

N503 为载体的支撑液膜体系中 W(VI) 的传输

余晓皎^a, 姚秉华^a, 周孝德^b

(西安理工大学 a 理学院, b 环境科学研究所, 陕西 西安 710048)

[摘要] **【目的】**探求支撑液膜法迁移 W(VI) 的最佳条件。**【方法】**采用多孔聚偏氟乙烯膜-N,N-二(1-甲基庚基)乙酰胺(N503)-煤油支撑液膜体系,研究了 W(VI) 的传输行为,考察了膜浸湿时间、搅拌速度、料液相 pH、载体体积分数、W(VI) 起始浓度、反应体系温度、离子强度和迁移时间等因素对 W(VI) 传输的影响,确定了最佳传输条件,并在此条件下对 W(VI)、Mo(VI) 进行了分离。**【结果】**多孔聚偏氟乙烯膜-N,N-二(1-甲基庚基)乙酰胺(N503)-煤油支撑液膜体系传输 W(VI) 的最佳条件为:膜浸湿时间 70 min,搅拌速度为 350~400 r/min,料液相 pH 为 4.0~4.5,载体体积分数为 25%~30%,水相离子强度为 0.3~0.6,反应体系温度为 288~308 K,W(VI) 的最佳起始浓度为 $1.0 \times 10^{-4} \sim 8.0 \times 10^{-4}$ mol/L,迁移时间为 90 min,在此条件下 W(VI) 的迁移率可达 95% 以上。**【结论】**利用以 N503 为载体的支撑液膜体系和研究建立的 W(VI) 传输条件,可以实现 W(VI) 与 Mo(VI) 的分离。

[关键词] 支撑液膜; N503; W(VI); 迁移率; 分离条件

[中图分类号] TQ028.8

[文献标识码] A

[文章编号] 1671-9387(2008)09-0197-06

Transport of W(VI) ion through N503-kerosene supported liquid membrane

YU Xiao-jiao^a, YAO Bing-hua^a, ZHOU Xiao-de^b

(a Faculty of Sciences, b Institute of Environmental Science, Xi'an University of Technology, Xi'an, Shaanxi 710048, China)

Abstract: **【Objective】** The study explored the optimum condition of W(VI). **【Method】** The transfer behavior of W(VI) through the supported liquid membrane system of porous polyvinylidene fluoride membrane-N503-kerosene was studied. The study analyzed the effect of the pH values in feed phase, soaking time of porous polyvinylidene fluoride membrane, stirring velocity, carrier concentration, W(VI) initial concentration in the feed, experimental temperature etc on W(VI) transport rate. In the case of the optimal technological conditions, W(VI) and Mo(VI) in the solution was separated. **【Result】** The experiment results showed that the optimal conditions of transport and separation W(VI) were soaking time 70 min, stirring velocity 350—400 r/min, pH values 4.0—4.5 in feed phase, carrier volume fraction 25%—30%, ionic strength 0.3—0.6, temperature 288—308 K, transfer time 90 min. Under this condition, transport rate of W(VI) could reach over 95%. **【Conclusion】** W(VI) and Mo(VI) can be separated using N503-kerosene supported liquid membrane system and transport conditions of this research was established.

Key words: supported liquid membrane; N503; W(VI); transport rate; separation condition

含钨钼废水主要来自于采矿、选矿、冶金、电镀及玻璃行业,此种废水的特点是金属离子浓度较低,

且钨钼属于稀有贵金属。如果含钨钼废水不经处理直接排放,不仅对环境造成危害,而且浪费了大量资

* [收稿日期] 2008-02-28

[基金项目] 西安市科技攻关项目(GG06082);西安理工大学创新基金项目(108210708)

