

分析测试

含铁二氧化硅涂层固相微萃取-GC/MS法 测定水中的有机磷阻燃剂

赵佳平¹, 王俊霞¹, 刘婷婷¹, 张占恩^{1,2*}

(1. 苏州科技大学环境科学与工程学院, 江苏 苏州 215009;

2. 苏州科技大学水处理技术与材料协同创新中心, 江苏 苏州 215009)

摘要:制备了含铁的二氧化硅材料,并以涂敷式自制了固相微萃取纤维,建立了顶空固相微萃取-气质联用技术测定环境水样中5种典型有机磷阻燃剂的检测方法。对材料进行了SEM-EDS、XRD、氮气吸附脱附以及热重分析表征,结果表明,材料热稳定性好,有丰富的孔道结构。考察了萃取温度、时间、pH、盐质量分数的影响,最佳分析条件为:萃取温度为80℃,萃取时间为30 min, pH为3,盐质量分数为30%;在最佳条件下,5种有机磷阻燃剂的检出限为2.1~32.6 ng/L。应用于太湖水和某污水处理厂出水中磷酸酯阻燃剂的检测,获得了较高的加标回收率(69.4%~113.7%)和精密度(5.3%~10.7%)。

关键词:固相微萃取;二氧化硅;有机磷阻燃剂;气相色谱质谱

中图分类号:TH3

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2021)09-0235-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2021.09.047

Determination of organophosphorus flame retardants in water by solid phase microextraction-GC/MS method with iron-containing silica coating

ZHAO Jia-ping¹, WANG Jun-xia¹, LIU Ting-ting¹, ZHANG Zhan-en^{1,2*}

(1. School of Environmental Science and Engineering, Suzhou University of Science and Technology,

Suzhou 215009, China; 2. Collaborative Innovation Center of Water Treatment Technology and Material, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215009, China)

Abstract: Iron-containing silica material is prepared, and it is made into solid phase microextraction fiber through coating route. The method to determine 5 typical types of organophosphorus flame retardant in environmental water samples is established based on headspace solid phase microextraction/gas chromatography-mass spectrometry. The prepared material is characterized by SEM-EDS, XRD, nitrogen adsorption and desorption, and thermogravimetric analysis. Characterization results prove that the material has good thermal stability and abundant pore structure. Effects of extraction temperature, time, pH, and salt concentration are investigated. The best conditions are obtained as follows: extraction temperature is at 80℃, extraction time is 30 min, pH is 3, and salt concentration is 30%. Under the optimal conditions, the detection limits of the five types of organophosphorus flame retardants are in the range of 2.1–32.6 ng·L⁻¹. As it is applied to the detection of phosphate ester flame retardant in Taihu Lake water and the effluent of a sewage treatment plant, high recovery rate (69.4%–113.7%) and precision (5.3%–10.7%) are obtained.

Key words: solid phase microextraction; silica; organophosphorus flame retardant; gas chromatography-mass spectrometry

目前有机磷阻燃剂作为溴系阻燃剂的替代品,已经广泛运用于各种商品和建筑材料中,并对环境造成了影响和危害^[1-2]。有机磷阻燃剂的污染形势严峻,主要体现在2个方面:①污染范围广。在珠江三角洲的鱼类中检测到了12种有机磷阻燃剂^[3];在北极水域发现7种不同的有机磷阻燃剂,浓度最高达到了335 ng/L^[4]。②污染危害大。磷酸三苯酯(TPhP)不但会引起接触性皮炎,还是一种雄性激素

抑制剂。多种有机磷阻燃剂具有致癌性和基因毒性^[5],且会对水生生物的健康产生影响^[6]。因此建立可靠的有机磷阻燃剂检测方法很有必要。

目前水样中有机磷检测的前处理方法主要包括液液萃取、固相萃取等。与这些方法相比,固相微萃取具有操作简单方便、富集与前处理一体、不使用额外溶剂不造成二次污染等优点,已经被广泛应用于环境、生物、食品等方面的样品分析中,其原理是依

收稿日期:2020-10-19;修回日期:2021-06-27

基金项目:国家“十三五”水专项课题(2017ZX07205-02);江苏省环境科学与工程重点实验室项目(Zd1805);苏州市科研项目(SNG2018050)

