

doi:10.3969/j.issn.2095-1035.2021.01.006

磷矿及磷肥中氧化钙测定方法改进

罗琦林 倪海燕

(湖北冶金地质研究所(中南冶金地质研究所),湖北 宜昌 443003)

摘 要 为了解决磷矿及磷肥中氧化钙酸溶不完全和消除测定过程中磷酸根、镁、铁等的干扰,对磷矿和磷肥中氧化钙的测定方法进行改进。对不同酸溶解体系选择、酸用量、加热时间、干扰掩蔽实验、pH 值等条件进行实验,确定采用 10 mL 王水、3 mL 氢氟酸分解试样,加入 2 mL 盐酸溶解盐类,加入 10 mL 糊精和 5 mL 三乙醇胺溶液掩蔽 Mg^{2+} 、 Fe^{3+} 、 PO_4^{3-} 、 Al^{3+} 的干扰,无需过滤,在 $\text{pH} \approx 7$ 时预加 EDTA 至溶液清亮,再加入 KOH 调节溶液 $\text{pH} > 13$,加入适量的钙黄绿素指示剂,用 EDTA 溶液滴定至绿色荧光消失,测定磷矿和磷肥中氧化钙。实验结果表明,三个磷矿石标准样品和磷肥监控样氧化钙测定的相对标准偏差(RSD, $n=11$)为 0.21%~1.1%。实际磷矿和磷肥样品中氧化钙测定值与国家标准方法测定结果一致。

关键词 磷矿;磷肥;氧化钙;EDTA;方法改进

中图分类号:O655.2

文献标志码:A

文章编号:2095-1035(2021)01-0030-06

Improvement of Determination Method of Calcium Oxide in Phosphate Rock and Phosphate Fertilizer

LUO Qilin, NI Haiyan

(Hubei Institute of Metallurgical Geology (Central South Institute of Metallurgical Geology), Yichang, Hubei 443003, China)

Abstract In order to solve the incomplete dissolution of calcium oxide in phosphate rock and phosphate fertilizer, and eliminate the interference of phosphate, magnesium and iron in the determination process, the determination method of calcium oxide in phosphate rock and phosphate fertilizer was improved in this paper. Condition experiments such as selection of different acid dissolution systems, acid dosage, heating time, interference masking experiment, and pH value were carried out. The experiment was established that 10 mL of aqua regia and 3 mL of hydrofluoric acid were used for decomposition, 2 mL of hydrochloric acid was added to dissolve salts, 10 mL of dextrin and 5 mL of triethanolamine solution were added to mask the interference of Mg^{2+} , Fe^{3+} , PO_4^{3-} and Al^{3+} . The extract does not need to be filtered. EDTA was pre-added to clear solution at $\text{pH} \approx 7$ and KOH was added to adjust solution $\text{pH} > 13$. Then an appropriate amount of calcein indicator was added, and titrated with EDTA until the green fluorescence disappears. Finally, calcium oxide in phosphate rock and phosphate fertilizer is obtained. The experimental results showed that the relative standard deviation(RSD, $n=11$) of calcium oxide in three phosphate rock standard samples and

收稿日期:2020-05-12 修回日期:2020-06-10

基金项目:湖北省自然科学基金项目(2013CFB488)

作者简介:罗琦林,男,高级工程师,主要从事金属、非金属、无机分析研究。E-mail:1600572174@qq.com

本文引用格式:罗琦林,倪海燕. 磷矿及磷肥中氧化钙测定方法改进[J]. 中国无机分析化学, 2021, 11(1): 30-35.

LUO Qilin, NI Haiyan. Improvement of Determination Method of Calcium Oxide in Phosphate Rock and Phosphate Fertilizer[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2021, 11(1): 30-35.

phosphate fertilizer monitoring samples were in the range of 0.21%—1.1%. The measured value of calcium oxide in actual phosphate rock and phosphate fertilizer samples were consistent with that of the national standard method.