[作者简介] 余晓皎(1966—),女,河南平舆人,副教授,博士,主要从事水处理技术及物质分离研究。E-mail: yxjw@xaut.edu.cn

源。由于钨钼离子半径接近,原子结构、化学性质极其相似,使得废水中钨钼分离难度很大。目前,对含钨钼废水的处理方法已进行了大量研究,常用的主要处理方法有沉淀法、溶剂萃取法、离子交换法和活性炭吸附法等^[1-4],但这些方法均很难使废水中的钨钼资源得到回收,或回收成本较高,且不能使钨钼完全分离。液膜分离技术具有选择性好、分离速度快、设备简单、节能等优点,目前石油化工、湿法冶金、医药、农业及废水处理等方面均有研究及应用^[5-9],利用乳化液膜法分离钨钼的研究已有报道^[10-12],但采用支撑液膜法研究钨钼离子迁移行为的文献报道很少。本研究采用多孔聚偏氟乙烯为支撑体、N,N-二(1-甲基庚基)乙酰胺(N503)为膜载体、煤油为膜溶剂的支撑液膜体系对钨的迁移与富集进行了研究,探讨了迁移钨的最佳工艺条件,以期对开发有工业价值的分离提取钨钼的支撑液膜体系提供参考。

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

N,N-二(1-甲基庚基)乙酰胺:密度 0.856 4,纯度 95%,上海莱雅士化工有限公司;多孔聚偏氟乙烯膜,孔径 0.22 μm ,膜厚 50 μm ,孔隙率 70%~80%,上海亚东核级树脂有限公司;茜素红 S,西安化学试剂厂;航空煤油。

支撑液膜迁移池,自制;pHS-3C 型数字酸度离子计,上海康仪仪器有限公司;JJ-1 型精密电动搅拌器,常州国华电器有限公司;WFJ2100 型可见分光光度计,尤尼柯(上海)仪器有限公司。

1.2 W(VI)的迁移试验

将多孔聚偏氟乙烯膜放入含有 N503 的煤油溶液中浸取吸附一定时间后,自然晾干膜表面,将膜固定在支撑液膜迁移池中;分别将配好的等离子强度的试样料液和反萃液(HAc-NaAc 缓冲液控制酸度,选择 NaCl 或联用 KNO_3 溶液调节离子强度)倒入料液池和反萃池中,开启料液池和反萃池上的电动搅拌器,同时开始计时,间隔一定时间(10 min)分别从料液池和反萃池中取样进行分析。

1.3 W(VI)最佳迁移条件的筛选

1.3.1 膜浸湿时间对 W(VI)迁移率的影响 选择料液相 W(VI)起始浓度为 4.0×10^{-4} mol/L,膜载体体积分数为 30%,搅拌速度为 400 r/min,料液相 pH 为 5.0,温度为 298 K,离子强度为 0.3,解析相 NaOH 溶液浓度为 0.2 mol/L,迁移时间为 90 min,在膜浸湿时间分别为 20,30,40,50,60,70,80,90 和

100 min 条件下进行 W(VI)迁移条件试验,确定最佳膜浸湿时间。

1.3.2 搅拌速度对 W(VI)迁移率的影响 选择膜浸湿时间为 70 min,料液相 pH 为 4.5,其他条件同 1.3.1,在搅拌速度分别为 100,150,200,250,300,350,400 和 450 r/min 条件下进行 W(VI)迁移条件试验,确定最佳搅拌速度。

1.3.3 载体 N503 体积分数对 W(VI)迁移率的影响 选择搅拌速度为 400 r/min,其他条件同 1.3.2,在膜载体体积分数分别为 15%,20%,25%,30%,35%条件下进行 W(VI)迁移条件试验,确定 N503 最佳体积分数。

1.3.4 料液相 pH 对 W(VI)迁移率的影响 选择膜载体体积分数为 30%,其他条件同 1.3.3,在料液相 pH 分别为 3.0,3.5,4.0,4.5,5.0 条件下进行 W(VI)迁移条件试验,确定最适的料液相 pH。

1.3.5 离子强度对 W(VI)迁移率的影响 选择料液相 pH 为 4.4,其他条件同 1.3.4,在离子强度分别为 0.1,0.2,0.3,0.6,0.9 条件下进行 W(VI)迁移条件试验,确定最佳离子强度。

