

类水滑石化合物制备方法研究综述

刘 红, 陆天虹, 李淑萍

(南京师范大学化学与环境科学学院, 江苏 南京 210097)

[摘要] 类水滑石化合物 (HTlc) 是一类阴离子层状化合物, 具有碱性和酸性的特征、层间阴离子的可交换性、微孔结构和记忆效应. 本文简单介绍了 HTlc 材料的制备方法, 并比较了各种制备方法的优缺点. 其中, 共沉淀法是目前最普遍使用的制备方法.

[关键词] 类水滑石化合物, 制备方法, 共沉淀法

[中图分类号] O 642. 5 [文献标识码] A [文章编号] 1001-4616(2009) 02-0082-05

Investigation Survey of Preparation Methods for Hydrotalcite-like Compounds

Liu Hong Lu Tianhong Li Shuping

(School of Chemistry and Environmental Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210097, China)

Abstract Hydrotalcite-like compounds (HTlc) is a type of the layered anion compounds and possess the alkaline and acidic characteristics, the interlayer anion exchangeability, the microporous structure and the memory effect. This paper survey the different preparation methods and compare the advantages and disadvantages of the different preparation methods. Coprecipitation method is the most commonly used one in all the synthesis methods.

Key words hydrotalcite-like compounds, preparation methods, coprecipitation method

1 HTlc简介

天然的水滑石是 $Mg_3Al_2(OH)_6CO_3 \cdot 4H_2O$. 而 HTlc 是由类水镁石正八面体通过共用边二维伸展构成层状结构, 层和层之间有孔隙, 通常称为通道. 类水镁石层中由于 3 价金属离子同晶置换部分 2 价金属离子而带有剩余正电荷, 这种由晶体结构本身产生的电荷与外界条件无关, 所以称为永久正电荷. 为维持电中性, 在通道中存在阴离子以平衡片层所带的剩余正电荷. 通道中的阴离子是可以交换的, 并与外界条件, 如 pH 值、电解质等有关, 因而 HTlc 有时也被称为阴离子粘土^[1-6]. 图 1 为 HTlc 的结构示意图.

类水滑石化合物的化学组成通式可表示为

$[M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(OH)_2]^{x+}A_n^{n-} \cdot mH_2O$. 式中, M^{2+} 代表 2 价金属阳离子, 如 Mg^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ca^{2+} 等, M^{3+} 代表 3 价金属阳离子, 如 Al^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Mn^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Co^{3+} 、 Ni^{3+} 、 La^{3+} 等, A^{n-} 为负电荷数为 n 的阴离子.

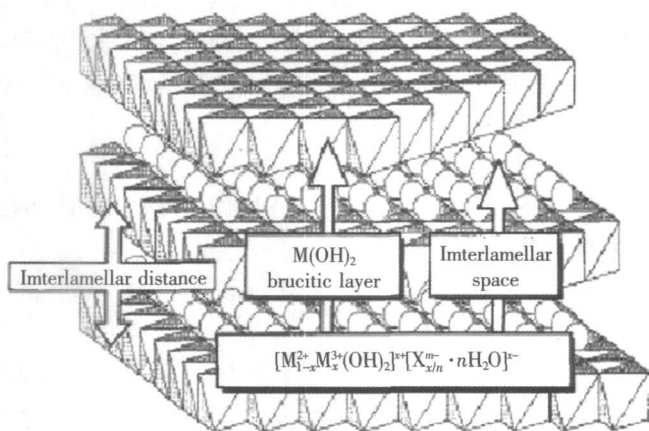


图 1 HTlc 的结构示意图

Fig.1 The scheme of the HTlc structure

收稿日期: 2008-06-15

基金项目: 江苏省自然科学基金 (BK2007223) 资助项目

通讯联系人: 李淑萍, 副教授, 研究方向: 药物载体. E-mail: lishuping@njnu.edu.cn

子,如 Cl^- 、 OH^- 、 NO_3^- 、 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 以及有机阴离子, x 是每摩尔化合物中 M^{3+} 的摩尔分数, m 是每摩尔 HTlc 化合物中的结晶水的摩尔数。2价和 3价金属离子的不同配对组成了种类繁多的类水滑石物质,除此之外,1价和 3价阳离子(例如 Li^+ 、 Al^3+)及含 4价离子,如 Zr^{4+} 、 Sn^{4+} 和 Ti^{4+} 的带有不同阴离子的 HTlc 也有报道^[7,8]。