作者简介:赵佳平(1996-),男,硕士生;张占恩(1963-),男,博士,教授,研究方向为环境监测分析技术,通讯联系人,zhanenzhang@126.com。

靠固相微萃取纤维涂层对目标物的吸附和解吸^[7-9]。此外利用顶空固相微萃取的方法,样品不直接与萃取材料接触,可以避免样品对纤维涂层的污染,增加萃取纤维的使用寿命。目前已有的商业化固相微萃取材料,如聚丙烯酸酯(Polyacrylate)、聚二甲基硅氧烷(PDMS)等,价格高昂且需要聚合反应合成,步骤相对复杂。

二氧化硅材料具有较好的孔道结构,常被改性以满足各种吸附需求^[10-11]。稳定的化学性质使其可以承受气相色谱进样口的高温。已有研究表明,铁氧化物对于有机磷具有吸附性^[12],还有报道在活性炭中引入铁以吸附水中的磷^[13]。由此,本研究制备了含铁的二氧化硅材料,并以涂敷式将其制作成固相微萃取纤维头。以顶空模式建立顶空固相微萃取-气相色谱质谱检测水中有机磷阻燃剂的方法,不同于传统商用的有机聚合物涂层材料,合成途径复杂且条件难控,该介孔二氧化硅材料的制备方法简单且成本低廉。目前有机磷阻燃剂分别有烷烃基、芳烃基、含氯烷烃基 3 大类,选取了磷酸三丙酯(TPrP)、磷酸三异丁酯(TiBP)、磷酸三正丁酯(TnBP)、磷酸三苯酯(TPhP)和磷酸三(1-氯-2-丙基)酯(TCPP)作为代表污染物,使用顶空固相微萃取-气相色谱质谱的方法,优化了萃取温度、萃取时间、pH、盐质量分数,并应用于苏州市某污水厂出水和太湖某水源地的实际水样中有机磷阻燃剂的检测。

1 仪器和试剂

7890A-GC-5973N-MS(Agilent, USA);MPS 多功能自动进样器(德国 Gerstel 公司制造);AL204 电子分析天平(梅特勒-托利多仪器上海有限公司);Thermo scientific 马弗炉。

纳米级二氧化硅、氯化钠、三氯化铁、四丙基溴化铵、氢氧化钠、硫酸铝均为分析纯,购自国药沪试,磷酸三异丁酯(TiBP)购自 FluoroChem,磷酸三正丁酯(TnBP)与磷酸三丙酯(TPrP)购自阿拉丁,磷酸三苯酯(TPhP)与磷酸三(1-氯-2-丙基)酯(TCPP)购自 Adamas, 100 μm PDMS、65 μm PDMS/DVB、85 μm PA 固相萃取纤维来自 SUPELCO 公司。

2 实验部分

2.1 材料的制备

0.05 mol 二氧化硅均匀分散至 18 mL 水中, 2 mmol 三氯化铁、0.5 mmol 硫酸铝、6 mmol 四丙基

溴化铵、8.75 mmol 氢氧化钠溶解至 5.4 mL 水中,再缓慢将二氧化硅倒入另一溶液中,室温下搅拌 2 h, 180 $^{\circ}\text{C}$ 反应 20 h,离心、多次洗涤至中性后烘干,再转入马弗炉中 550 $^{\circ}\text{C}$ 下煅烧 5 h,命名为 FS。为证明加入铁源对萃取性能的影响,以同样方法制备了一批不加铁源的材料(NFS)。

2.2 固相萃取纤维的制作

将不锈钢细丝用甲醇洗净、干燥后,浸入硅酮胶并快速取出,使一层较薄的硅酮胶均匀粘在细丝表面。合成的材料充分研磨后放入离心管中,将粘有硅酮胶的细丝垂直插入并旋转,使材料均匀覆盖在细丝表面,再装入自动进样器中。在空气中干燥 24 h 后,将固相萃取纤维在气相色谱进样口 275 $^{\circ}\text{C}$ 老化 30 min。