1.3.6 反应体系温度对 W(VI)迁移率的影响 选择离子强度为 0.6,其他条件同 1.3.5,在反应体系温度分别为 283,288,298,303 和 308 K 条件下进行 W(VI)迁移条件试验,确定最适反应体系温度。

1.3.7 W(VI)起始浓度对迁移率的影响 选择料液相 pH 为 4.5,反应体系温度为 298 K,其他条件同 1.3.6,在料液相 W(VI)起始浓度分别为 1.0×10^{-4} , 2.0×10^{-4} , 4.0×10^{-4} , 8.0×10^{-4} 和 12.0×10^{-4} mol/L 条件下进行 W(VI)迁移条件试验,确定最合适的 W(VI)起始浓度。

1.3.8 迁移时间对 W(VI)迁移率的影响 选择 W(VI)起始浓度为 4.0×10^{-4} mol/L,其他条件同 1.3.7,在迁移时间分别为 20,30,40,50,60,70,80,90 和 100 min 条件下进行 W(VI)迁移条件试验,确定最合适的 W(VI)迁移时间。

1.3.9 W(VI)与 Mo(VI)的分离 选择 Mo(VI)、W(VI)浓度分别为 1.0×10^{-4} 和 4.0×10^{-4} mol/L,膜载体体积分数为 30%,反应体系温度为 303 K,搅拌速度为 400 r/min,解析相 NaOH 溶液浓度为 0.25 mol/L,离子强度为 0.6,控制料液相 pH 为 4.0~4.5,在此条件下对溶液中的 Mo(VI)、W(VI)进行分离试验。

1.4 W(VI)浓度的测定

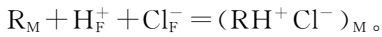
以茜素红 S 为显色剂,用分光光度法在波长

470 nm 下测定溶液中 W(VI) 浓度。迁移率的计算按常规方法进行。

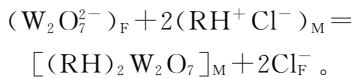
1.5 试验原理

支撑液膜体系遵循反应-扩散机理, 支撑体依靠分子间作用力和毛细管作用, 将含有载体的有机溶剂吸附于微孔内, 利用膜两侧的界面配位化学反应以及膜内发生的促进传输作用, 将欲分离的物质从料液相传输到反萃相。在支撑液膜体系中, W(VI) 的传输可分为以下几个过程。

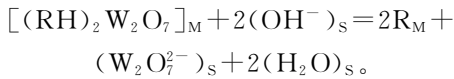
膜相中 N503(以 R 表示) 与料液相中 HCl 发生如下反应:



料液相中 $W_2O_7^{2-}$ 与膜相 $RH^+ Cl^-$ 中 Cl^- 发生交换反应, 使 W(VI) 进入膜相, 即:



生成的络合物从料液相-膜相界面向膜内扩散, 然后通过膜向解析相迁移, 在膜相-解析相界面上发生如下反应:



解离出来的 $W_2O_7^{2-}$ 向解析相扩散, 载体再生, 通过上传质, 料液相中的 W(VI) 在解析相得到富

集, 从而达到迁移分离的目的。

2 结果与分析

2.1 膜浸湿时间的选择

图 1 结果表明, 随着膜浸湿时间的增加, W(VI) 迁移率增大, 当膜浸湿至一定时间后, 金属离子的迁移率基本保持不变。这是因为随着膜浸湿时间的增加, 支撑体吸附载体的量增加, 金属离子的迁移率相应增大, 当膜相中的载体被支撑体完全吸附后, 再增加膜浸湿时间, 金属离子的迁移率不会有明显增加。因此, 选择迁移 W(VI) 的膜浸湿时间为 70 min, 此时, 膜相中的载体被支撑体基本吸附完全。