Keywords phosphate rock; phosphate fertilizer; EDTA; calcium oxide; method improvement

前言

自然界已探明的含磷矿物有一百多种,磷矿石是生产磷肥及磷酸盐、黄磷、磷酸的主要原料,其系列产品广泛应用于国防、冶金、化工、医药、航空、农药、纺织、汽车、电子等各个领域。磷矿石是一种有限的非再生矿产资源,合理开发和利用磷矿石,实现磷资源的可持续发展,具有十分重要的战略意义^[1-2]。

磷矿石中具有工业意义并能开采利用的只有磷灰石和磷块岩,它们均含有较高的磷酸钙。因此氧化钙含量是评价磷矿石资源价值的重要指标,实际中常用五氧化二磷和氧化钙的比值来决定磷矿石的质量标准,基本要求在1.4~2.1。钙镁磷肥作为常用复合肥,其中氧化钙含量是衡量磷肥质量的重要指标之一。所以准确测定磷矿及磷肥中的氧化钙含量具有十分重要的指导意义^[3]。目前现行测定磷矿及磷肥中氧化钙的有效方法有GB/T 1871.4—1995^[4]、GB 20412—2006^[5](钙镁磷肥)、《岩石矿物分析》^[6]和《岩石和矿石分析规程》^[7]等。方法^[4]中第一方法步骤繁杂,分析过程较长;第二方法由于使用荧光指示剂,滴定终点易受少量钠盐的影响,致使荧光消失不明显,终点难以判定,分析结果偏差较大。方法^[5]是测定钙镁磷肥中氧化钙和氧化镁含量,需要氧化钙含量时,还要测定氧化镁的含量,然后乘系数扣减才能计算出氧化钙含量;而且在滴定过程中为了掩蔽铁、铝等金属离子,使用的剧毒氰化钾对人及环境造成毒害和污染。于丽丽等^[8]采用分光光度法测定稀土磷矿浸出液中磷的含量。冯晓军等^[9-10]用盐酸、硝酸、高氯酸溶样,ICP-AES及内标法测定磷矿中的主要氧化物。还有杨润泉等^[11-12]用X射线荧光光谱仪测定磷矿样品的主次成分。这些方法需要使用大型仪器,运行成本比较高。为此,本文重点研究了不同酸处理磷矿及磷肥样品测定氧化钙的条件,找到样品中氧化钙测定酸溶解完全的条件,通过加入适量三乙醇胺和糊精消除磷酸根和镁等的干扰,优化了EDTA直接滴定法测定氧化钙的反应体系。方法应用于不同的磷矿标准样品、磷肥监控样和实际样品,结果满意。

1 实验部分

1.1 主要试剂与材料

盐酸、硝酸、氢氟酸均为分析纯,糊精溶液(50 g/L),三乙醇胺溶液V/V(1+4),氢氧化钾溶液(200 g/L),硼酸(0.025 g/mL)。

钙黄绿素指示剂:称取2 g钙黄绿素,加1.2 g百里酚酞和40 g KCl,研磨混匀,保存于磨口瓶中。

酸性铬蓝K-萘酚绿B混合指示剂:称取40 g KCl、2 g萘酚绿B和1 g酸性铬蓝K,磨细混匀后,保存于磨口瓶中。

EDTA(乙二胺四乙酸二钠)标准溶液(0.020 mol/L):参照GB/T 601—2016方法配制并标定。

磷矿石标准样品 GBW07210、GBW07211、GBW07212及肥料质控样F-51、F-52、F-53(CaO含量分别为51.30%、40.71%、19.42%、31.70%、47.60%、45.33%)。