2.3 实际样品固相微萃取过程

水样经过滤膜过滤后,用稀盐酸将 pH 调至 3,取 10 mL 加入容量为 20 mL 的顶空进样瓶中,再加入 3 g 氯化钠。在自动进样器中,样品恒温 80 $^{\circ}\text{C}$ 并以 500 r/min 匀速震荡,经过 30 min 的顶空固相微萃取后送入气相色谱进样口解吸 10 min。

2.4 气相色谱质谱条件

DB-5MS 毛细管色谱柱(30 m \times 0.25 mm \times 0.32 μm , Agilent),载气为高纯氮气,1.0 mL/min。程序升温:先 60 $^{\circ}\text{C}$ 保持 1 min,以 25 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 160 $^{\circ}\text{C}$,保持 2 min,再以 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 280 $^{\circ}\text{C}$,保持 2 min。进样口和质谱接口温度分别为 275、280 $^{\circ}\text{C}$;不分流进样。电子轰击(EI)离子源,能量 70 eV,离子源和四级杆温度分别为 230、150 $^{\circ}\text{C}$;选择离子扫描模式(SIM)。各化合物的定量离子与出峰时间见表 1。

表 1 各化合物定量离子与出峰时间

分析物	分子式	定量离子(m/z)	保留时间/min
TPrP	$\text{C}_9\text{H}_{21}\text{O}_4\text{P}$	99, 144	6.67
TiBP	$\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{O}_4\text{P}$	99, 155, 211	8.27
TnBP	$\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{O}_4\text{P}$	99, 155, 211	10.40
TCPP	$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{Cl}_3\text{O}_4\text{P}$	125.1, 157, 277.1	12.67
TPhP	$\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{P}$	77.1, 170.1, 326.1	22.92

3 结果与讨论

3.1 材料的表征

3.1.1 热稳定性

固相微萃取后需要在气相色谱进样口进行解吸,解析温度通常 270~300 $^{\circ}\text{C}$,因此材料需要具有较好的热稳定性。如图 1 所示,在 100~150 $^{\circ}\text{C}$ 的升温

下,FS材料有约0.7%的质量损失,这是其中水分的损失。150~350℃的升温下,质量无明显损失,表明材料的热稳定性符合实际需求,能够在气相色谱进样口稳定工作。

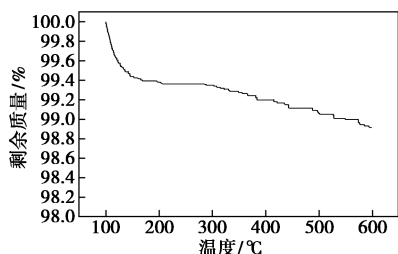


图1 FS材料的热重分析图

3.1.2 形貌与元素分析

图2(a、b)为NFS扫描电镜图,可以看出其呈现为表面粗糙、粒径小于10 μm的球状。图2(c、d、e)为FS的不同放大倍数扫描电镜图,材料呈现由20~50 nm纳米颗粒团聚形成的表面粗糙的不规则块状形貌。将FS材料粘于不锈钢丝后,纳米颗粒能够较为均匀地在钢丝表面形成一层材料涂层,见图2(f)。在同样的方法和条件下合成后,EDS测试(图3)表明了FS中含有硅、氧、铁元素,NFS中不含铁元素。从图4可以看出FS在33.15°、35.61°、49.48°、54.09°等出现了新的峰,NFS则不存在这些