2.2 搅拌速度的选择

图 2 结果表明, 随着搅拌速度的增加, W(VI) 迁移率随之增大, 当搅拌速度增加到一定值时, 金属离子的迁移率没有明显增加。这是因为随着搅拌速度的增加, 载体配合物在膜相中的传质速度增加, 金属离子的迁移率也相应增大, 当搅拌速度增加到一定值时, 由于膜边界层厚度达到一恒定值, 因此再继续增加搅拌速度, 金属离子的迁移率不会有明显增加。试验还发现, 继续增大搅拌速度, 膜的稳定性降低。因此, 在本试验条件下, 选择迁移 W(VI) 的搅拌速度为 350~400 r/min。

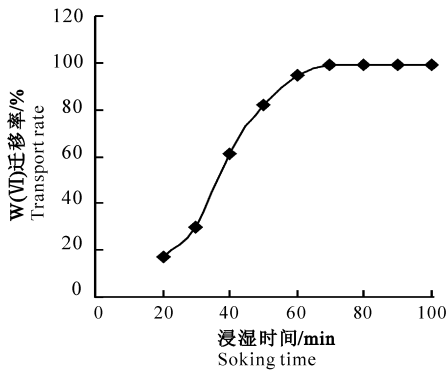


图 1 膜浸湿时间对 W(VI) 迁移率的影响
Fig. 1 Effect of soaking time on transport rate of W(VI)

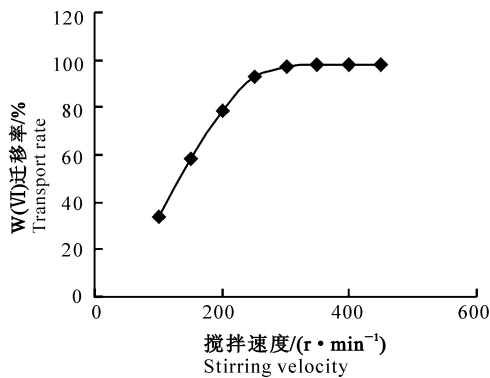


图 2 搅拌速度对 W(VI) 迁移率的影响
Fig. 2 Effect of the stirring velocity on transport rate of W(VI)

2.3 载体 N503 体积分数的选择

图 3 结果表明, 随着载体体积分数的增加, W(VI) 迁移率相应增大, 当载体体积分数增加到 30% 后, 再继续增加载体体积分数, 金属离子的迁移率增加缓慢。这是因为支撑液膜体系中金属离子的迁移过程, 是由化学反应和扩散动力学联合控制的, 是一个动态平衡过程, 载体体积分数较低时, 整个过程由化学反应所控制, 根据化学平衡原理, 增加

反应物体积分数有利于载体配合物的形成, 因此金属离子的迁移率增加较快, 但当体积分数达到一定值时, 界面浓度接近饱和, 扩散过程将起决定作用, 随载体体积分数的增加, 金属离子迁移率的增加逐渐减慢。因此在此支撑液膜体系中, 选择迁移 W(VI) 的适宜载体体积分数为 25%~30%。

2.4 料液相 pH 的选择

图 4 结果表明, 随着料液相 pH 的增加, W(VI)

迁移率增大,当料液相 pH 超过 4.5 时,W(VI)迁移率增加较为缓慢。因此,选择迁移 W(VI)的料液相

pH 为 4.0~4.5 比较合适,此时 W(VI)的迁移率可达 95.6%。

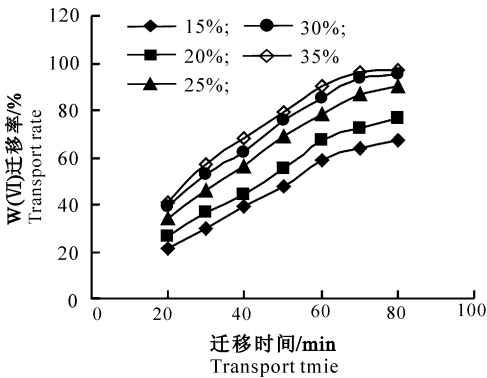


图 3 载体体积分数和迁移时间对 W(VI)迁移率的影响
Fig.3 Effect of carrier concentration and transport time on transport rate of W(VI)