其余实验所用试剂均为分析纯,水为超纯水。

1.2 实验方法

称取0.05~0.10 g(视样品含量而定,精确至0.000 1 g)试样置于100 mL聚四氟乙烯烧杯中,用少量水润湿样品,加入10 mL王水,3 mL HF,置于低温电热板上微沸30 min,摇动使样品溶解,加入10 mL硼酸溶液,蒸至近干,加2 mL盐酸及20 mL蒸馏水,稍加热使杯中可溶性盐类溶解,冷却,转移至玻璃烧杯中加水至120 mL左右,加入5 mL三乙醇胺溶液,10 mL糊精溶液,调节pH≈7,滴加EDTA至溶液接近清亮,加入KOH溶液20 mL,调节溶液pH>13,加适量钙黄绿素指示剂,用EDTA标准溶液滴定至绿色荧光消失(在黑色背景下,0.5 min之内不褪色为标志)。随同试样做空白实验。按公式(1)计算氧化钙含量。

$$\omega/\% = T \times (V - V_0) \times 0.001/m \times 100 \quad (1)$$

式中: ω —试样中氧化钙含量,%; T —EDTA标准溶液对氧化钙的滴定系数,mg/mL; V —试样消耗的EDTA标准溶液体积,mL; V_0 —空白试样消耗的EDTA标准溶液体积,mL; m —试样的质量,g。

2 结果与讨论

2.1 样品酸分解体系选择

称取 0.10 g(精确至 0.000 1 g)磷矿石国家标准物质 GBW07210、GBW07211、GBW07212 和肥料质控样 F-51、F-52、F-53 于 4 组烧杯中。按照下列 4 种酸分解体系处理样品:方法 1,样品加入 10 mL 浓盐酸,置于低温电热板上煮沸 30 min,随后按实验方法进行;方法 2,样品加入 10 mL 浓硝酸,置于低温电热板上煮沸 30 min,随后按实验方法进行;方法 3,样品加入 10 mL 王水,置于低温电热板上煮沸

30 min,随后按实验方法进行;方法 4,样品加入 10 mL 王水和 3 mL 氢氟酸,置于低温电热板上煮沸 30 min,按实验方法进行。氧化钙测定结果见表 1。结果表明,方法 1 和方法 2 中,单独用盐酸或硝酸来溶解磷矿和磷肥样品,样品分解不完全,氧化钙测定结果偏低;方法 3 中王水是无机酸中具有较强分解能力的混酸,能溶解大部分的矿石,氧化钙测定结果较好;方法 4 中王水和氢氟酸溶解磷矿和磷肥效果最好,氧化钙测定结果满意。因此,为了确保磷矿和磷肥中氧化钙溶解完全,本文选择方法 4,即王水加氢氟酸作为磷矿和磷肥试样酸溶分解体系。

表 1 不同酸分解测定磷矿及磷肥中氧化钙结果

Table 1 Determination of calcium oxide in phosphate rock and phosphate fertilizer by different acid decomposition samples

方法	GBW07210	GBW07211	GBW07212	F-51	F-52	F-53	/%
方法 1	42.16	35.22	13.67	25.67	41.48	39.03	
方法 2	42.55	37.16	15.07	23.32	43.86	37.01	
方法 3	51.16	40.58	19.28	31.55	47.41	45.06	
方法 4	51.33	40.78	19.38	31.66	47.71	45.26	
推荐值	51.32	40.71	19.42	31.70	47.60	45.33	

2.2 王水用量实验

称取 0.10 g(精确至 0.000 1 g)磷矿石国家标准物质和肥料监控样置于 100 mL 聚四氟乙烯烧杯中,用少量水润湿样品,分别加入 2、5、8、10、15、18、20 mL 王水,加 3 mL HF,置于低温电热板上加热

30 min,后按实验方法进行。实验结果见表 2。结果表明,当王水用量小于 10 mL 时,所测定结果稍偏低。当王水用量大于等于 10 mL 时,所测定结果与推荐值吻合。为了节约试剂,实验选择王水用量为 10 mL。

表 2 不同王水用量测定磷矿和磷肥中氧化钙结果

Table 2 Determination of calcium oxide in phosphate rock and phosphate fertilizer with different amounts of aqua regia /%