由于 HTlc 独特的结构和电性质,它们在催化剂、催化剂载体、杀虫剂、污水处理剂、电流变调节剂、医药、医药载体等众多领域具有广泛的应用,因而引起了广大科学工作者的关注。实际上,类水滑石族已经形成了一类非常有潜力的无机化合物家族^[9]。

HTlc 的制备方法很多,但各种方法各有其优缺点,对其进行全面、系统的研究可以为 HTlc 在工农业方面的应用提供理论指导。

2 HTlc 的制备方法研究

HTlc 主要通过盐和碱反应、盐和氧化物反应和离子交换反应制得。为了制得理想的类水滑石材料,国内外的研究工作者做了大量的探索工作,通过改变 HTlc 的合成路线、优化合成的工艺条件,衍生出不同的制备方法。如共沉淀法、诱导水解法、溶胶-凝胶法、盐-氧化物法、成核-晶化隔离法等。

2.1 共沉淀法

共沉淀法是通过混合金属盐溶液与碱金属氢氧化物的反应而得到 HTlc 的。首次合成 HTlc 是用共沉淀法进行的,共沉淀法也是合成 HTlc 的最常用的方法。其中金属盐可用硝酸盐、硫酸盐、氯化物和碳酸盐等,碱可以用氢氧化钠、氢氧化钾、氨水等。例如,用共沉淀法 $\text{Mg}_{10}\text{Al}_2(\text{OH})_{24}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的制备手续如下:按照 Mg 和 Al 的摩尔比为 5 配制成的 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 混合溶液,将 NaOH 和 Na_2CO_3 按一定配比制成的碱溶液,在 40℃ 和强烈搅拌下逐滴滴入混合溶液中,使溶液 pH 值在 9~10 于 65℃ 老化 18 h,洗涤,80℃ 干燥 12 h 后,即得 $\text{Mg}_{10}\text{Al}_2(\text{OH})_{24}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ^[10]。

共沉淀法按照过饱和度可分为低过饱和度法 (PLS) 及高过饱和度法 (PHS)。低过饱和度法是将碱液缓慢加入到盐混合溶液中,通过控制滴加速度来控制 pH 值。而高过饱和度法是将混合溶液在剧烈搅拌下快速加入到碱液中。用 PLS 法制备 HTlc 的例子如下:按一定比例将 Co 和 Al 硝酸盐配成混合盐溶液,将 NaOH 和 Na_2CO_3 也按一定比例配成混合碱溶液。加热至一定温度后,将 2 种溶液按一定滴速在激烈搅拌下同时滴入一定量的水中,维持溶液的 pH 在一恒定值。在继续搅拌老化 1 h 后,过滤、洗涤、80℃ 下烘干,得到产物。用 PHS 法制备 HTlc 的例子如下:将混合盐溶液和混合碱溶液各自预先加热到一定温度后,快速将两种溶液同时倒入预先加热到相同温度的水中,激烈搅拌老化 1 h 后,过滤、洗涤、80℃ 下烘干,得到产物。一般常用 PLS 法来制备 HTlc,因为用 PHS 法制备时往往由于搅拌速度跟不上沉淀速度,常会伴有氢氧化物杂相的生成^[11-13]。按照 pH 值来分,共沉淀法还包括变化 pH 值共沉淀法和恒定 pH 值共沉淀法。变化 pH 值共沉淀法制备手续与 PLS 法相同,而恒定 pH 值共沉淀法基本上与 PHS 法相同。

要得到纯净和结晶度良好的水滑石样品,还需注意以下几个方面^[14]:

- (1) 金属比要合适,3价金属所占总金属的比例在 0.2 与 0.34 之间。
- (2) 在制备非 CO_3^{2-} 阴离子 HTlc 时,应特别注意隔绝空气,一般要在 N_2 气氛中制备。
- (3) 要严格控制 pH 值,以避免氢氧化物杂相的生成。pH 值过高还会造成 Al^{3+} 及其他离子的溶解,而低的 pH 值会使合成按复杂的路线进行,并且合成不完全。

(4) 晶化后处理。为得到结晶度良好的产品,在共沉淀发生后,必须经过一段时间的晶化。晶化过程可是静态的,也可以是动态的,必要时加压晶化。水滑石晶化过程研究表明:将沉淀步骤所得浆液置于高压釜中,在较高温度下水热静态晶化,比在常压、一定温度下搅拌晶化所得水滑石晶形较好,晶粒较大,晶化时间相对较短。