2.5 离子强度的选择

图 5 结果表明,随着离子强度的增加,W(VI)迁移率增大,离子强度由 0.1 增加到 0.3 时,W(VI)迁

图 4 料液相 pH 和迁移时间对 W(VI)迁移率的影响
Fig.4 Effect of pH of feed solution transport rate of W(VI)

移率增加幅度较大;当离子强度由 0.3 增加到 0.9 时,W(VI)迁移率增加较为缓慢,因此选择 W(VI)迁移的离子强度为 0.3~0.6 比较合适。

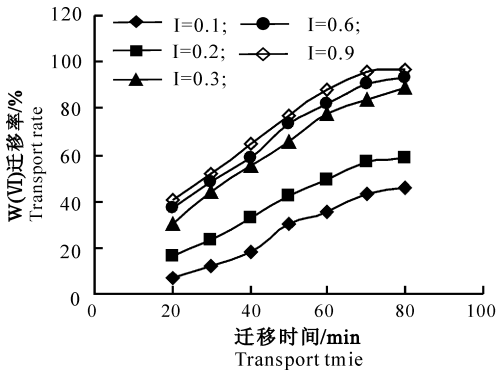


图 5 离子强度和迁移时间对 W(VI)迁移率的影响
Fig.5 Effect of ionic strength of stripping phase and transport time on transport trae of W(VI)

2.6 反应体系温度的选择

从图 6 可以看出,随着反应体系温度的升高,W(VI)迁移率增大,温度从 283 K 升高到 298 K 时,W(VI)迁移率增加较快,温度超过 308 K 后,迁移率增加较为缓慢。试验还发现,当温度超过 313 K 时,W(VI)迁移率有所下降,这可能是由于温度太高使膜的稳定性降低所致。因此,选择 W(VI)迁移的反应体系温度为 288~308 K。

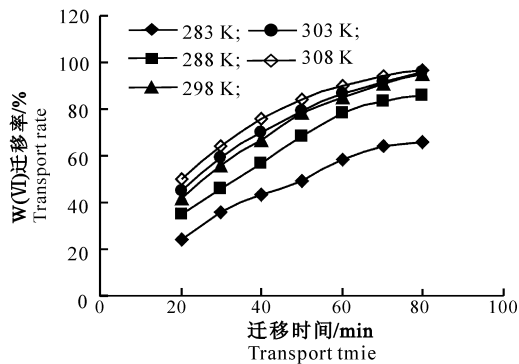


图 6 反应体系温度和迁移时间对 W(VI)迁移率的影响
Fig.6 Effect of temperature and transport time transport rate of W(VI)

金属离子浓度增加到一定程度时,W(VI)迁移率降低较大,需要进行二级处理。因此,在此支撑液膜体系下,迁移 W(VI)的最佳起始浓度为 $1.0 \times 10^{-4} \sim 8.0 \times 10^{-4}$ mol/L,此时 W(VI)的迁移率可达 99.6%。

2.8 迁移时间的选择

图 8 结果表明,随着迁移时间的增加,W(VI)迁移率增大。在迁移初期,随着迁移时间的增加,W(VI)迁移率增加幅度较大;迁移 60 min 后,W(VI)迁移率增加趋于平缓;迁移 90 min 后,W(VI)基本迁移完全。因此,迁移时间以 90 min 为宜。

2.7 W(VI)起始浓度的选择

图 7 结果表明,随着料液相中 W(VI)起始浓度的增加,W(VI)迁移率降低,这是由于当支撑液膜体系中载体体积分数和膜有效面积一定时,能通过膜的物质通量也就基本恒定的缘故。试验中发现,当