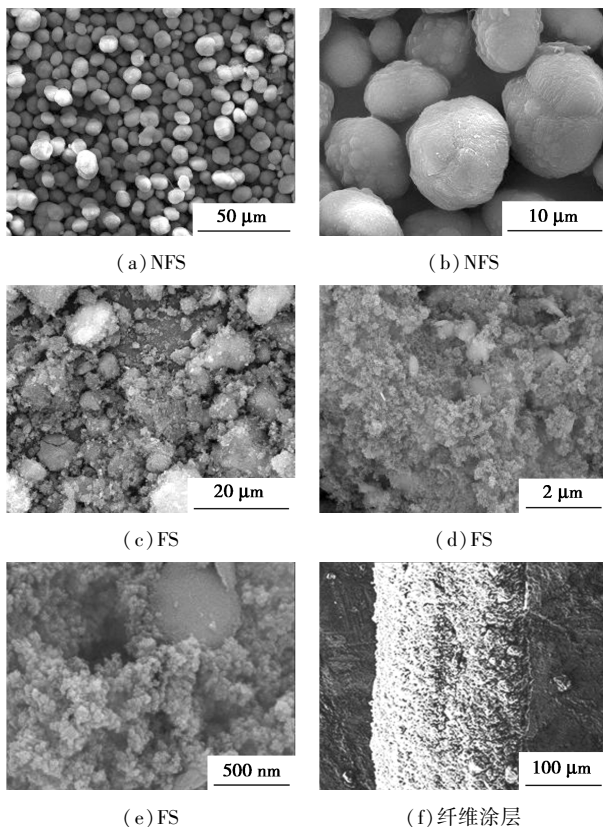


图2 NFS、FS和制备的纤维涂层的扫描电镜图

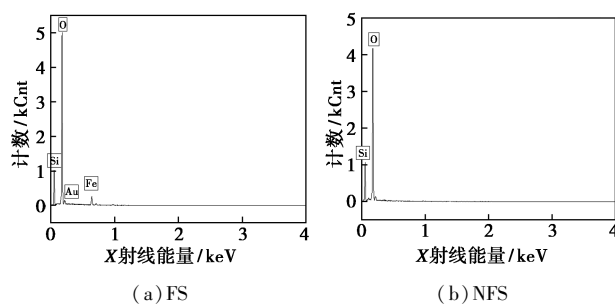


图3 元素分析图

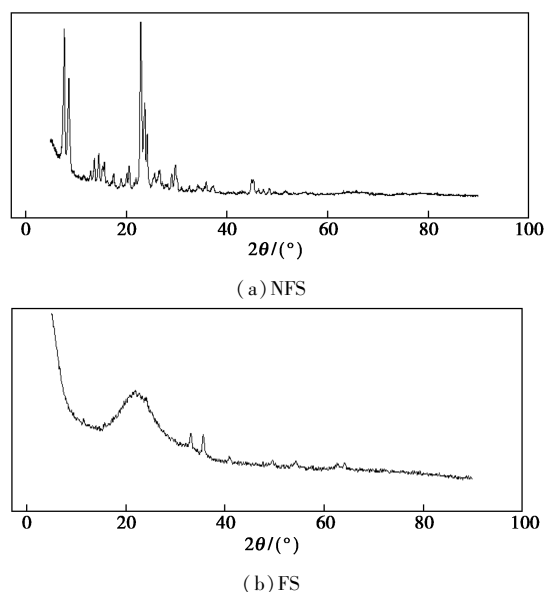


图4 材料XRD图

峰。这些峰与标准卡片33-0664相符,证明铁元素被成功引入FS材料中,并主要以氧化铁的形式存在。FS材料在22°出现的宽峰证明了二氧化硅以非晶无定形的形式存在^[14]。

3.1.3 氮气吸附脱附表征

如图5所示,实测得FS材料BET比表面积为105.9 m²/g,平均孔径49.6 nm,孔体积0.823 cm³/g,材料具有丰富的孔道结构,这有利于后续对有机磷阻燃剂的吸附。