用共沉淀法制备 HTlc 的主要优点是适用范围广。首先,几乎所有的 M^{2+} 和 M^{3+} 的 HTlc 都可用共沉淀法制备。其次,对于同一种 M^{2+} 和 M^{3+} 体系,只要调整 M^{2+} 和 M^{3+} 的原料比,就可制备一系列 $[\text{M}^{2+}] / [\text{M}^{3+}]$ 比值不同的 HTlc。第三,对于同一种 M^{2+} 和 M^{3+} 体系,可通过选择原料阴离子的不同,制备一系列金属离子相同而阴离子不同的 HTlc^[15,16]。第四,用共沉淀法可合成二元类、三元类、四元类和五元类 HTlc 只有当金属离子在碱性介质中不稳定,或当盐类不可溶时,共沉淀法才无法使用。

2.2 离子交换法

离子交换法可以说是共沉淀法的一种补充,当某些 HTlc 不能直接用共沉淀法制备时,先可用共沉淀法制备阴离子不同的 HTlc,然后用需要的阴离子与 HTlc 中原有阴离子交换,得到所需的 HTlc^[17, 18].

离子交换法的使用有一些限制.

(1) 一般不能用大体积无机阴离子去交换小体积无机阴离子.一般要先用共沉淀法制备大体积有机阴离子的 HTlc,然后用大体积无机阴离子用离子交换法去取代有机阴离子而制得大体积无机阴离子 HTlc 例如, Drezlzon 在研究中,先用共沉淀法制备了对苯二甲酸根 (TA) 阴离子的 HTlc $M_{g12}Al_6(OH)_{12}(TA) \cdot xH_2O$. 然后在微酸性条件下分别用含 $NaVO_3$ 或 $Na_2M_2O_4 \cdot H_2O$ 的溶液来进行置换反应,得到 $M_{g12}Al_6(OH)_{36}(V_{10}O_{28}) \cdot xH_2O$ 或 $M_{g12}Al_6(OH)_{36}(M_{07}O_{24}) \cdot xH_2O$ HTlc.

(2) 一般不能用交换能力低的阴离子去取代交换能力高的阴离子.在常见的无机阴离子中,其可被交换的顺序为 $NO_3^- \geq Cl^- > SO_4^{2-} > CO_3^{2-}$,即 NO_3^- 最易被其他阴离子所交换,而 CO_3^{2-} 通常只是交换其他离子.一般来说,阴离子的电荷越高,半径越小,则交换能力越强.

(3) HTlc 本身的交换能力也有差异. HTlc 的组成对离子交换反应也产生一定影响,如 $MgAl- HTlc$ 和 $ZnAl- HTlc$ 通常易于进行离子交换,而 $NaAl- HTlc$ 则往往较难.一般来说,层间结合水较多有利于交换,表面结合水较多不利于交换.

(4) 溶剂对离子交换能力也有影响.有的溶剂能使 HTlc 发生溶胀,使 HTlc 容易进行离子交换.

用离子交换法是合成具有较大阴离子基团的 HTlc 的重要方法,而且通过控制离子交换的反应条件,不仅可以保持水滑石原有的晶相结构,还可以对层间阴离子的种类和数量进行设计和组装.但离子交换法也有一些缺点,首先,由于上述的一些限制,因此能用离子交换法来制备的 HTlc 的种类受到限制,其次,用离子交换法制备 HTlc 的用时较长.

2.3 水热法

水热法是将共沉淀得到的沉淀与母液置于反应釜中,密封后在一定温度下进行不同时间的静态处理来得到 HTlc 例如,用水热法合成 $MgAl- HTlc$ 的手续如下:配置 $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 和 $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ 混合溶液及 $NaOH$ 和 Na_2CO_3 混合溶液,将上述两种溶液快速混合成核,得白色浆液,迅速将浆液放入高压釜中,在不同温度下使浆液晶化.晶化后进行抽滤、洗涤, $70^\circ C$ 干燥 12 h 可得不同类型的 $MgAl- HTlc$ ^[19, 20].

用水热法制备的 HTlc 的主要特征是制得的 HTlc 具有明显的层状结构,晶相结构完整,结晶度高.如经 $450^\circ C$ 高温处理, HTlc 会失去层间水和层间阴离子,原有的层状结构消失.这种 HTlc 有一些特殊的性质.如经高温处理的 $MgAl- HTlc$ 对 F^- 有较好的吸附性,可用来进行含氟污水的治理^[21-23].