王水用量 ¹⁾	GBW07210	GBW07211	GBW07212	F-51	F-52	F-53	/%
2	50.22	38.21	18.07	29.18	42.15	41.88	
5	50.66	38.69	18.68	29.95	45.89	42.33	
8	51.00	39.55	19.05	30.58	46.83	44.01	
10	51.36	40.68	19.43	31.66	47.73	45.26	
15	51.41	40.84	19.50	31.72	47.68	45.35	
18	51.38	40.69	19.28	31.69	47.55	45.39	
20	51.30	40.70	19.37	31.76	47.62	45.28	

注:¹⁾单位为 mL,下同。

2.3 氢氟酸用量实验

称取 0.10 g(精确至 0.000 1 g)磷矿石国家标准物质和肥料监控样置于 100 mL 烧杯中,加 10 mL 王水,分别加入 HF 0.5、1、2、3、4、5、6 mL,置于低温电热板上加热 30 min,后同实验方法。实验结果见表 3。结果表明,加入氢氟酸使得有些硅(铝)(如

GBW07212 中二氧化硅含量高达 38.80%)含量高的样品能够完全分解,盐酸提取后溶液清亮,无需分离,有利于滴定。当王水用量为 10 mL,HF 用量小于 3 mL 时,所测定结果稍偏低。当 HF 用量大于等于 3 mL 时,所测定结果与推荐值吻合较好。为了节约试剂,实验选择 HF 用量为 3 mL。

表 3 不同氢氟酸用量测定磷矿和磷肥中氧化钙结果
Table 3 Determination of calcium oxide in phosphate rock and phosphate fertilizer
by different hydrofluoric acid dosage

HF 用量 ¹⁾	GBW07210	GBW07211	GBW07212	F-51	F-52	F-53
0.5	50.11	38.15	18.03	29.02	42.09	41.55
1	50.58	38.70	18.55	29.88	45.92	42.28
2	50.97	39.66	19.11	31.32	46.88	44.90
3	51.36	40.69	19.44	31.67	47.73	45.29
4	51.39	40.81	19.49	31.71	47.70	45.31
5	51.27	40.72	19.33	31.70	47.68	45.37
6	51.31	40.70	19.39	31.75	47.66	45.30

2.4 加热时间实验

称取 0.10 g(精确至 0.000 1 g)磷矿石国家标准物质和肥料监控样置于一组 100 mL 烧杯中,用少量水润湿样品,加入 10 mL 王水,3 mL HF,分别置于低

温电热板上加热 10、15、20、25、30、35、40、45 min。取下稍冷却,后同实验方法。实验结果见表 4。结果表明,时间大于 30 min 所测定的氧化钙结果与推荐值较吻合。因此,实验选择 30 min 作为溶样时间。

表 4 不同加热时间测定磷矿和磷肥中氧化钙结果
Table 4 Determination of calcium oxide in phosphate rock and phosphate fertilizer by different heating time

加热时间 ²⁾	GBW07210	GBW07211	GBW07212	F-51	F-52	F-53
10	38.17	26.78	8.17	15.89	25.86	19.81
20	43.96	33.31	11.25	24.30	30.33	27.36
25	50.23	38.69	15.38	28.11	41.57	37.91
30	51.36	40.68	19.43	31.66	47.73	45.26
35	51.44	40.77	19.39	31.69	47.70	45.29
40	51.30	40.59	19.51	31.73	47.66	45.30
45	51.41	40.71	19.44	31.61	47.82	45.28

注:²⁾单位为 min。

2.5 掩蔽剂实验

磷矿和磷肥中的主要成分就是磷酸盐,经过王水加 HF 溶矿后,溶液中主要存在有 Mg^{2+} 、 Fe^{3+} 、 PO_4^{3-} 、 Al^{3+} 等的干扰,其主要表现在两方面:一是对滴定反应的干扰。在滴定过程中, Mg^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 等干扰离子也发生反应,多消耗 EDTA 造成滴定误差;二是指示剂也会与 EDTA 形成同样颜色的配合物,使 Ca^{2+} 的计量点不易检测,最终导致滴定结果误差。在鄂西地区磷矿及钙镁磷肥中,Mg 含量一般较高,有的甚至高达 16.50%,在加入 KOH 调节 pH>13 的时候,Mg 会形成 $Mg(OH)_2$ 吸附 Ca^{2+} 从而干扰钙的滴定。在查阅资料 and 大量实验的基础上,加入