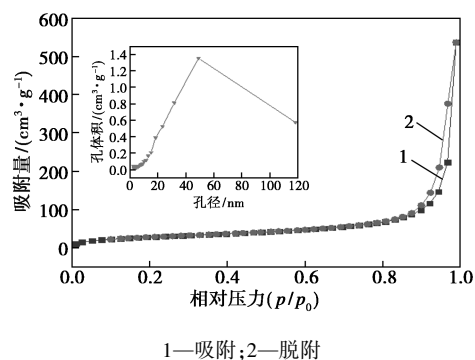
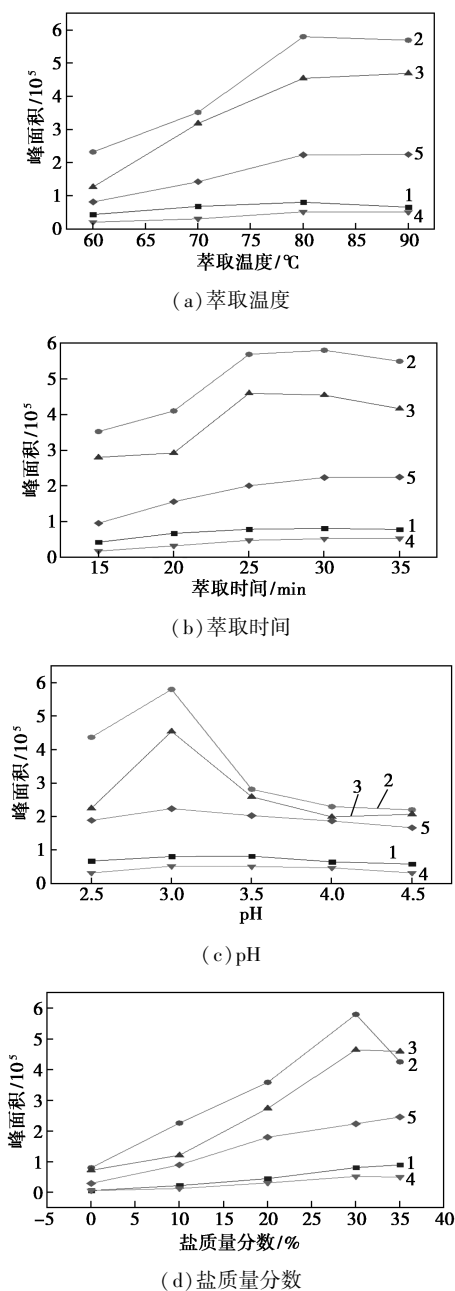


图5 FS材料的氮气吸附脱附等温线与孔径分布

3.2 固相微萃取条件优化

影响固相微萃取效果的因素包括萃取材料、萃取时间、萃取温度、pH 等。本研究使用 TPPrP、TnBP、TiBP 为 0.5 $\mu\text{g/L}$, TPhP、TCPP 为 5 $\mu\text{g/L}$ 的混标溶液,使用由 FS 材料制成的固相微萃取纤维,分别对萃取温度、萃取时间、pH、盐质量分数 4 个条件进行了优化,并以峰面积作为衡量标准,优化结果如图 6 所示。



1—TPPrP; 2—TiBP; 3—TnBP; 4—TCPP; 5—TPhP

图 6 条件优化

3.2.1 萃取温度的优化

在氯化钠质量分数为 30%, 萃取时间为 30 min,

pH=3 时对萃取温度进行优化。从图 6(a) 中可以看出,随着温度的升高峰面积不断增高并在 80 °C 时达到最高,再升高温度峰面积变化不大,因此最佳萃取温度为 80 °C。体系温度对整个萃取过程的热力学和动力学产生影响,随着温度的升高,便于目标物挥发,有利于萃取纤维的吸附,使响应增加^[15]。

3.2.2 萃取时间的优化

在氯化钠质量分数为 30%, 萃取温度为 80 °C, pH=3 时对萃取时间进行优化。如图 6(b) 所示,当时间为 25~30 min 时峰面积最大,再延长时峰面积略有下降。固相微萃取的过程是分析物在样品、气相、萃取纤维三相的平衡过程,当萃取时间不足时,未达到平衡,目标物吸附不充分;若萃取时间过长会导致已经被萃取纤维吸附的目标物解吸^[16]。在本研究中选择 30 min 为最佳萃取时间。

3.2.3 pH 的优化

在氯化钠质量分数为 30%, 萃取温度为 80 °C, 萃取时间为 30 min 时对 pH 进行优化。图 6(c) 中可以看出,在 pH 为 3 时峰面积最大,将其选为最佳 pH。

3.2.4 盐质量分数的优化

当样品中加入盐后会通过降低目标物的溶解度来使目标物分子更多地挥发出来,提高方法的灵敏性^[17]。在萃取时间为 30 min, 萃取温度为 80 °C, pH=3 的条件下加入 0~35% 氯化钠。从图 6(d) 中可以看出,加入氯化钠后峰面积有了明显的增加,当氯化钠质量分数为 30% 时峰面积到达顶峰,此后再提高质量分数峰面积变化不大甚至下降,因此选择 30% 作为最佳质量分数。