2.4 诱导水解法

诱导水解法合成 HTlc 基本过程如下:首先,在一定 pH 值下,制备 3 价金属阳离子的氢氧化物沉淀,在该 pH 值下,将制得的氢氧化物悬浊液加入相同 pH 值的 2 价金属离子的盐溶液中,使 2 价金属阳离子诱导水解,形成双金属氢氧化物沉淀,2 价金属阳离子诱导水解会使 pH 值降低,所以在反应过程中要不断滴加碱液,反应直至 pH 值不再变化为止,就得到 HTlc Paulhiac 等将 Al_2O_3 浸渍在 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 的氨络合物中,发现在 $6.5 \leq pH \leq 8.5$ 时,特别是 pH 值接近 Al_2O_3 的等电点 7.3 时,就形成 HTlc^[24-27].

2.5 盐-氧化物合成法

该方法的制备过程是将 ZnO 悬浮液与过量的 $CrCl_3$ 水溶液在室温反应数天,得到组成为 $Zn_2Cr(OH)_6Cl \cdot 2H_2O$ 的产物,这是一种简单的固-液反应.通过降低 ZnO 悬浮液的含量(质量分数 2% ~ 5%) 和 $CrCl_3$ 的加入速度或者延长陈化时间,可在一定程度上改善合成 HTlc 的结晶度^[28, 29].

该法也有一些问题.首先,用该法只能制备几种 HTlc 如 $ZnCr- HTlc$ 、 $CuCr- THlc$ 和 $ZnAl- THlc$ 而 $ZnFe- THlc$ 、 $CuAl- THlc$ 、 $CuFe- THlc$ 和 $MgCr- THlc$ 等都不能用该法制备.其次,对有些 THlc 如 $ZnAl- THlc$ 用该法能制备 Zn 和 Al 摩尔比不同的 $ZnAl- THlc$ 但对于一些 THlc 如 $ZnCr- HTlc$ 用该法制备时,只能制得 Zn 和 Cr 的摩尔比为 2 的 $ZnCr- HTlc$ 其他比例的 $ZnCr- HTlc$ 不能制得.第三,该法制备的 THlc 一般不纯,如制备的 $ZnCr- HTlc$ 中,一般含 ZnO 固体存在^[30, 31].

2.6 成核-晶化隔离法

在用共沉淀法制备 HTlc 时,由于沉淀粒子是渐次产生,从第一个粒子的形成到最后一个粒子的产

生,其时间相差很大,必然导致粒子大小不均.为了解决这个问题,提出了将成核和晶化分开的方法来合成 HTlc.即将 M^{2+} 和 M^{3+} 盐混合液和混合碱液快速放在旋转液膜反应器中,使反应物瞬时充分接触、碰撞,成核反应瞬间完成,晶核同步生长.然后把得到的浆液迅速放入高压釜中,在高压和一定温度下晶化一段时间后,经过滤、洗涤、干燥得到 HTlc.成核-晶化法尤其适用于制备均匀、窄粒度分布的 HTlc,已用于工业化生产^[32-33].

该法的突出优点在于克服了一般方法所得产物粒径不均一的缺点,保证了晶化过程中晶粒尺寸的统一性,另外,操作简单、反应时间短且易于工业化.

2.7 焙烧还原法

焙烧还原法制备 HTlc 的步骤如下:以 $MgAl- HTlc$ 为例,先用共沉淀法合成 $MgAl- HTlc$,再在 $500^{\circ}C$ 下焙烧 8h.将焙烧的样品放入磷酸二氢钾溶液中一定时间,得到产物为含磷酸根的 $MgAl- HTlc$.其结构与用共沉淀法制备的 $MgAl- HTlc$ 的结构相同,这是由于 HTlc 的“记忆效应”引起的.这一方法优点是能制备阴离子不同,但晶体结构与初始结构相同的 HTlc.在用焙烧还原法制备 HTlc 时,应该注意母体 HTlc 的焙烧温度,按母体 HTlc 组分的不同,选择合适的焙烧温度,就能保持原来的晶体结构.一般而言,焙烧温度在 $500^{\circ}C$ 以内,结构重建是可能的^[34-38].