50 g/L 糊精,可以消除钙被吸附的影响。加入 5 mL 三乙醇胺,能与 Fe^{3+} 、 PO_4^{3-} 、 Al^{3+} 形成稳定的配合物,且不与钙作用,消除了 Fe^{3+} 、 PO_4^{3-} 、 Al^{3+} 的干扰。因此,选择在加入三乙醇胺后加入适量的糊精溶液(50 g/L),以消除 Mg^{2+} 、 PO_4^{3-} 等的干扰。称取 0.1000 g 磷矿石国家标准物质和肥料监控样置于 100 mL 聚四氟乙烯烧杯中,按实验方法处理试样,实验过程中分别加糊精溶液 3、5、8、10、13、15、20 mL。实验结果见表 5。结果表明,加入的糊精溶液能起到一定的掩蔽作用。当加入 10 mL 时,既能起到掩蔽作用,又对滴定误差的干扰最小,能够获得满意的氧化钙测定结果。因此,选择加入 10 mL 糊精溶液。

表 5 加入不同量糊精溶液磷矿和磷肥中氧化钙结果
Table 5 Results of adding different amounts of dextrin solution to phosphate
rock and calcium oxide in phosphate fertilizer

糊精体积 ¹⁾	GBW07210	GBW07211	GBW07212	F-51	F-52	F-53
3	51.54	40.91	19.68	32.51	47.99	45.88
5	51.48	40.88	19.60	32.37	48.22	45.79
8	51.40	40.82	19.51	32.29	47.90	45.80
10	51.36	40.68	19.43	31.66	47.63	45.26
13	51.41	40.55	19.22	31.43	47.48	44.96
15	51.52	40.60	19.20	31.39	47.37	45.01
20	51.44	40.54	19.31	32.39	47.98	45.10

2.6 pH 值和预加 EDTA 实验

EDTA 滴定 Ca 的反应是一个络合滴定过程。 Ca^{2+} 与 EDTA(Y^{4-}) 的络合反应为: $\text{Ca}^{2+} + \text{Y}^{4-} \rightleftharpoons \text{CaY}^{2-}$ ($K_{\text{稳}} = [\text{CaY}^{2-}] / [\text{Ca}^{2+}] [\text{Y}^{4-}]$)。当温度为 20 °C, $C_{\text{EDTA}} = 0.1 \text{ mol/L}$ 时 $\log K_{\text{稳}} \approx 10.69$ 。而此

EDTA 与 Ca^{2+} 络合反应, 将大部分 Ca^{2+} 与 EDTA 形成稳定的络合物, 然后在 $\text{pH} > 13$ 的条件下滴定, 最终形成最稳定的络合物而达到终点。这样简便易行, 准确可靠, 而且减少滴定误差。

称取 0.10 g (精确至 0.000 1 g) 磷矿石国家标准物质和肥料监控样置于 100 mL 聚四氟乙烯烧杯中, 按实验方法至加入糊精溶液 10 mL, 未经在 $\text{pH} \approx 7$ 时预加 EDTA, 直接加入 KOH 溶液 20 mL, 后同实验方法。同做空白实验。并由此计算氧化钙含量。结果见表 6。

表 6 EDTA 直接滴定氧化钙测定结果

Table 6 Determination of calcium oxide by EDTA direct titration

/%

试样编号	GBW07210	GBW07211	GBW07212	F-51	F-52	F-53
测定值	50.88	42.06	19.05	31.92	47.99	45.00
推荐值	51.32	40.71	19.42	31.70	47.60	45.33
绝对差	0.44	-1.35	0.37	-0.22	-0.39	0.33

