用量为0.0 mL组(Ni用量从左到右升高)

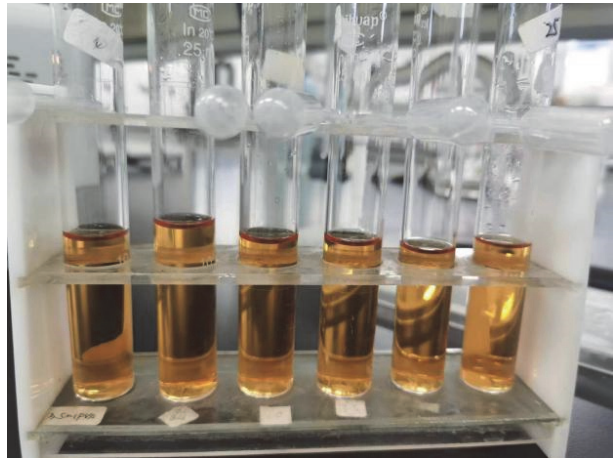


图2 Co<sup>2+</sup>用量为1.0 mL组(Ni用量从左到右升高)

表5 不同Ni<sup>2+</sup>浓度时体系的吸光度测定数据

Ni <sup>2+</sup> 用量/mL	0	0.20	0.40	0.60	0.80	1.00
第一次测定吸光度	0	0.028	0.106	0.135	0.178	0.214
第二次测定吸光度	0	0.029	0.107	0.136	0.179	0.214
第三次测定吸光度	0	0.028	0.106	0.136	0.178	0.215
三次吸光度平均值	0	0.0283	0.1063	0.1357	0.1783	0.2143
标准偏差	0	0.000471405	0.000471405	0.000471405	0.000471405	0.000471405

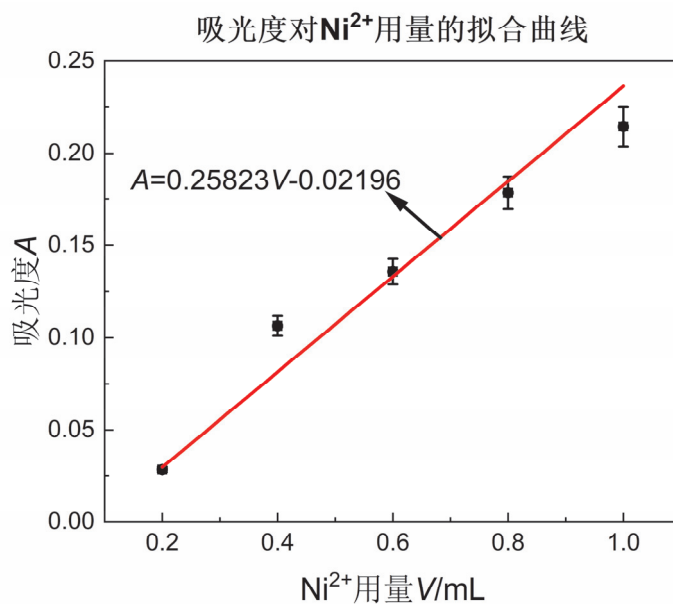
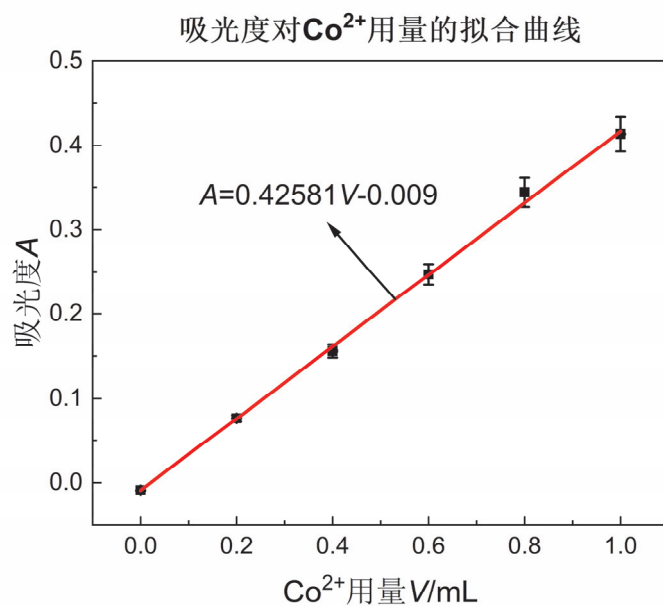


表6 不同Co<sup>2+</sup>浓度时体系的吸光度测定数据

Co <sup>2+</sup> 用量/mL	0	0.20	0.40	0.60	0.80	1.00
第一次测定吸光度	-0.009	0.077	0.157	0.247	0.344	0.413
第二次测定吸光度	-0.009	0.077	0.156	0.247	0.344	0.414
第三次测定吸光度	-0.009	0.076	0.155	0.247	0.344	0.414
三次吸光度平均值	-0.009	0.0767	0.156	0.247	0.344	0.4137
标准偏差	0	0.000471455	0.000816497	0	0	0.00047145