3 结论

HTlc 是一种重要的无机载体化合物,有关其制备方法的研究已经引起科学工作者的广泛关注,而许多科研工作者也在试图发掘新的制备方法.本文对普遍应用的制备方法进行了概述.其中,共沉淀法是最普遍使用的制备方法,其他许多方法都是在不能用共沉淀法制备时使用的制备方法,或在有一些特殊要求下使用的制备方法.

[参考文献]

- [1] 刘洁翔,侯忠德,谢鲜梅.类水滑石化合物的合成及催化应用[J].太原理工大学学报,2000,31(6):628-632
- [2] 许可,吕德义,葛忠华,等.离子型层状化合物制备及应用研究[J].化工新型材料,2005,33(2):56-59
- [3] 张海永,景晓燕,段雪,等.一种新型的纳米功能材料-磁性纳米镁铝水滑石[J].无机化学学报,2002,18(2):185-189
- [4] 苏延磊,侯万国,孙德军,等. $Mg-Fe-LDH$ s 纳米颗粒的合成及其阴离子交换容量的研究[J].高等学校化学学报,1999,20(7):1012-1016
- [5] 杨飘萍,吴通好.水滑石的结构性质、合成及催化应用[J].石化技术与应用,2005,23(1):61-66
- [6] 杨巧珍,李峰,段雪.层状双羟基氢氧化物(LDH)的表面有机化研究[J].塑料,2003,32(6):11-14
- [7] 谢鲜梅,刘洁翔,吴旭,等. $CaMgAl$ 类水滑石的制备和表征[J].现代化工,2005,25(9):37-40
- [8] 杨巧珍,李峰,段雪.镁铝碳酸根型 LDH 与聚氯乙烯的复合性能研究[J].复合材料学报,2003,20(5):82-87
- [9] 黄子植,周春晖,李杰,等.水滑石制备及应用于催化氧化反应的新进展[J].化工生产与技术,2003,13(4):44-49
- [10] 吕仁庆,马荔,项寿鹤.柱撑阴离子粘土材料研究进展[J].石油大学学报:自然科学版,2001,25(5):120-126
- [11] 王岚,陈慧琴,詹正坤. $MgFe$ 水滑石类化合物的制备与表征[J].合成化学,2002,10:531-533
- [12] 申延明,吴静,张惠,等. $NMgAl$ 类水滑石制备条件研究[J].材料导报,2005,19(9):131-133
- [13] 谢鲜梅,刘洁翔,安霞,等. $NMgAl$ 三元类水滑石的制备研究[J].燃料化学学报,2003,131(16):620-623
- [14] 肖轶,马骏,任韶玲,等.碳酸根离子柱撑钴铝水滑石的合成与表征[J].催化学报,1999,20(4):459-462
- [15] Choy JH, Kwak S Y, Park J S. Inorganic layered double hydroxides as nonviral vectors[J]. Angew Chem, 2000, 112(22):4208
- [16] Fogg A M, Dunn J S, O'Hare D. Selective ion-exchange interaction of isomeric dicarboxylate anions into the layered double hydroxides[J]. Chemistry of Materials, 1998, 10:356-360
- [17] 杨良准,杜立芬,曹锋雷,等.类水滑石的合成及其催化环己醇脱氢反应的研究[J].精细石油化工,2000,6:38-41
- [18] 刘洁翔,谢鲜梅. $NZnAl- HTLcs$ 类水滑石化合物的制备和表征[J].燃料化学学报,2001,129:69-72
- [19] 景晓燕,郑崇辉,王慧颖,等.水滑石类化合物的研究现状及进展[J].应用科技,2004,31(10):41-42
- [20] 谢鲜梅,安霞,李晋平,等. $Zn-Al-Ce$ 三元类水滑石的制备及性质研究[J].分子催化,2004,18(1):36-40
- [21] 张海永,景晓燕,王君,等.磁性纳米镁铝水滑石的合成及表征[J].应用化学,2002,19(8):734-737

[22] 郑崇辉,王君,孙炜岩,等. 二维层状磁性镁铝水滑石的制备与表征 [J]. 动能材料, 2006, 11(37): 1 712-1 715

[23] 俞卫华,倪哲明,王力耕,等. 镁铝水滑石的制备和脱硝性能的研究 [J]. 科技通报, 2003, 19(4): 330-333

[24] 谢晖,矫庆泽,段雪. 镁铝型水滑石水热合成 [J]. 应用化学, 2001, 18(1): 70-72

[25] 杨飘萍,吴通好. 水滑石的结构性质、合成及催化应用 [J]. 石化技术与应用, 2005, 23(1): 60-66

[26] 韩小伟,王英. 水滑石及类水滑石材料的合成及应用新进展 [J]. 江苏化工, 2003, 31(2): 26-31

[27] 范杰,许昭怡,郑寿荣,等. Mg_2Al 型水滑石对水溶液中 F^- 的吸附 [J]. 环境化学, 2006, 25(4): 425-428

[28] Li Shu-Ping The dynamic process in the formation of Tyr/LDH nanohybrids[J]. Colloids and Surfaces A, 2006, 290: 56-61