在实验过程中, 由于没有在微酸性 ($\text{pH} \approx 7$) 条件下预加 EDTA, 样品中的 PO_4^{3-} 与 Ca^{2+} 的络合反应还是大量存在的。在滴定过程中, 由于 EDTA 不断地络合 Ca^{2+} , 从而导致 PO_4^{3-} 与 Ca^{2+} 的络合物不断地释放出 Ca^{2+} , 这两个反应同时进行, 所以滴定时间比较长, 终点不易判断, 从而导致结果不是太准确。而实验方法中在微酸性条件下, 加入掩蔽剂, 通过预加 EDTA 和 Ca^{2+} 络合反应, 然后调节 $\text{pH} > 13$, 在碱性条件下形成最稳定的络合物, 终点判断非常明显 (无返色现象)。氧化钙测定结果满意。方法简便、快速、准确。

2.7 准确度实验

选取磷矿石国家标准和磷肥质控样品, 按照实验方法进行氧化钙测定, 结果见表 7。测定结果的相对标准偏差为 0.21%~1.1%, 实验精密度良好。

表 7 磷矿石标准物质和磷肥中氧化钙测定结果

Table 7 Determination results of calcium oxide in phosphate rock reference material and phosphate fertilizer ($n=11$)

/%

试样编号	推荐值	平均值	绝对差	相对标准偏差 RSD
GBW07210	51.32	51.41	0.09	0.30
GBW07211	40.71	40.82	0.11	0.21
GBW07212	19.42	19.23	0.19	0.35
F-51	31.70	31.65	0.05	0.44
F-52	47.60	47.88	0.28	1.0
F-53	45.33	45.02	0.31	1.1

2.8 实际样品分析

选取了保康磷矿石 (K14-1、K14-2、K14-3)、夷陵区樟村坪 (K15-1、K15-2)、邓村 (K15-3) 三地磷矿及湖北兴发集团的钙镁磷肥样品 (磷肥 A、B、C) 进行测定, 结果见表 8。

表 8 实际磷矿石和磷肥样品中氧化钙分析结果

Table 8 Analysis results of calcium oxide in actual phosphate rock and phosphate

fertilizer samples				/%
样品编号	本文方法	GB/T 1871.4—1995	GB 20412—2006	绝对差
K14-1	37.88	37.93		0.05
K14-2	52.61	52.58		0.03
K14-3	46.58	46.56		0.02
K15-1	48.05	48.11		0.06
K15-2	31.80	31.83		0.03
K15-3	33.15	33.12		0.03
磷肥 A	32.88		32.92	0.04
磷肥 B	33.48		33.39	0.09
磷肥 C	43.14		43.22	0.08

3 结论

通过研究, 制定了一套盐酸、硝酸、氢氟酸溶解试样, 不经分离, 直接测定磷矿及磷肥样品中氧化钙的改进方法, 同时在微酸性 ($\text{pH} \approx 7$) 条件下预加 EDTA, 让其与 Ca^{2+} 充分反应, 降低其它元素干扰, 提高测定方法灵敏度及准确度, 方法操作简单, 测定结果准确可靠。该方法与 GB/T 1871—1995 容量法和 GB 20412—2006 比较, 流程更加简便、连续、可操作性强。

参考文献

- [1] 杨彦林. 云南省磷矿成因及其研究方法[J]. 中国科技博览, 2015(14): 312-314.
- YANG Yanlin. Genesis and research methods of phosphate ore in Yunnan province[J]. China Science and Technology Expositions, 2015(14): 312-314.