2.9 W(VI)与 Mo(VI)的分离

图 9 结果表明,料液相 W(VI)的浓度随着迁移

时间的增加而降低, 90 min 后, W(VI) 迁移率可达 95% 以上, 而 Mo(VI) 迁移较小, 从而可以实现

W(VI) 与 Mo(VI) 的有效分离。

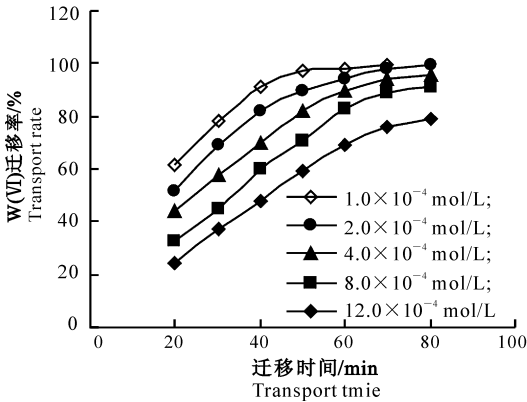


图 7 W(VI) 起始浓度和迁移时间对其迁移率的影响

Fig. 7 Effect of initial concentration in feed solution phase and transport time on transport rate of W(VI)

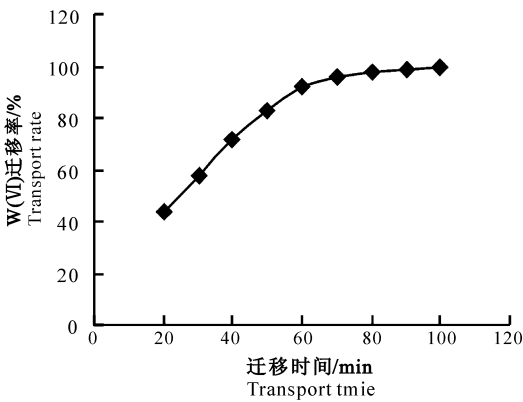


图 8 迁移时间对 W(VI) 迁移率的影响

Fig. 8 Effect of transition time on transport rate of W(VI)

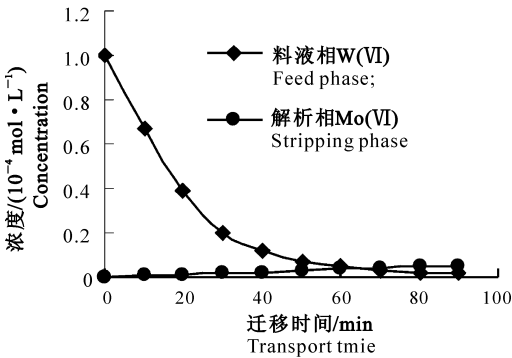


图 9 Mo(VI) 与 W(VI) 的分离

Fig. 9 Separation Mo(VI) and W(VI)

3 结 论

综上所述, 以 N503 为膜载体, 多孔聚偏氟乙烯膜为支撑体的支撑液膜体系, 对 W(VI) 具有显著的迁移和富集作用, 膜浸湿时间、搅拌速度、载体体积分数、料液相 pH、离子强度、反应体系温度、金属离子起始浓度以及迁移时间等均会对金属离子的迁移率产生影响, 随着搅拌速度、载体体积分数、离子强度、反应体系温度的增加以及金属离子起始浓度的降低, 金属离子的迁移率增加。试验结果表明, 该体系 W(VI) 迁移的最佳条件为: 膜浸湿时间为 70 min, 搅拌速度为 350~400 r/min, 载体体积分数为 25%~30%, 料液相 pH 为 4.0~4.5, 离子强度为 0.3~0.6, 反应体系温度 288~308 K, W(VI) 的起始浓度为 $1.0 \times 10^{-4} \sim 8.0 \times 10^{-4}$ mol/L。在上述迁移条件范围内, 迁移 90 min 后, 金属离子基本迁移完全, 迁移率可达 95% 以上。

[参考文献]