3.3 方法的检测性能

为验证方法的检测性能,在最佳条件下考察了检出限、线性范围等指标,结果如表 2 所示。可以看出方法的线性关系好,检出限低,适用于有机磷阻燃剂的分析。

表 2 方法的分析参数

分析物	R^2	线性范围/ $(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	检出限/ $(\text{ng}\cdot\text{L}^{-1})$
TPPrP	0.998	0.014~10	4.5
TiBP	0.995	0.009~10	3.0
TnBP	0.996	0.007~10	2.1
TPhP	0.993	0.049~10	16.1
TCPP	0.991	0.099~10	32.6

3.4 与商品化材料的比较

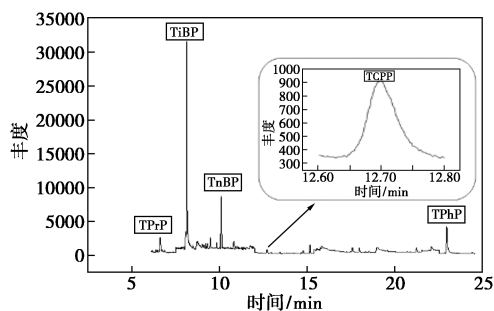
PDMS、Polyacrylate、PDMS/DVB 是常用的商品化固相微萃取材料,由这3种材料制成的固相微萃取纤维常被用于检测有机磷^[18-20],PDMS与Polyacrylate 分别适用于非极性与极性半挥发性物质的固相微萃取,而PDMS/DVB 均可适用。在优化的最佳条件下,使用TPrP、TiBP、TnBP为0.5 μg/L,TCPP、TPhP为5 μg/L的5种目标物混标溶液,将2种自制材料与这3种材料制成的商品化萃取纤维进行萃取效果的比较,并以峰面积作为衡量标准。如表3所示,在同样条件下使用FS材料进行检测,测得峰面积远大于NFS材料,证明铁的引入增强了对目标物的吸附性能。同时使用FS材料进行检测测得的峰面积除了TPrP、TiBP、TnBP略小于PDMS/DVB材料之外,效果优于商品化的萃取纤维。此外,与商品化材料相比,自制材料还有材料合成方法简单,无需聚合反应;原材料价格低廉,总体成本低的优点。

表3 自制材料与商品化材料的萃取效果比较

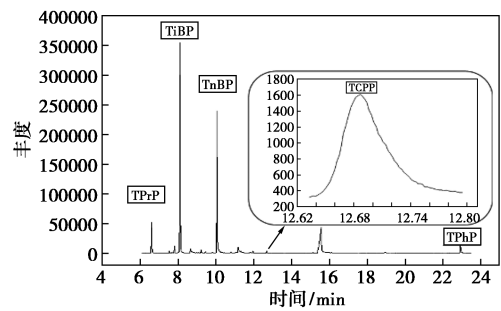
材料	峰面积				
	TPrP	TiBP	TnBP	TCPP	TPhP
FS	81440	580313	454741	52309	224007
NFS	6957	36784	38484	5079	6132
Polyacrylate	78008	411902	402828	43662	107297
PDMS/DVB	160012	629957	610032	34438	159380
PDMS	45677	462263	372838	40208	159613

3.5 实际样品的测定

为进一步验证材料的可靠性,对来自太湖某水源地以及某污水厂出水口的实际水样进行有机磷阻燃剂的测定,并进行了0.5、2、10 μg/L的加标回收实验,图7为某污水厂出水口实际水样与0.5 μg/L加标样色谱图。从表4中可以看出,加标回收率为69.4%~113.7%,相对标准偏差为5.3%~10.7%,可满足实际检测需求。