- [2] 马鸿文,刘昶江,苏双青,等. 中国磷资源与磷化工可持续发展[J]. 地学前缘,2017,24(6):133-141.
MA Hongwen, LIU Changjiang, SU Shuangqing, et al. Phosphorus resources and sustainable development of phosphorus chemical industry in China[J]. Geoscience Frontier, 2017, 24(6): 133-141.
- [3] 武汉大学. 分析化学:上册[M]. 第五版. 北京:高等教育出版社,2006.
Wuhan University. Analytical Chemistry, First Volume[M]. Fifth Edition. Beijing: Higher Education Press, 2006.
- [4] 化工部化工矿山设计研究院. 磷矿石和磷精矿中氧化钙含量的测定(一)草酸盐分离—EDTA容量法(仲裁法), (二)EDTA容量法:GB/T 1871. 4—1995[S]. 北京:中国标准出版社,1995.
Chemical Mine Design and Research Institute of the Ministry of Chemical Industry. Phosphate rock and concentrate—Determination of calcium oxide content—Volumetric methods (1) Oxalate separation-EDTA volumetric method (arbitration method), (2) EDTA volumetric method: GB/T 1871. 4—1995[S]. Beijing: China Standards Publishing House, 1995.
- [5] 全国肥料和土壤调理剂标准化技术委员会(SAC/TC 105). 钙镁磷肥:GB 20412—2006[S]. 北京:中国标准出版社,2006.
National Technical Committee for Standardization of Fertilizer and Soil Conditioning Agents(SAC/TC 105). Calcium magnesium phosphate: GB20412—2006[S]. Beijing: China Standards Publishing House, 2006.
- [6] 岩石矿物分析编委会. 岩石矿物分析:第二分册[M]. 第四版. 北京:地质出版社,2011:206-221, 236-242.
Editorial Board of Rock and Mineral Analysis. Analysis of rocks and minerals: Second Volume[M]. Fourth Edition. Beijing: Geological Publishing House, 2011: 206-221, 236-242.
- [7] 地质矿产部. 岩石和矿石分析规程:第二分册[M]. 西安:陕西科学技术出版社,1994:301, 337-341, 404-408, 464-467.
Ministry of Geology and Mineral Resources. Rules for analysis of rocks and ores: Second Volume[M]. Xi'an: Shaanxi Science and Technology Publishing House, 1994: 301, 337-341, 404-408, 464-467.
- [8] 于丽丽,肖飞燕,吴石凤. 分光光度法测定稀土磷矿浸出液中磷的含量[J]. 中国无机分析化学,2018,8(4):43-46.
YU Lili, XIAO Feiyan, WU Shifeng. Determination of phosphorus in rare earth phosphate leaching solution by spectrophotometry[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2018, 8(4): 43-46.
- [9] 冯晓军,姜威,薛菁,等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法同时测定磷矿中12种组分[J]. 冶金分析,2017,37(5):53-58.
FENG Xiaojun, JIANG Wei, XUE Jing, et al. Simultaneous determination of twelve components in phosphate ore by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[J]. Metallurgical Analysis, 2017, 37(5): 53-58.
- [10] 饶玲,刘红,陈燕芹,等. 电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)法测定含稀土磷矿中钛[J]. 中国无机分析化学,2017,7(3):29-32.
RAO Ling, LIU Hong, CHEN Yanqin, et al. Determination of titanium in rare earth phosphate ores by ICP-OES[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2017, 7(3): 29-32.
- [11] 杨润泉. X射线荧光光谱仪无标样分析测定磷矿浮选样品的组成[J]. 磷肥与复肥. 2010,25(4):70-72.
YANG Runquan. Determination of sample composition by X-ray fluorescence spectrometer analysis without standard sample in phosphate flotation[J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 2010, 25(4): 70-72.
- [12] 李红叶,许海娥,李小莉,等. 熔融制片-X射线荧光光谱法测定磷矿石中主次量组分[J]. 岩矿测试,2009,28(4):379-381.
LI Hongye, XU Haie, LI Xiaoli, et al. Determination of major and minor components in phosphate ores by X-ray fluorescence spectrometry with fused bead sample preparation[J]. Rock and Mineral Analysis, 2009, 28(4): 379-381.