[29] 黄铮,赵宇培. 水滑石类材料的合成及其在污染控制中的应用 [J]. 江苏环境科技, 2005, 18: 136-138

[30] 姚铭,杜丽珍,王凯雄. 水滑石类材料在大气环境污染治理中的应用研究 [J]. 贵州环保科技, 2004, 10(4): 7-11

[31] 杜亚丽,谢鲜梅,吴旭,等. TG-DTA 技术在类水滑石化合物热分解研究中的应用 [J]. 应用化工, 2005, 34(9): 527-530

[32] Li Shu-ping, Zhou Zhi-ping Synthesis and characterization of the mixed Mg/Al hydrotalcite-like compounds[J]. Journal of Dispersion Science and Technology, 2006, 27(8): 1 079-1 084

[33] 刘媛. 层状双金属氢氧化物的合成与应用 [J]. 化工时刊, 2005, 19(12): 59-62

[34] 余谟鑫,徐建昌,李雪辉,等. 类水滑石复合氧化物在烟道气脱 SO_2 和 NO_x 中的应用 [J]. 工业催化, 2004, 12(10): 1-4

[35] Li Shu-ping, Juan Xu-jing, Zhao Ge, et al Influence of molar ratio of Zn/Al /Tyr on the formation of Tyr/ $Zn-Al$ -LDH nanohybrids[J]. Chinese Journal of Chemistry, 2005, 23 (10), 1 343-1 347.

[36] Li Shu-ping, Zhao Ge, Chen Hong-yuan Influence of pH on the formation of Tyr/LDH nanohybrids[J]. Journal of Dispersion Sci and Tech, 2005, 26(4): 429-433

[37] 刘洁翔,侯忠德,谢鲜梅. 类水滑石化合物的合成及催化应用 [J]. 太原理工大学学报, 2000, 131(16): 628-632

[38] 李淑萍. 合成温度对 Tyr/LDH 纳米复合物性质的影响 [J]. 2006, 64(23): 2 301-2 304

[责任编辑: 顾晓天]

(上接第 81 页)

表 3 精密度试验
Table 3 Testing for the exactitude

标准含量 /mg		测定值 /mg				平均值 /mg	标准差 /mg	变异系数 /%
1.1	1.13	1.14	1.15	1.16	1.13	1.14	0.012	1.02
1.6	1.67	1.67	1.69	1.66	1.67	1.67	0.008 7	0.52
2.1	2.15	2.15	2.16	2.16	2.17	2.16	0.008 3	0.39

4 结语

综上所述,本文建立了测定三元复合驱产出水中低聚硅含量的分光光度法, 该法具有简便、快速、准确的特点. 其线性范围宽, 在 $0\sim 250\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. 本法可以准确测得三元复合驱产出水中的低聚硅含量, 进而可以判断三元复合驱出水何时会出现结垢现象, 因此, 对油田的实际生产具有重大的意义.

[参考文献]

[1] 李法西,吴瑜端,王隆发,等. 河口硅酸盐物理化学过程研究 [J]. 海洋与湖沼, 1964, 6(4): 311-322

[2] 隋欣. 三元复合驱硅垢形成规律与主要控制因素研究 [D]. 大庆: 大庆石油学院化学化工学院, 2006

[3] 杨付林,张建,李俊刚. 三元复合驱采出液中微量硅的定量分析 [J]. 大庆石油地质与开发, 2002, 21(3): 63-64

[4] 黄兴荣. 温度和酸度对有效硅测定的影响初探 [J]. 贵州化工, 1999(2): 39-40

[5] 吴春山. 硅钼蓝光度法测定水中可溶性硅的改进 [J]. 环境监测, 2007(6): 114-115.

[6] 王改发,陈金身. α -硅钼黄吸光光度法测定陶瓷粉笔中高含量硅 [J]. 中国陶瓷, 2006, 42(4): 55-57.

[责任编辑: 顾晓天]