[1] 蒋新宇, 施树云, 唐课文. 钨酸钠溶液中的钨钼分离研究 [J]. 稀有金属与硬质合金, 2002, 30(3): 11-13.
Jiang X Y, Shi S Y, Tang K W. Study of W-Mo separation from crude sodium tungstate solution [J]. Rare Metals and Cemented Carbids, 2002, 30(3): 11-13. (in Chinese)

[2] 袁 斌, 邓舜勤. 用离子交换法从钨溶液分离钼 [J]. 湿法冶金, 2003, 22(2): 69-78.
Yuan B, Deng S Q. Remove of Molybdenum from tungsten solution by ion exchange [J]. Hydrometallurgy of China, 2003, 22(2): 69-78. (in Chinese)

[3] 李洪桂, 赵中伟, 霍广生. 相似元素的深度分离 [J]. 中国有色金属学报, 2003, 13(1): 234-240.
Li H G, Zhao Z W, Huo G S. Deep separation of resemble elements [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2003, 13(1): 234-240. (in Chinese)

[4] 张子岩, 简椿林. 溶剂萃取法在钨湿法冶金中的应用 [J]. 湿法冶金, 2006, 25(1): 1-9.
Zhang Z Y, Jian C L. Application of solvent extraction in tungsten hydrometallurgy [J]. Hydrometallurgy of China, 2006, 25(1): 1-9. (in Chinese)

[5] 李明玉, 燕启社, 唐启红, 等. 乳状液膜法提取分离水中苯胺 [J]. 化工学报, 2003, 54(6): 836-840.
Li M Y, Yan Q S, Tang Q H, et al. Extraction of aniline from aqueous solutions using emulsion liquid membranes [J]. Journal of Chemical Industry and Engineering, 2003, 54(6): 836-840. (in Chinese)

[6] 余晓皎, 姚秉华, 周孝德. 乳化液膜法处理含 Cr(III) 废水 [J]. 化工学报, 2004, 55(10): 1736-1739.
Yu X J, Yao B H, Zhou X D. Treatment of Cr(III) waste-water with emulsion liquid membrane [J]. Journal of Chemical Industry and Engineering, 2004, 55(10): 1736-1739. (in Chinese)

[7] Alguacil F J, Alonso M. Separation of zinc(II) from cobalt(II) solutions using supported liquid membrane with DP-8R (di(2-

- ethylhexyl) phosphoric acid) as a carrier [J]. Separation and Purification Technology, 2005, 41: 179-184.
- [8] Valenzuela F, Fonseca C, Basualto C, et al. Removal of copper ions from a waste mine water by a liquid emulsion membrane method [J]. Minerals Engineering, 2005, 18: 34-40.
- [9] 刘有智, 章德玉, 焦伟洲. 乳状液膜法脱酚的进一步研究 [J]. 膜科学与技术, 2006, 26(5): 66-71.
- Liu Y Z, Zhang D Y, Jiao W Z. Further development of phenol removal by emulsion liquid membrane [J]. Membrane Science and Technology, 2006, 26(5): 66-71. (in Chinese)
- [10] 李绍秀, 王向德, 张秀娟. 乳状液膜法分离钨钼的研究-弱碱性体系 [J]. 膜科学与技术, 1996, 16(2): 8-14.
- Li S X, Wang X D, Zhang X J. Separation of tungsten and molybdenum by emulsion liquid membrane weak basic separation system [J]. Membrane Science and Technology, 1996, 16(2): 8-14. (in Chinese)
- [11] 李首代, 李 佳, 王 颖, 等. 钨酸盐乳化液膜提取钨的研究 [J]. 天津化工, 2005, 19(1): 36-37.
- Li S D, Li J, Wang Y, et al. Research on distill tungsten in emulsification membrane of tungsten acid [J]. Tianjin Chemical Industry, 2005, 19(1): 36-37. (in Chinese)
- [12] 吕文建, 关 霞, 李全民, 等. 以三正辛胺为载体的微乳液萃取分离钨(VI)的研究 [J]. 冶金分析, 2006, 26(2): 17-20.
- Lu W J, Guan X, Li Q M, et al. Study on the separation of tungsten through microemulsion extraction with tri-n-octylamine as mobile carrier [J]. Metallurgical Analysis, 2006, 26(2): 17-20. (in Chinese)