(a) 实际水样



(b) 0.5 μg/L 加标水样

图7 实际水样与0.5 μg/L加标水样色谱图

表4 实际样品的检测与加标回收实验

分析物	太湖某水源地				某污水厂出水口			
	加标浓度/(μg·L ⁻¹)	检出值/(μg·L ⁻¹)	回收率/%	RSD/%	加标浓度/(μg·L ⁻¹)	检出值/(μg·L ⁻¹)	回收率/%	RSD/%
TPrP	0	ND	—	—	0	0.02	—	7.9
	0.5	0.43	86.0	7.3	0.5	0.42	80.8	7.6
	2	1.89	94.5	5.5	2	2.08	103.0	6.2
	10	10.67	106.7	8.2	10	10.51	104.9	7.1
TiBP	0	ND	—	—	0	0.03	8.6	
	0.5	0.41	82.0	8.6	0.5	0.49	92.5	7.4
	2	1.91	95.5	5.6	2	1.87	92.1	6.3
	10	11.37	113.7	7.8	10	10.81	107.8	8.1
TnBP	0	ND	—	—	0	0.04	—	8.5
	0.5	0.51	102.0	5.3	0.5	0.43	79.6	8.2
	2	1.87	93.5	6.1	2	1.86	91.2	6.4
	10	10.65	106.5	6.3	10	11.13	110.9	8.5
TCPP	0	ND	—	—	0	0.12	8.3	
	0.5	0.43	86.0	7.0	0.5	0.43	69.4	10.7
	2	1.78	89.0	7.1	2	2.01	94.8	8.9
	10	8.73	87.3	9.8	10	9.13	90.2	9.7
TPhP	0	ND	—	—	0	0.18	6.2	
	0.5	0.44	88.0	5.6	0.5	0.49	72.1	10.3
	2	1.81	90.5	6.7	2	1.88	86.2	7.3
	10	10.31	103.1	9.4	10	10.81	106.2	8.1

4 结论

本研究制备的含铁二氧化硅材料具有良好的热稳定性且有丰富的孔道结构,涂敷式自制固相微萃取纤维头,与商品化的萃取材料相比,材料合成方法简单,成本低廉且萃取效果好。并成功应用于环境