结果显示丁二酮肟法测量 $\text{Ni}^{2+}$ 所得到的标准曲线线性不太好,但可作为定性分析的依据。且采用丁二酮肟法测量时,会有硫酸铵固体析出,当碱性过强时甚至会有沉淀生成,导致测量不方便,误差也较大。因此,在后续的实验中,不再对 $\text{Ni}^{2+}$ 含量进行测量,而是通过 $\text{Co}^{2+}$ 的吸光度来判断条件优劣,萃取率仍是按照基础实验的方法进行计算。 $\text{Co}^{2+}$ 的标准曲线线性拟合程度较高,说明 $\text{Co}^{2+}$ -亚硝基R盐络合物较稳定, $\text{Co}^{2+}$ 单独存在时采用分光光度法检测是可行的。

### 7.3.2 对萃取pH和萃取次数的探究

由于在预实验中发现pH为4-6时,对 $\text{Co}^{2+}$ 和 $\text{Ni}^{2+}$ 的分离效果不好,可能是因为此pH条件下 $\text{Ni}^{2+}$ -亚硝基R盐络合物仍较稳定。因此,对体系pH = 3、3.5、4、5的情况下分别进行测量。另外,考虑到PEG加入量过少时可能会造成溶液不分相,将三次分开加入改为两次分开加入。结果见表7。

表7 不同萃取pH和次数吸光度相关结果

	参比	$\text{Co}^{2+}$ 1.0 mL	$\text{Ni}^{2+}$ 1.0 mL	$\text{Co}^{2+}$ 1.0 mL + $\text{Ni}^{2+}$ 1.0 mL
pH = 3	0	0.347	-0.001	0.347
pH = 3.5	0	0.376	0.055	0.360
pH = 4	0	0.331	0.070	0.377
pH = 5	0	0.370	0.046	0.400
pH = 5, 萃取两次	0	0.373	0.117	0.464

从结果可以看出,在pH = 3的情况下分离效果最好,此时 $\text{Co}^{2+}$ 的萃取率为 $0.347 \div 0.413 \times 100\% = 84.02\%$ ,且 $\text{Ni}^{2+}$ 萃取率几乎为0(单独测 $\text{Ni}^{2+}$ 时,其吸光度几乎为零;且 $\text{Co}^{2+}$ 与 $\text{Ni}^{2+}$ 混合样组和 $\text{Co}^{2+}$ 单独组吸光度相同)。这说明pH = 3时萃取效果最好,此时 $\text{Co}^{2+}$ 的萃取率较高, $\text{Ni}^{2+}$ -亚硝基R盐络合物在此pH条件下稳定性较差,因此能很好地将两者分离。

对于萃取次数,分开萃取两次与萃取一次相比, $\text{Co}^{2+}$ 的萃取率并未有明显上升,但 $\text{Ni}^{2+}$ 的萃取量明显增加,不能很好的将两者分离。

## 8 实验总结

(1) 本次实验先在pH = 5条件下对 $\text{Co}^{2+}$ 的分离进行了探究,发现PEG相对钴的萃取率较高。但 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 混合样测量得到的萃取率反常,因此在综合性实验中重点对不同实验条件下的萃取率进行探究,判断分析光度法对 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 含量进行测量是否可行。同时,还分别从萃取pH和萃取次数方面对最佳条件进行了探究,最终发现在pH = 3、一次萃取条件下,萃取效果最好。

(2) 在不同镍含量时测定钴的萃取率,发现 $\text{Ni}^{2+}$ 对 $\text{Co}^{2+}$ 的吸光度测量影响很大,且没有明显规律。当 $\text{Ni}^{2+}$ 含量较低时,其对 $\text{Co}^{2+}$ 的测量影响可忽略,但在浓度比较高时影响却比较大。另外该体系也不能得到镍的标准曲线。因此,在综合性实验中,采用了丁二酮肟法对其进行测量;线性相关性比亚硝基R盐显著提升。

## 9 结语

本实验是一个探究性非常强的分析化学综合实验,该实验不仅让学生了解了新型的双水相萃取体系,而且通过在既有实验条件的基础上针对实验过程中存在的问题进一步设计拓展实验探究内容,非常有利于提升学生发现、分析、解决问题的综合实验能力,为后续开展科研实践提供了很好的锻炼机会。

参 考 文 献

- [1] 王志华, 马会民, 马泉莉, 苏美红, 梁树权. 应用化学, **2001**, 18 (3), 173.
- [2] 邓凡政, 石影, 张宝娟, 王莉莉. 分析化学, **1998**, No. 9, 1115.
- [3] 邓凡政, 石影, 陈岩. 分析化学, **1997**, No. 2, 215.
- [4] 田锋. 微量镍和微量钴的分离富集研究[博士学位论文]. 昆明: 昆明理工大学, 2007.
- [5] 齐妍杰, 张旭, 沈庆峰, 张云彭, 许康, 焦志良. 矿冶, **2014**, 23 (4), 97.
- [6] 胡沈会, 徐焯璘, 杨伟侠, 陈萍, 姜浩晖, 沈源. 化学分析计量, **2020**, 29 (6), 113.