(上接第 196 页)

- [4] 盖钧镒, 章元明, 王建康. 植物数量性状遗传体系 [M]. 北京: 科学出版社, 2003: 63-142, 153-156.
- Gai J Y, Zhang Y M, Wang J K. Genetic system of quantitative traits in plants [M]. Beijing: Science Press, 2003: 63-142, 153-156. (in Chinese)
- [5] 王建康, 盖钧镒. 混合分布理论及应用 [J]. 生物数学学报, 1995, 10(3): 87-92.
- Wang J K, Gai J Y. Mixture distribution and its application [J]. Journal of Biomathematics, 1995, 10(3): 87-92. (in Chinese)
- [6] 王建康, 盖钧镒. 主基因-多基因混合遗传分析中的 EM 算法 [J]. 生物数学学报, 1997, 12(5): 540-548.
- Wang J K, Gai J Y. EM algorithm in the analysis of major gene and polygene mixed inheritance [J]. Journal of Biomathematics, 1997, 12(5): 540-548. (in Chinese)
- [7] 王建康, 盖钧镒. 利用杂种 F_2 世代鉴定数量性状主基因-多基因混合遗传模型并估计其遗传效应 [J]. 遗传学报, 1997, 24(5): 432-440.
- Wang J K, Gai J Y. Identification of major gene and polygene mixed inheritance model and estimation of genetic parameters of a quantitative trait from F_2 progeny [J]. Acta Genetica Sinica, 1997, 24(5): 432-440. (in Chinese)
- [8] 孙大飞, 陈志国, 刘文举. 基于 EM 算法的极大似然参数估计探讨 [J]. 河南大学学报: 自然科学版, 2002, 32(4): 35-41.
- Sun D F, Chen Z G, Liu W J. Discussion of maximum likelihood parameter estimation based on EM algorithm [J]. Journal of Henan University: Natural Science Edition, 2002, 32(4): 35-41. (in Chinese)
- [9] 谢勤岚. 基于 EM 算法的混合模型的参数估计 [J]. 计算机与数字工程, 2006, 34(12): 42-44.
- Xie Q L. Parameter estimation of mixture model based on EM algorithm [J]. Computer and Digital Engineering, 2006, 34(12): 42-44. (in Chinese)
- [10] 张士峰. 混合正态分布参数极大似然估计的 EM 算法 [J]. 飞行器测控学报, 2004, 23(4): 47-52.
- Zhang S F. EM algorithm and its application in parameter estimation for gaussian mixture [J]. Journal of Spacecraft TT & C Technology, 2004, 23(4): 47-52. (in Chinese)
- [11] 秦万广, 杨 帆. 极限误差计算方法的研究 [J]. 松辽学刊: 自然科学版, 2001, 11(4): 63-64.
- Qin W G, Yang F. Study on the calculation method of limit error [J]. Songliao Journal: Natural Science Edition, 2001, 11(4): 63-64. (in Chinese)
- [12] 袁志发, 周静宇. 试验设计与分析 [M]. 北京: 高等教育出版社, 2000: 72-117.
- Yuan Z F, Zhou J Y. Design and analysis of experiments [M]. Beijing: China Higher Education Press, 2000: 72-117. (in Chinese)
- [13] 袁志发, 周静宇. 多元统计分析 [M]. 北京: 科学出版社, 2002: 46-74.
- Yuan Z F, Zhou J Y. Multivariate statistical analysis [M]. Beijing: Science Press, 2002: 46-74. (in Chinese)
- [14] 顾万春. 统计遗传学 [M]. 北京: 科学出版社, 2004: 340-341.
- Gu W C. Statistical genetics [M]. Beijing: Science Press, 2004: 340-341. (in Chinese)