水样中有机磷阻燃剂的检测,具有检出限低、重现性好的优势,满足实际的检测需求,具有良好的应用前景。

参考文献

- [1] Wang Y, Wu X Y, Zhang Q N, *et al.* Occurrence, distribution, and air-water exchange of organophosphorus flame retardants in a typical coastal area of China [J]. *Chemosphere*, 2018, 211: 335-344.
- [2] Giulia P, Yu L, Matthias C, *et al.* Occurrence of organophosphorus flame retardants and plasticizers in wild insects from a former e-waste recycling site in the Guangdong province, South China [J]. *Science of The Total Environment*, 2019, 650: 709-712.
- [3] Liu Y E, Luo X J, Huang L Q, *et al.* Organophosphorus flame retardants in fish from Rivers in the Pearl River Delta, South China [J]. *Science of The Total Environment*, 2019, 663(1): 125-132.
- [4] Gao X Z, Xu Y P, Ma M, *et al.* Distribution, sources and transport of organophosphorus flame retardants in the water and sediment of Ny-Ålesund, Svalbard, the Arctic [J]. *Environmental Pollution*, 2020, 264. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.114792>.
- [5] Liu X S, Ji K, Areum J, *et al.* Effects of TDCPP or TPP on gene transcriptions and hormones of HPG axis, and their consequences on reproduction in adult zebrafish (*Danio rerio*) [J]. *Aquatic Toxicology*, 2013, 134/135: 104-111.
- [6] Sala B, Giménez J, Stephanis R, *et al.* First determination of high levels of organophosphorus flame retardants and plasticizers in dolphins from Southern European waters [J]. *Environmental Research*, 2019, 172: 289-295.
- [7] 辛茜, 陈德经, 陈小华, 等. 顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用分析大鲵不同部位挥发性成分 [J]. *食品科学*, 2019, 40(20): 249-254.
- [8] 胡媛, 刘文民, 周艳明, 等. 固相微萃取-气相色谱法测定红葡萄酒中残留的有机磷农药 [J]. *色谱*, 2006, 24(3): 290-293.
- [9] Mónica B, Virginia C, Campo M, *et al.* Development of a robust HS-SPME-GC-MS method for the analysis of solid food samples. Analysis of volatile compounds in fresh raw beef of differing lipid oxidation degrees [J]. *Food Chemistry*, 2019, 281(30): 49-56.
- [10] 韩林凯, 高玲玉, 杨丽娜, 等. 硫酸铈铵改性双介孔二氧化硅吸附脱硫研究 [J]. *精细石油化工*, 2019, 36(5): 46-50.
- [11] 霍宇平, 杨旭东, 李忠平, 等. 二氧化硅中空微球的制备及吸附染料研究 [J]. *硅酸盐通报*, 2019, 38(12): 3780-3787.
- [12] Rutenberg K, Sulak D. Sorption and desorption of dissolved organic phosphorus onto iron (oxyhydr) oxides in seawater [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2011, 75(15): 4095-4112.
- [13] Dedy M, Park H S, Choo K H. Ferrihydrite-impregnated granular activated carbon (FH@GAC) for efficient phosphorus removal from wastewater secondary effluent [J]. *Chemosphere*, 2018, 207: 527-523.
- [14] 林兴, 苏佳琦, 冯斌, 等. 利用生物质硅源改性丙烯酸酯水性涂料研究 [J]. *林业工程学报*, 2019, 4(1): 148-154.
- [15] 邓波, 王维维, 张小涛, 等. 顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用法结合化学计量学分析白肋烟烘焙前后挥发性、半挥发性成分 [J]. *色谱*, 2019, 37(12): 1373-1382.
- [16] 张鹏云, 李蓉, 卢俊文, 等. 顶空固相微萃取法与水蒸气蒸馏法提取沙棘挥发油组分的比较研究 [J]. *分析测试学报*, 2019, 38(6): 699-705.
- [17] 熊茂富, 任敏, 杜伊, 等. 顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用法同时测定湖库 12 种氯苯甲醚的条件优化 [J]. *岩矿测试*, 2019, 38(6): 724-733.
- [18] 王建梅, 钱宗耀, 周晓龙, 等. 固相微萃取-气相色谱法快速检测库尔勒香梨中有机磷农药残留量 [J]. *江苏农业科学*, 42(7): 294-296.
- [19] 顾涛, 帅琴, 高强, 等. 新型固相微萃取装置的研制及在有机磷农药检测中的应用 [J]. *岩矿测试*, 2012, 31(1): 71-76.
- [20] 王一龙, 曾昭睿, 杨敏, 等. 自制固相微萃取探头用于分析大白菜中有机磷农药 [J]. *武汉大学学报: 理学版*, 2006, 52(2): 137-141. ■

(上接第 234 页)

对整个反应过程的分析,加入的稳定性助剂由先前的 2 种减少为 1 种,且对反应中和液进行了循环利用。

因时间条件所限未能进行优化工艺试验,希望提出的理论可以为后来的研究工作者借鉴、参考,通过工艺控制的优化调整,必将达到减少工艺过程,进一步提高产品质量,降低生产成本,取得更大的市场占有率的目的。

参考文献

- [1] 相建强. 2019 年行业生产经营情况 [J]. *口腔护理用品工业*, 2020, (6): 48.
- [2] 黄秀娟. 一种复合型系统美白牙膏的开发研究 [J]. *口腔护理用品工业*, 2019, (4): 16-18.
- [3] 谢晨光, 唐盛伟, 王辛龙, 等. $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2-\text{H}_3\text{PO}_4-\text{H}_2\text{O}$ 体系的相平衡过程研究 [J]. *无机盐工业*, 2019, (2): 26-29.
- [4] 黄千钧. 牙膏磨料现行标准的探讨 [J]. *口腔护理用品工业*, 2012, (4): 18-23.
- [5] 王秀文, 李悦. 合成磷酸钙磷酸镁复合物工艺研究 [J]. *唐山学院报*, 2014, (6): 35-38, 92.
- [6] 廖昆生. 牙膏用磷酸氢钙稳定性机理的探讨 [J]. *日用化学工业*, 2001, 12(6): 61-62.
- [7] 尹继广. 磷酸-碳酸钙法制备大颗粒食品级磷酸氢钙新工艺 [J]. *现代化工*, 2006, (S1): 271-272, 276.
- [8] 李云东. 无水磷酸氢钙的制备研究 [J]. *云南化工*, 2003, (4): 28-30. ■